



ADELSIMARA CEBALLOS GUERTA

**CO-PIRÓLISE E AVALIAÇÃO TERMOQUÍMICA DE MISTURAS COM SERRAGEM
E COQUE VERDE DE PETRÓLEO VERIFICANDO A EFICIÊNCIA ENERGÉTICA**

Sorocaba

2023

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

*ciências
ambientais*



unesp
Sorocaba

ADELSIMARA CEBALLOS GUERTA

**CO-PIRÓLISE E AVALIAÇÃO TERMOQUÍMICA DE MISTURAS COM SERRAGEM
E COQUE VERDE DE PETRÓLEO VERIFICANDO A EFICIÊNCIA ENERGÉTICA**

Tese de doutorado apresentada como requisito para a obtenção do título de Doutor em Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” na Área de Tratamento de efluentes, preservação e recuperação ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Cardoso de Moraes

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em
Sorocaba *ciências ambientais*
2023

G935c Guerta, Adelsimara Ceballos
Co-pirólise e avaliação termoquímica de misturas
com serragem e coque verde de petróleo verificando
a eficiência energética / Adelsimara Ceballos Guerta.
-- Sorocaba, 2023
180 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista
(Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba
Orientador: Leandro Cardoso de Moraes

1. Combustão. 2. Combustíveis. 3. Energia. I.
Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp.
Biblioteca do Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba. Dados
fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: CO-PIRÓLISE E AVALIAÇÃO TERMOQUÍMICA DE MISTURAS COM SERRAGEM E COQUE VERDE DE PETRÓLEO VERIFICANDO A EFICIÊNCIA ENERGÉTICA

AUTORA: ADELSIMARA CEBALLOS GUERTA

ORIENTADOR: LEANDRO CARDOSO DE MORAIS

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em Ciências Ambientais, área: Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental pela Comissão Examinadora:



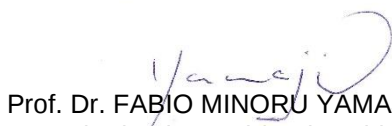
Prof. Dr. LEANDRO CARDOSO DE MORAIS (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia Ambiental / Unesp Instituto de Ciencia e Tecnologia Campus de Sorocaba



Profª. Drª. VALQUIRIA DE CAMPOS (Participação Virtual)
Departamento Engenharia Ambiental / Instituto de Ciencia e Tecnologia Campus de Sorocaba Unesp



Prof. Dr. ANDRÉ HENRIQUE ROSA (Participação Virtual)
Departamento Engenharia Ambiental / Instituto de Ciencia e Tecnologia - Unesp/Campus de Sorocaba



Prof. Dr. FABIO MINORU YAMAJI (Participação Virtual)
Engenharia Florestal / Universidade Federal de São Carlos



Profª. Drª. DANIELE FRASCARELI (Participação Virtual)
Faculdade Anhaguera - Jaú
Sorocaba, 16 de novembro de 2023.

Dedico este trabalho de doutorado ao meu marido Marcelo Renato, a minha filha Maria Angelina e a minha irmã Sonia (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Muito obrigada Deus por permitir que essa oportunidade de pesquisa surgisse em minha vida. E agradeço à UNESP Campus Sorocaba.

Agradeço ao Prof. Dr. Leandro Cardoso de Moraes, por ter me acolhido em seu laboratório de pesquisa e pela excelente orientação. Muito obrigada pela confiança, pela paciência, pelo apoio e por todos os ensinamentos. Você é um profissional incrível e uma pessoa maravilhosa!

Agradeço ao meu grande amigo Christiano que desde antes do início da minha jornada esteve ao meu lado sempre pronto a me auxiliar. Nem tenho palavras para agradecer por tudo que você fez por mim. Sempre muito educado e gentil. Com certeza o meu trabalho de pesquisa não seria possível sem os seus ensinamentos. Você é uma pessoa espetacular!

Agradeço ao Prof. Darllan Collins por ter indicado o Prof. Leandro para ser meu orientador. Você é a pessoa mais gentil que conheço. Você é uma pessoa muito especial!

Agradeço ao meu marido Marcelo por todo o apoio e paciência. Você foi fundamental para que este trabalho de pesquisa fosse realizado. Sempre me apoiando para que eu conseguisse ir para Sorocaba e em casa cuidando de tudo para que eu pudesse desenvolver meus estudos. Você é uma pessoa espetacular e muito especial, meu melhor amigo e amor da minha vida!

Agradeço a minha filha Maria Angelina, sempre me valorizando e me incentivando. Você é uma pessoa rara, é um exemplo de ser humano! Você é a luz da minha vida, um anjo que Deus colocou em meu caminho!

Agradeço a minha irmã Sonia que sempre foi mais que uma irmã, que uma amiga e que uma mãe. Você sempre foi a pessoa que mais me incentivou e ajudou a crescer em todos os campos da minha vida. Independente se estamos afastadas momentaneamente sinto sua presença e seu amor.

Agradeço ao meu aluno e amigo José Roberto por ter fornecido o coque verde de petróleo para que esta pesquisa fosse realizada. Agradeço por todo o apoio, respeito e amizade.

Agradeço a SR Madeiras por ter cedido a serragem para o desenvolvimento do trabalho de pesquisa.

Agradeço a Suzan por toda a ajuda no laboratório de Águas e Solos. Pelo apoio, confiança e pelo carinho. Você é uma pessoa maravilhosa! Sem sua ajuda este trabalho de pesquisa não seria possível.

Agradeço ao meu grande amigo Rafael que sempre estava pronto a me apoiar. Uma pessoa incrível e companheira. Muito obrigada pela ajuda no laboratório, pelo Origin, pelas ótimas conversas. Você se tornou um amigo para a vida toda.

Agradeço ao meu amigo João que desde a época das matérias que cursamos juntos foi sempre um parceiro! Muito obrigada por toda a ajuda!

Agradeço ao Carlos da secretaria por todo o apoio. Muito obrigada por tudo!

Agradeço ao Prof. André pela confiança, pelo apoio e por permitir que eu utilizasse os equipamentos do laboratório de Química para eu realizar meus experimentos. Muito obrigada!

Agradeço ao Prof. Fábio Yamaji por abrir as portas de seus laboratórios na UFSCAR e permitir que eu desenvolvesse grande parte deste trabalho de pesquisa. Muito obrigada por todo apoio, confiança e ensinamentos.

Agradeço a Cássia por todo apoio e ajuda! Você é uma pessoa muito especial!

Agradeço aos amigos da UFSCAR-Sorocaba que me apoiaram nos equipamentos e me incentivaram a prosseguir nesta jornada de pesquisa. Muito obrigada João Tomereli, Maria Cecília, Bianca e Vitor! Vocês são incríveis!

*"Se cada um de nós consertar de dentro o
que está desajustado, tudo por fora estará certo".*

André Luiz

GUERTA, A.C. **Co-pirólise e avaliação termoquímica de misturas com resíduos da indústria madeireira e coque verde de petróleo verificando a eficiência energética**. 2023. 180 f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais) – Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2023.

RESUMO

O progresso industrial, tecnológico e econômico exige que seja revista a matriz energética de forma local e global visando o suprimento de energia mitigando os riscos ambientais. Para tanto utilizou-se o processo de co-pirólise, com diferentes correlações mássicas de misturas das matérias-primas, provenientes de resíduos do setor madeireiro e da indústria do petróleo. O objetivo deste trabalho foram caracterizações químicas e tratamentos térmicos comparativos, para as substâncias resultantes, de poder calorífico, teor de carbono fixo, porcentagem de voláteis e cinzas, teor de enxofre, análise elementar bem como análise térmica e cinética com o propósito de avaliar o efeito sinérgico entre os compostos utilizados. O coque verde de petróleo apresentou valores superiores de PCS ($35,73 \text{ MJ kg}^{-1}$) e de teor de CF (88,15%) em comparação a serragem ($\text{PCI}=19,29 \text{ MJ kg}^{-1}$ e $\text{CF}=19,88\%$). Para as misturas co-pirolisadas obteve-se maiores valores de PCS nas condições reacionais efetuadas à 350°C ($\text{PCS}_{25\text{SE}:75\text{CVP}}=30,10 \text{ MJ kg}^{-1}$, $\text{PCS}_{50\text{SE}:50\text{CVP}}=28,82 \text{ MJ kg}^{-1}$ e $\text{PCS}_{75\text{SE}:25\text{CVP}}=26,81 \text{ MJ kg}^{-1}$). Através da técnica EDX, os principais elementos químicos identificados em todos os compostos analisados foram carbono, alumínio, silício e enxofre. Pela análise de MEV observou-se que o CVP apresentou uma estrutura em camadas com arranjo irregular e textura densa em função de ser originado da fração pesada de petróleo. Como o CVP apresenta grande estabilidade térmica não se observou modificações na microestrutura do composto *in natura* e após os processos de pirólise. Enquanto para a SE, observou-se que as superfícies morfológicas modificaram após os processos de pirólise. Em relação aos estudos cinéticos observou-se que as amostras estudadas sofreram decomposição térmica em várias etapas e que os valores da energia de ativação sofreram redução após o processo de pirólise. A mistura que apresentou efeito sinérgico promissor, semelhança nos resultados obtidos através dos modelos (KAS, Friedman e OFW) e menor valor na energia de ativação foi a 25SE:75CVP co-pirolisada à 450°C (valores médios de E_a em kJ mol^{-1} : KAS=56,6; Friedman=58,0 e OFW=72,7).

Palavras-chave: co-pirólise; coque verde de petróleo; resíduos de madeira; bioenergia.

ABSTRACT

Industrial, technological and economic progress requires that the energy matrix be reviewed locally and globally in order to supply energy while mitigating environmental risks. For this purpose, the co-pyrolysis process was used, with different mass correlations of mixtures of the raw materials, from residues from the wood sector and the oil industry. The objective of this work was chemical characterizations and comparative heat treatments, for the resulting substances, of calorific value, fixed carbon content, percentage of volatiles and ash, sulfur content, elemental analysis as well as thermal and kinetic analysis in order to evaluate the synergistic effect between the compounds used. Green petroleum coke showed higher values of PCS (35.73 MJ kg^{-1}) and CF content (88.15%) compared to sawdust ($\text{PCI}=19.29 \text{ MJ kg}^{-1}$ and $\text{CF}=19.88\%$). For the co-pyrolysed mixtures, higher PCS values were obtained under the reaction conditions performed at 350°C ($\text{PCS}_{25\text{SE}:75\text{CVP}}=30.10 \text{ MJ kg}^{-1}$, $\text{PCS}_{50\text{SE}:50\text{CVP}}=28.82 \text{ MJ kg}^{-1}$ and $\text{PCS}_{75\text{SE}:25\text{CVP}}=26.81 \text{ MJ kg}^{-1}$). Through the EDX technique, the main chemical elements identified in all compounds analyzed were carbon, aluminum, silicon and sulfur. The SEM analysis showed that the CVP presented a layered structure with irregular arrangement and dense texture due to being originated from the heavy fraction of oil. As CVP has great thermal stability, no changes were observed in the microstructure of the compound in natura and after the pyrolysis processes. While for SE, it was observed that the morphological surfaces changed after the pyrolysis processes. Regarding the kinetic studies, it was observed that the samples studied underwent thermal decomposition in several steps and that the activation energy values were reduced after the pyrolysis process. The mixture that showed a promising synergistic effect, similarity in the results obtained through the models (KAS, Friedman and OFW) and lower value in the activation energy was 25SE:75CVP co-pyrolyzed at 450°C (mean values of E_a in kJ mol^{-1} : KAS= 56.6; Friedman=58.0 and OFW=72.7).

Keywords: co-pyrolysis; green petroleum coke; wood waste; bioenergy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fluxo de obtenção do Coque Verde de Petróleo no procedimento de refino.....	28
Figura 2 - Coque Verde de Petróleo.....	29
Figura 3 - Fluxograma de produção e aplicação do coque verde de petróleo.....	33
Figura 4 - Diagrama esquemático dos processos de conversão.....	37
Figura 5 - Pinheiro–do-Paraná (Araucária Angustifolia).....	39
Figura 6 - Árvore Cedrinho.....	40
Figura 7 - Árvore Cambará.....	41
Figura 8 - Árvore de Garapeira.....	42
Figura 9 - Plantação de Eucalíptos.....	43
Figura 10 - Espectros de FTIR para (a) CVP in natura, (b) CVP-350°C, (c) CVP-400°C e (d) CVP-450°C.....	71
Figura 11 - Espectros de FTIR para (a) SE in natura, (b) SE-350°C, (c) SE-400°C e (d) SE-450°C.....	73
Figura 12 - Espectros de FTIR das misturas resultantes da co-pirólise: 25%SE:75%CVP (a) 350°C, (b) 400°C, (c) 450°C; 50%SE:50%CVP (d) 350°C, (e) 400°C, (f) 450°C e 75%SE:25%CVP (g) 350°C, (h) 400°C, (i) 450°C.....	76
Figura 13 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para: (a) o coque verde de petróleo in natura (CVP); (b) a serragem in natura (SE).....	78
Figura 14 - Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDX) para (a) CVP <i>in natura</i> e (b) SE <i>in natura</i>	79
Figura 15 - Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDX) para (a) cinzas de CVP e (b) cinzas de SE.....	80
Figura 16 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a mistura: 25SE:75CVP (a) 350°C, (b) 400°C e (c) 450°C.....	82
Figura 17 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a mistura: 50SE:50CVP (a) 350°C, (b) 400°C e (c) 450°C.....	83
Figura 18 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a mistura: 75SE:25CVP (a) 350°C, (b) 400°C e (c) 450°C.....	84
Figura 19 - Figura 19 - Curvas TG e DTG de: (a) CVP e (b) SE em atmosfera oxidante nas razões de aquecimento 10°C/min, 15°C/min e 20°C/min.....	88

Figura 20 - Curvas TG/DTG de CVP pirolisado: (a) 350°C; (b) 400°C e (c) 450°C em atmosfera oxidante e razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min.....	91
Figura 21 - Curvas TG e DTG de SE pirolisada: (a) 350°C, (b) 400°C e (c) 450°C em atmosfera oxidante e razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min.....	93
Figura 22 - Comportamento térmico de degradação da mistura de SE e CVP na proporção mássica 25%SE:75%CVP após o processo de pirólise à: (a) 350°C, (b) 400°C e (c) 450°C, em atmosfera de oxigênio (ar) e razões de aquecimento de 10°C/min, 15°C/min e 20°C/min.....	96
Figura 23 - Comportamento térmico de degradação da mistura de SE e CVP na proporção mássica 50%SE:50%CVP após o processo de pirólise à: (a) 350°C, (b) 400°C e (c) 450°C em atmosfera de ar e razões de aquecimento de 10°C/min, 15°C/min e 20°C/min.....	98
Figura 24 - Comportamento térmico de degradação da mistura de SE e CVP na proporção mássica 75%SE:25%CVP após o processo de pirólise à: (a) 350°C, (b) 400°C e (c) 450°C em atmosfera de oxigênio (ar) e razões de aquecimento de 10°C/min, 15°C/min e 20°C/min.....	100
Figura 25 - Comportamento térmico do CVP in natura em diferentes razões de aquecimento e atmosfera oxidante.....	103
Figura 26 - Energia de Ativação calculada considerando os modelos cinéticos de KAS, OFW e Friedman em razões de aquecimento de 10; 15; 10 e 20°C/min, em atmosfera oxidante para: (a) 25SE:75CVP-350, (b) 25SE:75CVP-400 e (c) 25SE:75CVP-450.....	109
Figura 27 - Energia de Ativação calculada considerando os modelos cinéticos de KAS, OFW e Friedman em razões de aquecimento de 10; 15; 10 e 20°C/min, em atmosfera oxidante para: (a) 50SE:50CVP-350, (b) 50SE:50CVP-400 e (c) 50SE:50CVP-450.....	110
Figura 28 - Energia de Ativação calculada considerando os modelos cinéticos de KAS, OFW e Friedman em razões de aquecimento de 10; 15; 10 e 20°C/min, em atmosfera oxidante para: (a) 75SE:25CVP-350, (b) 75SE:25CVP-400 e (c) 75SE:25CVP-450.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação em relação ao teor de enxofre.	30
Tabela 2 - Propriedades do CVP Petrobrás.	31
Tabela 3 - Poder calorífico superior de alguns materiais carbonosos.	31
Tabela 4 - Classificação do Processo de Pirólise.....	47
Tabela 5 - Teor de umidade (TU), materiais voláteis (MV), cinzas (CZ) e carbono fixo (CF) do coque verde de petróleo de baixo teor de enxofre, da serragem e das misturas.	63
Tabela 6 - PCS e PCI para as matérias-primas secas antes e depois do processo de pirólise nas temperaturas de 350, 400 e 450°C.	66
Tabela 7 - PCS para as misturas in natura e para os produtos resultantes da co-pirólise nas proporções mássicas 25SE:75CVP; 50SE:50CVP e 25SE:75CVP nas temperaturas de 350, 400 e 450°C.	67
Tabela 8 - Teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre para o coque verde de petróleo (CVP) e serragem (SE) <i>in natura</i>	69
Tabela 9 - Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDX) para o CVP e SE após à pirólise nas temperaturas de 350°C, 400°C e 450°C.....	81
Tabela 10 - Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDX) para para as misturas (em % mássica): 25SE:75CVP, 50SE:50CVP e 75SE:25CVP após processo de co-pirólise nas temperaturas 350°C, 400°C e 450°C.	85
Tabela 11 - Valores médios de energia de ativação e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min em atmosfera oxidante.	104
Tabela 12 – Valores médios dos Parâmetros Termodinâmicos das amostras analisadas considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min em atmosfera oxidante.....	114

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Fator pré-exponencial
ATE	Alto Teor de Enxofre
BTE	Baixo Teor de Enxofre
CF	Carbono Fixo
CHN	Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
CVP	Coque Verde de Petróleo
DTG	Análise Termogravimétrica Derivada
E _a	Energia de ativação
E _c	Energia consumida
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X
Ev	Energia de evaporação da água
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
K	Kelvin
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MTE	Médio Teor de Enxofre
MV	Materiais Voláteis
OFW	Ozawa-Flynn-Wall
PCI	Pode Calorífico Inferior
PCS	Pode Calorífico Superior
R	Constante Universal dos Gases
T	Temperatura Absoluta
SE	Serragem
TGA	Análise Termogravimétrica
TC	Teor de Cinzas
T _p	Temperatura do pico
U	Umidade
UV-vis	Espectroscopia no Ultravioleta Visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1 ENERGIA E SUSTENTABILIDADE	22
2.1.1 <i>Classificação das Fontes Energéticas.....</i>	23
2.1.2 <i>Matriz Energética Brasileira.....</i>	23
2.2 COMBUSTÍVEIS.....	24
2.2.1 <i>Combustíveis Sólidos.....</i>	26
2.3 COQUE VERDE DE PETRÓLEO	27
2.4 BIOMASSA	35
2.5 INDÚSTRIA MADEIREIRA	38
2.5.1 <i>Tipos de madeiras.....</i>	39
2.5.1.1 Pinheiro	39
2.5.1.2 Cedrinho.....	40
2.5.1.3 Carambá.....	41
2.5.1.4 Garapeira	42
2.5.1.5 Eucalipto	43
2.5.2 <i>Classificação dos resíduos do processamento da madeira.....</i>	44
2.6 PIRÓLISE	44
2.6.1 <i>Co-pirólise</i>	48
3 OBJETIVOS.....	50
3.1 OBJETIVO GERAL	50
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	50
4 MATERIAL E MÉTODOS	52
4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS – COQUE VERDE DE PETRÓLEO E SERRAGEM	52
4.1.1 <i>Secagem e moagem das amostras.....</i>	52
4.1.2 <i>Determinação de granulometria</i>	53
4.1.3 <i>Determinação de Umidade Total das Amostras</i>	53
4.1.4 <i>Preparo das misturas dos resíduos (CVP e serragem)</i>	53
4.2 PIRÓLISE E CO-PIRÓLISE	54
4.3 ANÁLISE IMEDIATA.....	54

4.3.1 Determinação do Teor de Cinzas.....	55
4.3.2 Determinação de Material Volátil.....	55
4.3.3 Determinação de Carbono Fixo.....	56
4.4 DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS) E PODER CALORÍFICO INFERIOR (PCI)	56
4.5 DETERMINAÇÃO TEOR DE ENXOFRE E ANÁLISE ELEMENTAR (CHN)	57
4.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	58
4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA POR RAIOS-X (EDX).....	58
4.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA	59
4.9 ESTUDOS CINÉTICOS E PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	59
4.9.1 Ozawa-Flynn-Wall (OFW)	60
4.9.2 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	60
4.9.3 Friedman	61
4.9.4 Parâmetros Termodinâmicos	62
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
5.1 ANÁLISE IMEDIATA.....	63
5.2 PODER CALORÍFICO	65
5.3 DETERMINAÇÃO TEOR DE ENXOFRE E ANÁLISE ELEMENTAR (CHN)	69
5.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	70
5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA POR RAIOS-X (EDX).....	77
5.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	87
5.6.1 Análise Térmica.....	87
5.7 ESTUDOS CINÉTICOS E PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	102
5.7.1 Estudos Cinéticos.....	102
5.7.2 Energia de Ativação	103
5.7.3 Parâmetros Termodinâmicos	113
6 CONCLUSÕES	118
REFERÊNCIAS.....	120
APÊNDICE A - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para cinzas de: (a) coque verde de petróleo (CVP); (b) serragem (SE).	144

APÊNDICE B - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após processo de pirólise para CVP (a) 350°C, (b) 400°C, (c) 450°C.....	145
APÊNDICE C - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após processo de pirólise para SE (a) 350°C, (b) 400°C, (c) 450°C.....	146
APÊNDICE D - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para CVP <i>in natura</i>	147
APÊNDICE E - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para SE <i>in natura</i>	148
APÊNDICE F - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para CVP pirolisado à 350°C.....	149
APÊNDICE G - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para CVP pirolisado à 400°C.....	150
APÊNDICE H - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para CVP pirolisado à 450°C.....	151
APÊNDICE I - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para SE pirolisada à 350°C.	152
APÊNDICE J - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para SE pirolisada à 400°C.	153
APÊNDICE K - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para SE pirolisada à 450°C.	154
APÊNDICE L - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para 25SE75CVP pirolisada à 350°C.	155
APÊNDICE M - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para 25SE75CVP pirolisada à 400°C.	156

APÊNDICE N - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para 25SE75CVP pirolisada à 450°C.	157
APÊNDICE O - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para 50SE50CVP pirolisada à 350°C.	158
APÊNDICE P - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para 50SE50CVP pirolisada à 400°C.	159
APÊNDICE Q - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para 50SE50CVP pirolisada à 450°C.	160
APÊNDICE R - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para 75SE25CVP pirolisada à 350°C.	161
APÊNDICE S - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para 75SE25CVP pirolisada à 400°C.	162
APÊNDICE T - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para 75SE25CVP pirolisada à 450°C.	163
APÊNDICE U - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante do CVP in natura.	164
APÊNDICE V - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante da SE in natura.	165
APÊNDICE W - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante do CVP-350°C.	166
APÊNDICE X - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante do CVP-400°C.	167
APÊNDICE Y - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante do CVP-450°C.	168
APÊNDICE Z - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante da SE-350°C.	169

APÊNDICE AA - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante da SE-400°C.....	170
APÊNDICE AB - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante da SE- 450°C.....	171
APÊNDICE AC - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante da 25SE75CVP- 350°C.	172
APÊNDICE AD - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante da 25SE75CVP- 400°C	173
APÊNDICE AE - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante da 25SE75CVP- 450°C.	174
APÊNDICE AF - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante da 50SE50CVP-350°C.	175
APÊNDICE AG - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante da 50SE50CV-400°C.....	176
APÊNDICE AH - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante da 50SE50CVP-450°C.	177
APÊNDICE AI - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante da 75SE25CVP-350°C.	178
APÊNDICE AJ - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante da 75SE25CVP-400°C.	179
APÊNDICE AK - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante da 75SE25CVP-450°C.....	180

1 INTRODUÇÃO

Um dos grandes estímulos desafiantes da indústria e sociedade contemporânea é fazer com que suas atribuições sejam voltadas ao cuidado ambiental, observando-se que aprimoramento sustentável significa perfazer as necessidades do momento atual sem comprometer o suprimento necessário posterior para as comunidades futuras (BRUNDTLAND, 1987).

Relata-se na Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável no qual há a participação do Brasil e de mais 192 países, os quais procuram proporcionar políticas públicas com procedimentos sustentáveis objetivando reduzir os danos ambientais promovendo a qualidade de vida dos organismos vivos (CNM, 2017, ALVES *et al.*, 2022).

Relaciona-se o aumento da população mundial com a expansão da utilização de combustíveis fósseis afetando inclusive as condições climáticas do globo terrestre. Atualmente, em torno de 85 % do fornecimento de energia é de origem fóssil. Assim sendo, mostra-se necessário o surgimento de propostas de opções de combustíveis que forneçam energia de forma sustentável (PINTO *et al.*, 2022; BAMBORIYAL *et al.*, 2022). Deste modo, o emprego de resíduos e refugos das atividades industriais diversificados bem como a reciclagem de resíduos urbanos tem sido amplamente estudada objetivando minimizar os impactos ambientais. Uma possível alternativa é a produção de biocombustíveis através da técnica da co-pirólise, uma conversão bastante eficiente, utilizando-se misturas desses resíduos. Uma categoria destes resíduos que vem ganhando destaque na atualidade é a biomassa lignocelulósica (ABNISA e DAUD, 2014; PEREIRA, 2018; LIU *et al.*, 2022; INAYAT *et al.*, 2022).

A poluição do meio ambiente seja pelo ar atmosférico, água (rios e mares) e pelo solo aumenta de forma desmedida no globo terrestre, resultando em implicações desfavoráveis a citar o aquecimento global, liberação de substâncias gasosas que ocasionam o efeito estufa (principalmente o gás carbônico e o metano), desmatamento de extensas áreas das florestas, geração de resíduos sólidos urbanos, drásticas mudanças climáticas, etc (COELHO JUNIOR *et al.*, 2020; VO *et al.*, 2022).

A obtenção de energia originadas de resíduos do refino do petróleo foi iniciado em 1934, de forma que antes desse ano, os subprodutos eram simplesmente descartados no meio ambiente. Dentre esses resíduos, destaca-se o coque verde de

petróleo (CVP) por apresentar alto teor de carbono, elevado poder calorífico e reduzidos teores de cinzas e enxofre (UNIMETAL, 2019).

Hodiernamente, a nível mundial, produz-se uma quantidade expressiva de coque verde de petróleo, nas refinarias, em função da quantidade de material fóssil que está sendo processado (YU *et al.*, 2021; SINGH *et al.*, 2022). Relata-se que a produção mundial anual está por volta de 150 milhões de toneladas métricas e que este volume poderá aumentar em função da demanda de refino de petróleo (MANASRAH *et al.*, 2018; SATHIY *et al.*, 2021; RASOOL *et al.*, 2023).

Cabe ressaltar que tal quantidade do resíduo obtido torna-se uma problemática em relação a sua disposição para estocagem (grandes espaços físicos para os depósitos de CVP ocupando substancial quantidade de recursos terrestres) e estima-se um crescimento de 4 milhões de toneladas ao ano de coque verde de petróleo (YU *et al.*, 2021; SINGH *et al.*, 2022; RASOOL *et al.*, 2023).

Visto que o coque verde de petróleo está sendo gerado em grandes quantidades, a nível mundial, e apresenta um elevado teor de carbono mostrando-se um combustível valioso, sendo assim, estão ocorrendo promissores estudos termoquímicos para a utilização deste resíduo do petróleo (VERMA *et al.*, 2020; SINGH *et al.*, 2022).

No Brasil, através da Petrobrás, obtém-se, principalmente, o CVP com baixo teor de enxofre. O CVP-BTE (coque verde do petróleo – baixo teor de enxofre) nacional apresenta a excelente característica de alta composição de carbono fixo e ainda não ser explosivo por apresentar estabilidade química. Complementado, pode-se dizer, que o CVP possui outras peculiaridades como não ser reativo, possuir alto ponto de ignição, não apresentar solubilidade em água e por ser composto por reduzidos teores de cinzas e voláteis (PETROBRAS, 2019). A nível global, com olhar ambiental, utiliza-se o processo de calcinação para reduzir o teor de enxofre do coque verde que é constituído de alta concentração de enxofre na sua composição química. Via de regra a calcinação consiste na adição de calcário ao combustível onde ocorrerá a fixação do enxofre que poderá ser retirado na forma de CaSO_4 reduzindo desta forma a emissão de gases SO_x (SATHIYA *et al.*, 2021).

Discorrendo agora sobre a indústria madeireira, sabe-se que o mercado nacional e internacional é composto de um vasto número de estabelecimentos que utilizam a madeira como insumos. A principal consequência deste nicho de mercado é a formação de uma quantidade substancial de resíduos como as maravalhas, as

serragens, aparas, pó de serra, etc. que são originados do beneficiamento da madeira (GONÇALVES *et al.*, 2009; PEREIRA JÚNIOR, 2001). O aproveitamento de seus resíduos, classificados como biomassa, é positivo ao meio ambiente porque podem ser: reduzidos, reciclados, reutilizados e aproveitados para a produção energia (COSTA; DUARTE, 2011). Apesar de tantas vantagens, cabe salientar, que os combustíveis originados da biomassa apresentam, via de regra, um poder calorífico mais baixo em comparação aos combustíveis mais comumente utilizados. Uma possível alternativa para sanar tal problemática seria a utilização de misturas de combustíveis sólidos, como por exemplo, mistura da biomassa com um derivado do petróleo (CARPIO, 1999; PEREIRA, 2018).

Encontra-se uma vasta literatura da técnica de conversão química da biomassa com substâncias com alto teor de carbono a citar o carvão mas, verificou-se poucos estudos utilizando o coque verde de petróleo como provedor de carbono. Mesmo em menor número mas de expressiva importância, pesquisas atuais demonstram excelentes vantagens na metodologia de conversão termoquímica fazendo uso de misturas de coque verde de petróleo e biomassa obtendo-se produtos que atenuam danos ambientais e de significativo valor agregado (QUAN; GAO, 2016; SINGH *et al.*, 2022).

Diante do contexto da grande importância da obtenção de energia com perspectiva ambiental com o propósito de diminuir a utilização de combustíveis não renováveis e intencionando a diversificação da matriz energética, este trabalho de pesquisa objetivou-se, fazendo uso da técnica da co-pirólise, uma conversão termoquímica, na análise de potenciais misturas de combustíveis sólidos residuais de biomassa e de coque verde de petróleo, observando o comportamento sinérgico das misturas, comparando parâmetros termoquímicos almejando a obtenção de produtos que alcancem uma maior eficiência energética.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ENERGIA E SUSTENTABILIDADE

Faz-se necessário a utilização de energia para diversas atividades do nosso cotidiano. A exemplo, precisamos de energia, para acender a luz de residências, para o preparo de refeições em restaurantes, locomoção através de veículos e aviões, etc. Essa energia é proveniente de fontes diversificadas que compõem a matriz energética. Ou seja, ela configura o grupamento de fontes disponíveis em um determinado local geográfico (país, estado, ou no planeta), para prover o suprimento de energia (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2022). A necessidade energética da população contemporânea juntamente com a progressiva deterioração do meio ambiente potencializa o desprovimento de recursos, evidenciando debates, nos tempos atuais, com assuntos relacionados a sustentabilidade. Cabe ressaltar que os principais impactos ambientais sentidos pela população são aquecimento global ou efeito estufa resultantes da liberação de substâncias gasosas como CO₂ (dióxido de carbono) e CH₄ (metano), transformações climáticas, chuvas ácidas e destruição da camada de ozônio (SANTOS, 2021; INAYAT *et al.*, 2022).

O desenvolvimento econômico e tecnológico está explicitamente relacionado ao aumento do consumo energético. Pesquisas comprovam a relação estreita entre a exigência de energia e o PIB (Produto Interno Bruto) de um país. Verifica-se, baseando-se em um determinado período, que quanto maior o crescimento econômico e industrial de um determinado país maior será o seu consumo energético (demanda de energia). Posto isto, sucedem debates sobre a notabilidade das fontes de energia como fator diretamente atrelado ao crescimento de um país (NETO, 2016; SANTOS, 2021).

De modo histórico verificou-se o domínio da utilização de formas de energia de origem fóssil ou mineral nas matrizes energéticas mundiais. Com o passar do tempo essa utilização predominante de tais fontes de combustíveis, gerou danos ambientais negativos colocando em risco, em algumas décadas, a sustentabilidade e o abastecimento do planeta (NASCIMENTO, 2012; SANTOS, 2021).

O homem da atualidade apresenta grande necessidade de fazer uso dos recursos energéticos e os crescentes danos ambientais colaboram com a escassez de recursos para as gerações futuras. Segundo Bursztyn (2018, p.43) “a sustentabilidade é comumente definida de modo amplo, de forma a abranger crescimento e desenvolvimento econômico com a conservação ambiental”. Em síntese, a utilização de recursos energéticos precisa ser reavaliada de modo que atendam às necessidades contemporâneas sem comprometer as gerações futuras (SANTOS, 2021).

A consequência deste entendimento tem movido a população e empresas públicas e privadas, a um desenvolvimento sustentável. Sendo este elencado em três finalidades primordiais: eficiência econômica, igualdade social e integridade ambiental (BURSZTYN, 2018; SANTOS, 2021).

2.1.1 Classificação das Fontes Energéticas

Via de regra, pode-se classificar as fontes energéticas em:

- Não renováveis: são encontradas no meio ambiente em quantidades limitadas, as quais se formaram há de milhões de anos, sendo que uma vez que suas reservas sejam utilizadas não poderão ser recuperadas. São exemplos desta categoria os combustíveis fósseis como o petróleo, gás natural e carvão mineral.
- Renováveis: têm a habilidade de permanecerem presentes por um grande período de tempo e podem ser utilizadas em ciclos contínuos. Exemplificando-se as fontes renováveis pode-se citar a energia solar, eólica, geotérmica, hidráulica, oceânica, biocombustíveis (FREIRE, 2014; MANTOVANI, 2017; SANTOS, 2021).

2.1.2 Matriz Energética Brasileira

São conhecidas diversas fontes alternativas de energia no planeta que estão sendo utilizadas no lugar de combustíveis convencionais (derivados de petróleo e

carvão mineral). É de fundamental importância, para a escolha das fontes alternativas, serem considerados alguns parâmetros como a disponibilidade, custo e auxílio ambiental (ABNISA; DAUD, 2014).

Na atualidade, o Brasil pode ser considerado um exemplo em relação à utilização de fontes renováveis, o qual utiliza em torno de 40 % de fontes energéticas regeneráveis de origem interna. Pesquisas alertam no quesito do aumento da temperatura global e assim os países do globo terrestre irão precisar alterar a sua matriz energética fazendo uso de em torno de 70% de fontes renováveis até o ano de 2050 objetivando o controle deste aquecimento global (NAKASHIMA, 2017; EIA, 2016; EPE, 2016).

O Brasil representa 9,1 % da sua matriz energética através da biomassa. A energia proveniente da biomassa é substancialmente promissora no Brasil, o qual possui 271 usinas funcionando com biomassa e com potência instalada em torno de 13 GW (NAKASHIMA, 2017; EPE, 2021; TOLMASQUIM, 2016).

Em paralelo com outros países, o Brasil possui importantes vantagens para a obtenção de energia fazendo uso da biomassa como clima adequado, abundância de água e a viabilidade de aumento de áreas para o cultivo de culturas energéticas não concorrendo com a agricultura alimentar; aperfeiçoamento de técnicas de transformação de biomassa em energia; e aprimoramento de fontes promissoras de biomassa (gramíneas e florestas energéticas de curta rotação), bem como das fontes convencionais (RUIZ, 2015; SILVA, 2021).

Ainda no cenário de energias que podem ser renovadas, a energia originada dos ventos, da luz solar e de rios (hidráulica) também fazem parte da composição da matriz energética brasileira (EPE, 2022).

2.2 COMBUSTÍVEIS

Uma definição básica de combustível seria como toda substância química que reage quimicamente com outra em uma reação de liberação de calor, isto é; uma reação exotérmica. Diversas substâncias químicas apresentam esta capacidade, essencialmente quando a reação se dá entre elas e o comburente gás oxigênio. Tais

reações químicas ocorrem com alta eficiência cinética liberando energia térmica (BAZZO, 1995; CARVALHO JUNIOR, 2003).

Complementando informações sobre as reações de combustão, as quais ocorrem a oxidação dos constituintes dos combustíveis que são oxidáveis, em relação aos produtos originados, pode-se classificar tais em reações em completa e incompleta. Completa quando o processo reacional se dá em quantidades adequadas do comburente formando basicamente dióxido de carbono e água. Agora quando a reação química se processa em quantidade insuficiente de oxigênio tal evento é denominado reação de combustão incompleta onde se obtém fundamentalmente monóxido de carbono e água (CARVALHO, MCQUAY, 2007; WYLEN et al., 2017).

Consagradamente, os combustíveis foram o suprimento primário indispensável de energia que beneficiou a humanidade. É importante categorizar os combustíveis em função dos estados físicos os quais são normalmente trabalhados. Os combustíveis no estado gasoso apresentam composições químicas mais simples e podem ser classificados como minerais ou não-minerais em função de sua origem; combustíveis líquidos (minerais ou não minerais) contêm moléculas mais elaboradas, enquanto que combustíveis sólidos tem por vezes estruturas moleculares de maior intrincamento em comparação aos dois primeiros estados citados acima (PAGLIUSO, 1984; GOLD ENERGY, 2022).

Uma característica relevante dos combustíveis é o seu poder calorífico, que pode ser compreendido como o montante, em valor absoluto, do conteúdo entálpico da reação química de combustão de uma unidade mássica da substância combustível utilizada. Em outros termos pode-se definir, poder calorífico, como o montante de calor ou energia térmica liberada no momento da queima de uma determinada porção de combustível à pressão constante. O poder calorífico, de combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos é determinado através de bombas calorimétricas, preferencialmente adiabáticas. Suas unidades de medidas mais utilizadas são: kJ/kg, kcal/kg, kcal/Nm³ e kJ/Nm³ (PAGLIUSO, 1984; ZHU, 2010; FARAH, 2012; SANT'ANNA, 2012).

Dois poderes caloríficos são estabelecidos; o Poder Calorífico Superior (PCS) e o Poder Calorífico Inferior (PCI). A distinção entre ambos consiste na razão de que no primeiro caso, a água no estado de vapor resultante da combustão é transformada para o estado líquido e conseqüentemente a sua energia de evaporação é restaurada (calor latente do vapor de água é considerado), ao passo que no segundo isto não

ocorrerá (PAGLIUSO, 1984; BRAND *et al.*, 2010; PROTÁSIO *et al.*, 2011; SANT'ANNA, 2012).

2.2.1 Combustíveis Sólidos

Os combustíveis sólidos ocupam um lugar de grande importância no fornecimento de energia térmica industrial. A partir do início do surgimento da "crise do petróleo" no ano de 1973, a indústria do petróleo presencia oscilações dos preços do combustível fóssil. Em consequência de tais flutuações, os combustíveis sólidos, por via de regra, vem restabelecendo seu valor no provimento de energia (PAGLIUSO, 1984; PEDROSA, 2016).

Preteridos em função da grande facilidade de manejo e fornecimento de energia durante sua queima quando comparados aos combustíveis líquidos e gasosos, vem recobrando seu poder competitivo em razão do aumento do preço dos combustíveis oriundos do petróleo, bem como o advento de novas tecnologias de combustão e da precisão de diminuir o consumo de energia (PAGLIUSO, 1984; OLIVEIRA *et al.*, 2015).

Os combustíveis sólidos de origem fóssil, são compostos, essencialmente, por átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre em menor proporção. Via de regra, sabe-se que o combustível sólido de maior simplicidade é o carbono puro. Diferentemente dos combustíveis líquidos e gasosos (que queimam na fase gasosa, com o líquido vaporizando-se antes da queima) o carbono queima na fase sólida. O oxigênio difunde-se na superfície do carbono e os óxidos gasosos são formados ali. O ponto de vaporização do carbono a pressões normais, está muito acima das temperaturas frequentemente alcançadas pelas chamas (PAGLIUSO, 1984; GARCIA, 2013).

Os combustíveis sólidos minerais consistem principalmente de carvão, o qual é vastamente utilizado como fonte de energia térmica, concomitantemente com o hidrogênio, enxofre e cinzas e são comumente constituídos de moléculas complexas de alta massa molecular. As cinzas podem estar espalhadas no interior do combustível em partículas muito pequenas ou grandes. Sempre há a presença de uma certa massa

de água, parte quimicamente combinada, parte apenas adicionada (PAGLIUSO, 1984; KNISS *et al.*, 2019).

Uma avaliação da eficiência de um combustível sólido é feita através da chamada Análise Elementar. Por meio de aquecimento de uma amostra de combustível à pressão atmosférica, com temperaturas gradualmente maiores e efetuando-se pesagens intermediárias, as porcentagens de mistura, materiais voláteis, sólidos, combustíveis e cinzas são estipulados. Por material volátil se compreende como aquele que é liberado em temperaturas superiores a 100°C, exceto a água; os voláteis são frequentemente compostos de hidrocarbonetos de massa molecular não elevada. Em relação a matéria residual no estado físico sólido, obtida após a queima do combustível, é denominada cinzas e sua proporção fundamentalmente é expressa por teor mássico (PAGLIUSO, 1984; BORSATO, *et al.*, 2009).

Uma aplicação contemporânea promissora dos combustíveis sólidos é a sua utilização em caldeiras visto que estes materiais encontram-se em fácil acesso (CONTROL, 2022).

2.3 COQUE VERDE DE PETRÓLEO

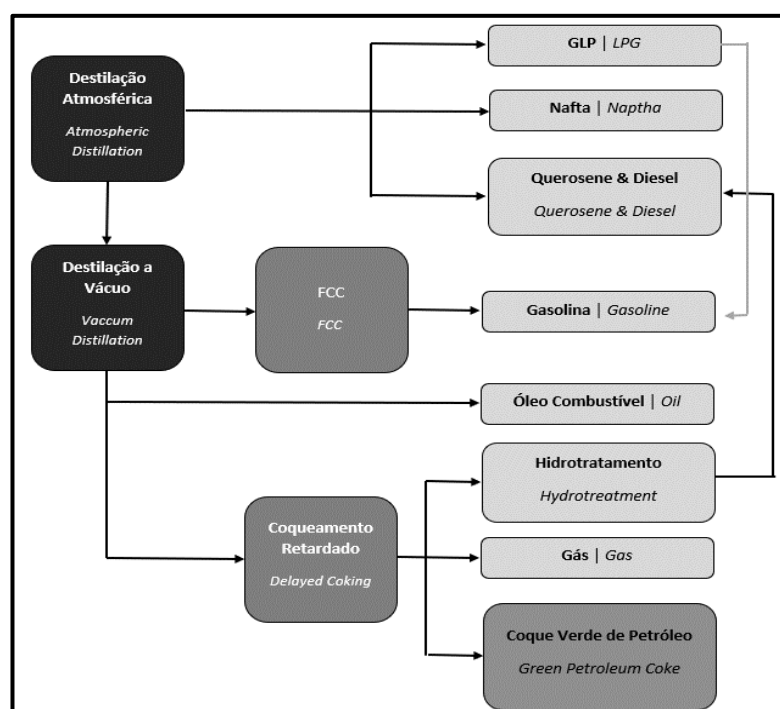
Carbono e hidrocarbonetos densos, essencialmente, é a composição do coque verde de petróleo. Os hidrocarbonetos que formam o CVP são aromáticos intensamente compactados formados por arranjos tridimensionais complexos. A estruturação, em porcentagem mássica, dos hidrocarbonetos é em média de 92% carbono, 3,5% hidrogênio e outros constituintes principais em torno de 1,5% nitrogênio, 0,6% enxofre e 3% oxigênio (TOSTA, 2008; BRASIL, 2011). A mistura a qual o coque é composto é quimicamente estável e inerte sob condições normais. É um material sólido e com granulometria que varia de 0 a 75 mm, conforme fornecido pelas refinarias (TOSTA, 2008; BRASIL, 2011).

A origem do nome coque verde de petróleo, identificado pela sigla CVP, é da língua inglesa green coke ou ainda petcoke. O CVP é um combustível sintético obtido no estado sólido o qual é originado de processos físicos de fragmentos do petróleo

nas unidades de coqueamento retardado (UCR) apresentado na Figura 1 (UNIMETAL, 2019). Via de regra, um barril de petróleo bruto gera 20 quilogramas de coque verde.

O CVP é formado por materiais sólidos (fragmentos) porosos de coloração negra, sendo que o termo “verde” em sua designação refere-se ao estágio do seu processo de produção. Em sua composição química, além de carbono e hidrocarbonetos, podem estar presentes outros elementos químicos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais em diferentes proporções dependendo do tipo de petróleo que foi preparado. A Figura 2, apresenta a imagem do coque verde de petróleo (POURREZAEI, *et al.*, 2014; FARAH, 2012; ZHANG *et al.*, 2016; PETROBRAS, 2019; SINGH *et al.*, 2022).

Figura 1 - Fluxo de obtenção do Coque Verde de Petróleo no procedimento de refino



Fonte: Grupo Unimetal (2019).

Figura 2 - Coque Verde de Petróleo



Fonte: Petrobras (2022).

Algumas características com baixos teores de cinzas e enxofre, além disso elevados poder calorífico e teor de carbono fixo (mais de 80 %), baixo custo, disponibilidade acessível tornam o CVP um composto discernido, com um excelente valor de mercado com múltiplas aplicações nos setores energético e metalúrgico. Por exercer um menor dano ao meio ambiente, pois apresenta um menor teor de enxofre, faz com que sua utilização se torne mais atrativa quando comparada a outras matérias-primas como o carvão mineral (PETROBRAS-ASSISTÊNCIA TÉCNICA, dez/2019; FARAH, 2012; KUMARI *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2021; SINGH *et al.*, 2022).

A obtenção do coque verde de petróleo é alcançada por meio de três metodologias distintas: coqueamento retardado, coqueamento em leito fluidizado e coqueificação em leito fluidizado com gaseificação (SANTOS *et al.*, 2015).

O coque produzido pela técnica de coqueamento retardado é chamado coque verde devido ao alto teor de voláteis em sua composição química. Em outro setor de procedimento, o coque verde passa por um processo de calcinação, originando o coque de petróleo (CP) calcinado, que é constituído de baixo teor de voláteis (SANTOS *et al.*, 2015; EDWARDS, 2015).

Dependendo do tipo de petróleo que foi processado obtém-se diferenças nas características físico-químicas do CVP, como proporções mássicas de enxofre, de matéria volátil e de metais (níquel e vanádio, por exemplo), entre outras propriedades

(SANTOS *et al.*, 2015; PETROBRAS, 2019). Via de regra, o CVP pode apresentar diferentes valores de teores de enxofre em função das características do petróleo que foi originado. Desta forma, uma das maneiras de especificar o CVP é de acordo com a sua porcentagem de enxofre. Apresenta-se, com este parâmetro, em baixo (BTE), médio (MTE) ou alto teor de enxofre (ATE), conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação em relação ao teor de enxofre.

Classificação	Teor de Enxofre (% mássica)
Baixo teor	< 2
Médio teor	2 – 4
Alto teor	> 4

Fonte: Petrobrás - Coque Verde de Petróleo Informações Técnicas (2019).

A nível mundial, grande parte do CVP obtido, em torno de 78%, do CVP obtido indica alto teor de enxofre. A porcentagem remanescente fraciona-se entre médio e baixo teor de enxofre (PETROBRAS-ASSISTÊNCIA TÉCNICA, dez/2019).

O coque verde de petróleo é basicamente utilizado para a obtenção de energia ou como fonte de carbono no setor industrial. Por apresentar baixo custo, grande abundância e elevado poder calorífico, transformou-se em um atraente composto para a indústria e para o fornecimento de eletricidade, com aplicações na indústria de cimento, papel e celulose, siderurgia entre outros (FARAH, 2012; SANTOS *et al.*, 2015).

Pode-se destacar outra importante aplicação, do CVP, como aditivo em compostos de carvões para a obtenção de coque metalúrgico. A relevância para o setor industrial está no fator econômico uma vez que o CVP apresenta baixo custo quando comparado a carvões coqueificáveis (AGRA, 2017).

Complementado as características físico-químicas do CVP, este apresenta uma porcentagem em massa de umidade entre 8% - 12%. Já em relação ao material volátil: que é a medida do teor de voláteis ou de hidrocarbonetos, no CVP, pode alcançar um teor máximo de 12% (em massa) (PETROBRAS-ASSISTÊNCIA TÉCNICA, dez/2019).

A Tabela 2, exibe os valores de algumas propriedades do CVP Petrobrás.

Tabela 2 - Propriedades do CVP Petrobrás.

Propriedade	Unidade	Valores
Material volátil	% massa	15,00 máx.
Cinzas	% massa	0,50 máx.
Índice de Moabilidade Hardgrove (HGI)		60 min
Enxofre total	% massa	1,00 máx
Carbono fixo calculado	% massa	84,00 mín.
Poder calorífico superior	cal/g	8400 mín.

Fonte: Petrobrás - Coque Verde de Petróleo Informações Técnicas (2019).

Em função de suas excelentes propriedades mencionadas anteriormente, o CVP é largamente beneficiado para a geração de energia ou como agente redutor nas indústrias siderúrgicas, químicas e cerâmicas, por exemplo. Nos dias atuais, em torno de 75% do CVP que é obtido á nível global é empregado como combustível (PETROBRAS-ASSISTÊNCIA TÉCNICA, dez/2019).

Na Tabela 3, apresenta-se valores de poder calorífico superior de determinados combustíveis carbonosos.

Tabela 3 - Poder calorífico superior de alguns materiais carbonosos.

Produto	Poder calorífico Superior (kcal/kg)
Coque Verde de Petróleo	8.700
Carvão Metalúrgico	6.800 a 7.300
Carvão Vegetal	6.800

Fonte: Silva (2006).

Examinando-se a Tabela 3, identifica-se que o CVP apresenta alto poder calorífico superior e juntamente com o baixo teor de cinzas e enxofre faz do CVP

alcance uma atrativa utilização como agente redutor para a indústria siderúrgica (SILVA, 2018).

Tendo em vista o insumo consumido, pode-se dividir o CVP em duas categorias essenciais: esponja e agulha. O esponja é adquirido através da destilação à vácuo de óleos residuais. É o tipo mais frequente mundialmente, o qual é originado da empresa brasileira Petrobrás a qual mantém um média de produção da casa dos 90 %. Entre algumas utilizações como combustível no setor industrial metalúrgico, siderúrgico, do cimento e de papel e celulose (NILO, 2011; EDWARDS, 2015; SILVA, 2018; PETROBRAS-ASSISTÊNCIA TÉCNICA, 2019; INCEOGLU et al., 2019).

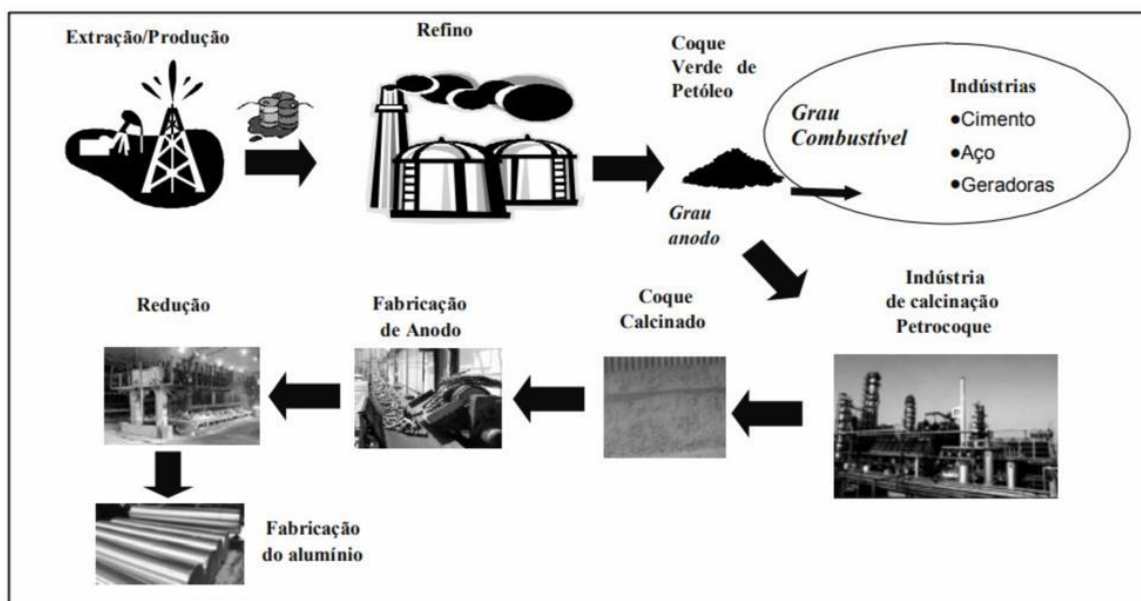
O agulha possui poros finos, unidirecionais e elípticos, é considerado o detentor de melhor qualidade em comparação aos demais. É gerado a partir de óleos decantados, de baixos teores de resinas, asfaltenos e valiosos em hidrocarbonetos aromáticos. Via de regra são gerados em processo de conversão térmica com e sem utilização de catalisadores. Nas refinarias Petrobras são obtidos dois tipos de coque verde esponja, caracterizados por grau anodo ou grau siderúrgico (NILO, 2011; FARAH, 2012; EDWARDS, 2015; PETROBRAS-ASSISTÊNCIA TÉCNICA, 2019).

O coque verde grau anodo é o insumo primordial para a produção de coque calcinado, o qual é consumido para a produção de anodos para a obtenção de alumínio ou de dióxido de titânio (SILVA *et al.*, 2010; EDWARDS, 2015; SILVA, 2018; PETROBRAS-ASSISTÊNCIA TÉCNICA, dez/2019).

Explanado um pouco a respeito do coque verde grau siderúrgico o qual, via de regra, é aplicado como redutor na indústria siderúrgica, e ainda nos ramos de pelotização, confecção de carbetos, produção de cal, etc. Na indústria siderúrgica, com o CVP é possível fazer uma mistura com o carvão metalúrgico obtendo-se o coque metalúrgico objetivando remediar parte do carvão vegetal consumido como carga de redução nos altos-fornos (SILVA, 2018; PETROBRAS-ASSISTÊNCIA TÉCNICA, dez/2019).

A Figura 3 apresenta um fluxograma de produção e aplicação do coque verde de petróleo.

Figura 3 - Fluxograma de produção e aplicação do coque verde de petróleo.



Fonte: Camargo, Carvalho e Kobayoshi (2006).

A Petrobrás é o fornecedor fundamental para o mercado nacional. Sabe-se que a maior parte do petróleo brasileiro é pesado e que devido a estas características obtém-se baixo rendimento de derivados leves e médio após o processo de destilação. Deste modo, a Petrobras por intermédio das UCR's converte o fundo de barril em resultantes valorosos. Estima-se que 50% desse fundo é transformado em diesel, 10% originam a gasolina e outros 10% produz-se o gás liquefeito de petróleo (GLP). Os 30% remanescentes e dão origem ao coque oferecido ao setor industrial brasileiro (CAMARGO *et al*, 2006).

Os petróleos originados do Brasil exibem algumas propriedades que merecem ser destacadas por serem encontradas em poucos petróleos do mundo. Dentre essas características pode-se citar os baixos teores de compostos metálicos e o baixo teor de enxofre. O CVP gerado pela Petrobras apresenta um teor de enxofre inferior à 1% (em massa) o qual é habitualmente denominado CVP BTE (baixo teor de enxofre). O CVP BTE brasileiro apresenta alto teor de carbono fixo, baixas porcentagens de cinzas, de metais e de compostos voláteis. Apresenta estabilidade química, isto é; não apresenta riscos de explosão e de reatividade e possui alto de combustão (PETROBRAS, 2019).

Relacionando o CVP aos danos causados à saúde das pessoas e ao meio ambiente, existe uma gradual inquietação relacionada aos possíveis efeitos causados pelo coque de petróleo sobre a saúde dos seres humanos e o meio ambiente durante o seu processo produtivo, estocagem, transporte e utilização. A degradação de nascentes, a poluição do ar devido a poeiras fugitivas (partículas excessivamente finas que podem ser transportadas a grandes distâncias) e a formação de substâncias gasosas tóxicas (SO_x , especialmente) no momento de sua combustão são os resultados desfavoráveis que podem surgir com a sua utilização (PETROBRAS, 2019).

Na literatura, encontram-se diversos trabalhos relatando a pouca toxicidade do coque de petróleo à saúde dos seres humanos (não carcinogênico, mutagênico ou teratogênico) e aos meios aquáticos e terrestres (KLONNE, 1987; API, 2007; EPA, 2011).

Em relação ao armazenamento do CVP, desde que sejam cumpridas a legislação ambiental vigente, pode ser a céu aberto. Dentre os cuidados com as poeiras fugitivas, tais como conservar as pilhas de coque umedecidas e não expostas a ação direta dos ventos e a inserção de sistemas de drenagem de águas das chuvas. Tais exemplos de algumas das ações ambientalmente corretas efetuadas pela Petrobras que certificam o mínimo impacto das poeiras e reduzem o risco da autoignição do coque durante sua estadia nas dependências da empresa Petrobras (PETROBRAS, 2019).

Em se tratando das emissões relativas à reação química de combustão do CVP precisam ser monitorados, seguindo a legislação vigente. As frações de entidades químicas como o enxofre, o nitrogênio e os metais estão estreitamente correlacionado à constituição química do combustível, tendo potencial para sofrer modificações em função da variedade de queima efetuada (temperatura da câmara de combustão, tempo de permanência e tipo de exaustão, etc) (PETROBRAS, 2019).

Na atualidade, há diversos avanços técnicos no sentido de buscar soluções para minimizar o dano ambiental ocasionado pela reação de combustão originando-se emissões dentro dos parâmetros legais. As metodologias trabalhadas são em consequência da análise técnico-econômica específica para cada caso, sendo os lavadores de gases, filtros e coletores de poeiras alguns dos aparatos frequentemente dispostos (PETROBRAS, 2019).

2.4 BIOMASSA

No momento atual, a biomassa assume o papel de um promissor protagonista para a obtenção de energia em função de sua disponibilidade, baixo custo e por ser um recurso renovável. Ela ocupa o quarto lugar, a nível mundial, como fonte de energia ficando atrás do petróleo, carvão e gás natural (PIMENTEL *et al.*, 2019; SINGH *et al.*, 2022).

Define-se biomassa como a fração orgânica biodegradável de materiais de procedência animal ou vegetal, originada da agricultura, indústria, da exploração florestal bem como resíduos urbanos (OLIVEIRA, 2015).

É especificada como biomassa toda matéria orgânica que é capaz de ser convertida nas mais diversas formas de energia, como a mecânica, térmica ou elétrica. Pode-se observar, diversamente de outras fontes de origem renováveis como eólica, solar, geotérmica e oceânica, a diversidade de formas de energia proveniente da biomassa. A biomassa é categorizada em função de sua procedência como: florestal (especialmente madeira), agrícola (cana-de-açúcar, soja, arroz) e rejeitos urbanos e industriais (sólidos e líquidos) (ANEEL, 2008; DUTTA; HUSSAIN, 2021; FARREL *et al.*, 2020; OSMAN *et al.*, 2021).

A biomassa lignocelulósica, proveniente de vegetais, apresenta em sua composição três principais constituintes, polímeros naturais, que são a celulose, hemicelulose e lignina, que acham-se ligados entre si através de ligações covalentes e não covalentes. A composição das macromoléculas pode variar em função dos tipos de plantas. A citar o teor de celulose de 25,0% a 65,0%, hemicelulose de 4,0% a 37,0% e lignina de 10,0% a 30,0% (RAHMATI *et al.*, 2020; NASRULLAH *et al.*, 2022; EBRAHIMI *et al.*, 2023).

Via de regra, a biomassa de origem lignocelulósica pode ser convertida em valiosos produtos através de três mecanismos distintos: químico, bioquímico e termoquímico. Pode-se observar que os processos químicos fazem uso de substâncias químicas e catalisadores para a obtenção, por exemplo, do biodiesel (INAYAT *et al.*, 2022). Já a via bioquímica utiliza microrganismos como as bactérias, através de digestão anaeróbica e da fermentação, degradam a matéria orgânica e obtém-se o bioetanol que é bastante utilizado no Brasil (INAYAT *et al.*, 2022). E finalmente os processos termoquímicos que fazem uso de calor para promover

reações de conversões químicas pode-se citar a torrefação (temperaturas entre 200 a 300°C), combustão direta (opera a altas temperaturas, entre 1000 a 2000°C e ocorrem emissões de gases que contribuem para o efeito estufa), gaseificação (temperaturas entre 800 a 1300°C) e pirólise (utiliza temperaturas até 500°C) (GHENAI, 2020; OSMAN *et al.*, 2021; INAYAT *et al.*, 2022).

A produção de energia fazendo uso de biomassa tem despertado o interesse mundial nas óticas econômica e ambiental. Em função da neutralidade da biomassa em relação a emissões de carbono, nos últimos 30 anos, a dedicação da pesquisa mundial para a biomassa foi em torno de 56%, enquanto que somada a solar e eólica foi de 37% (FÓRUM DE ENERGIAS RENOVÁVEIS, 2020). A Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel) fez uma série de estudos que comprovaram um crescimento exponencial a curto e médio prazo para a produção de energia através de insumos de biomassa. A Aneel considera a biomassa uma alternativa promissora para a modificação das formas de aquisição de energia objetivando a restrição da utilização de combustíveis de origem fóssil (FÓRUM DE ENERGIAS RENOVÁVEIS, 2020; ABNISA e DAUD, 2014; ODETOYE *et al.*, 2019; SINGH *et al.*, 2020a).

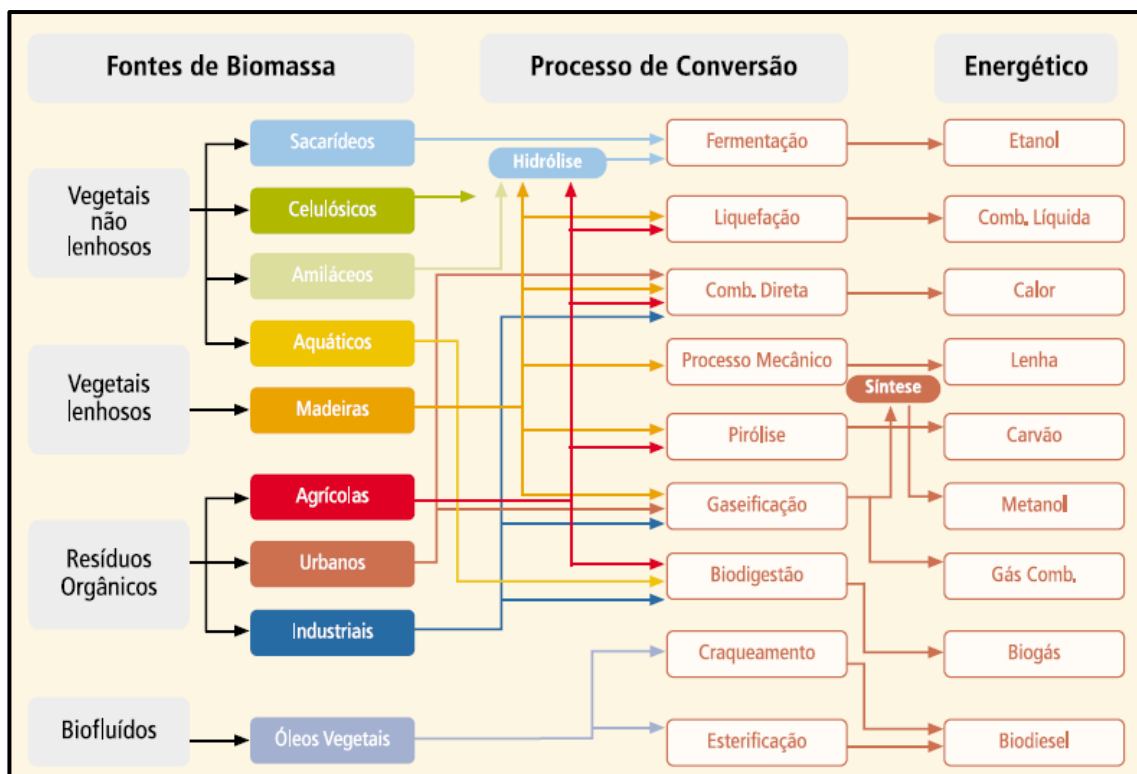
Por intermédio da biomassa, além de obtenção de energia na forma elétrica, é possível a fabricação de biocombustíveis, como o biodiesel e o etanol, nos quais sua utilização é promissora em permutação aos originados de combustíveis fósseis como o óleo diesel e a gasolina (FÓRUM DE ENERGIAS RENOVÁVEIS, 2020). Ainda, pode-se observar que a bioenergia (energia originada da biomassa) promove o decréscimo de emissões gasosas poluentes. Tais substâncias gasosas como, dióxido de enxofre, trióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio favorecem a formação de chuvas ácidas no planeta (FÓRUM DE ENERGIAS RENOVÁVEIS, 2020; LIU *et al.*, 2022).

Em termos de potência energética, no Brasil, em 2018, a produção de energia da biomassa alcançou 14MW, ultrapassando a geração de Itaipu e o equivalente a 9% do parque elétrico do Brasil (FÓRUM DE ENERGIAS RENOVÁVEIS, 2020).

O emprego da biomassa pode ser exatamente como combustível ou por intermédio da obtenção de energia via procedimentos de queima direta (fazendo uso ou não de operações unitárias de secagem, compressão, moagem entre outras), de processos químicos que utilizam calor (pirólise, co-pirólise, gaseificação, liquefação e transesterificação) ou de metodologias que fazem uso de microrganismos (digestão anaeróbia e fermentação). Na Figura 4 pode-se observar processos primordiais da

transformação da biomassa em energéticos (PORTAL ENERGIA - ENERGIAS RENOVÁVEIS, 2022).

Figura 4 - Diagrama esquemático dos processos de conversão.



Fonte: ANEEL (2018).

Cabe salientar que embora a biomassa ganhe destaque na ótica ambiental ela apresenta algumas desvantagens a citar grande porcentagem de umidade, deterioração no armazenamento e baixa eficiência energética. Estudos atuais vem demonstrando a solução para tais problemáticas fazendo uso da técnica termoquímica de co-pirólise utilizando biomassa com outra fonte de carbono (CHEN *et al.*, 2019; NYONI *et al.*, 2020; SAKALKIT *et al.*, 2020; SINGH *et al.*, 2022).

2.5 INDÚSTRIA MADEIREIRA

Entende-se por indústria madeireira o ramo da atividade industrial baseado no processamento da madeira. Trata-se do setor encarregado pelo fornecimento de madeira para áreas diversificadas como por exemplo, para a construção civil e para a produção móveis residenciais e comerciais (AGRO2.0, 2022).

É de responsabilidade da indústria madeireira o controle logístico de extração de madeira em zonas verdes autorizadas bem como a sua distribuição. Cabe ainda à madeireira executar o replantio das regiões das quais extrai-se a madeira. Tal medida objetiva-se na garantia da sustentabilidade, tema de fundamental relevância em escala global. (AGRO2.0, 2022).

A metodologia de produção principia na floresta ou mata, onde a colheita da madeira abrange o corte, desganhamento, destopo ou toragem, ou seja, derrubar a árvore, cortar os galhos e a viga na dimensão de interesse. Entende-se que a viga é a seção do tronco da árvore, a região que vai ser cortada. A segunda etapa é a do transporte, onde é feita a retirada das vigas da região de corte (normalmente no interior da mata ou floresta) até o caminhão, onde são carregadas e transportadas seguindo para a indústria (HARTMANN, 2017; FAGUNDES, 2003).

Tendo acesso as serrarias, via de regra as vigas são desembarcadas e armazenadas no pátio até o processo de serragem (HARTMANN, 2017; FAGUNDES, 2003).

A produção da madeira se inicia no corte da viga onde se obtém frações reduzidas, ou seja, tabuas, pranchas, ou peças retangulares ou quadradas (vigas, vigotas, caibros, ripas ou sarrafos). Esses fragmentos podem ser comercializados dessa forma e ainda podem ser submetidos a um processamento, o que resulta em melhoria no acabamento das peças (FAGUNDES, 2003; HARTMANN, 2017).

A madeireira é uma indústria incumbida pela manufatura de produtos que fazem parte da vida cotidiana das pessoas. Deste modo, apoiada em seus diversos fins, produzindo compensados, painéis, portas, molduras, pisos, estruturas de madeira e edificações em geral, biomassa para energia, a madeira processada e industrializada possui uma vasta gama de aplicações em diversos setores industriais (ABIMCI, 2022).

2.5.1 Tipos de madeiras

2.5.1.1 Pinheiro

O gênero *Pinus* compreende mais de 100 espécies com enorme capacidade de ser explorado. No Brasil, espécies desse gênero são cultivadas há mais de cem anos, tendo sido, primeiramente, utilizadas para propósitos ornamentais (EMBRAPA, 2022). No Brasil, utiliza-se essencialmente o Pinheiro-do-Paraná (*Araucaria angustifolia*) ou pinheiro-brasileiro, também identificado pelo nome de origem indígena, curi, planta com alta tolerância às baixas temperaturas (em torno de -5°C) (PORTAL SÃO FRANCISCO, 2022).

Exclusivamente a partir do ano 1960, algumas regiões do Brasil, principalmente a sul e a sudeste principiaram, a nível comercial o plantio de *pinus* (EMBRAPA, 2022). A madeira originada é utilizada, essencialmente, pelas indústrias madeireiras, de laminados, de chapas, de resina e de celulose e papel (EMBRAPA, 2022).

Observou-se o desenvolvimento da indústria florestal nos anos de 1970 e 1980, onde as plantações desta espécie foram as principais fontes de insumos para o crescimento da indústria da madeira (EMBRAPA, 2022). A Figura 5, apresenta o Pinheiro-do-Paraná.

Figura 5 - Pinheiro-do-Paraná (*Araucária Angustifolia*).



Fonte: Beckmann (2018).

2.5.1.2 Cedrinho

O Cedro, *Cupressus lusitânica*, possui uma diversidade de denominações populares como Cedrinho, Cedro-de-goá, Cedro-de-portugal, Cedro-do-Buçaco, Cipreste, Cipreste-de-bentham, Cipreste-de-lindley, Cipreste-de-portugal, Cipreste-mexicano, Cipreste-português, Pinheirinho (JARDINEIRO.NET,2022).

O cedrinho, na verdade um cipreste, é uma árvore (20 a 30 m de altura) de copa piramidal a colunar sendo empregado na ornamentação de centros urbanos, essencialmente podado, alcançando porte arbustivo (JARDINEIRO.NET,2022).

A madeira é vastamente empregada na confecção de móveis (marcenaria), na construção civil, indústria naval e aeronáutica. Apresenta diversas aplicações como produção de compensados, no fabrico de pequenas caixas, lápis e instrumentos musicais, etc. A árvore é muito usufruída no paisagismo onde observa-se sua presença em parques e jardins (PORTAL SÃO FRANCISCO, 2022).

A madeira obtida apresenta cor clara, baixa densidade e leveza, encerra textura fina e alta estabilidade dimensional (não encolhe, empena ou racha) e de excelente durabilidade, o que fundamenta seu emprego na indústria naval e moveleira (JARDINEIRO.NET,2022). Na Figura 6, observa-se a planta Cedrinho.

Figura 6 - Árvore Cedrinho.



Fonte: Shetty (2022).

2.5.1.3 Carambá

A árvore Carambá apresenta o nome científico *Gochnatia polymorpha* e pertence à família *Compositae* e pode alcançar uma altura de 10 metros. É uma espécie brasileira e pode ser encontrada nos estados da Bahia, Minas Gerais, Rio Grande do Sul e Mato Grosso do Sul. Também é conhecida pelas denominações cambará-do-mato, cambará-guaçú, candeia, cambará-pérola e cambá-de folha grande (BRIOSÓCIOAMBIENTAL, 2022).

A planta Carambá é constituída de madeira de alta resistência à umidade, cupins, ao solo e aos seres vivos que habitam os mares e causam a bioterioração e destruição de infraestruturas de madeira (organismos xilófagos) (BRIOSÓCIOAMBIENTAL, 2022; ZEMADMADEIRAS, 2022).

As madeiras da planta Carambá são empregadas em uma grande variedade de projetos, a citar na indústria civil na confecção de telhados, forros, portas, esquadrias, ripas entre outros. Ainda pode-se observar a sua aplicação na indústria naval, além da grande resistência em ambientes marinhos, sua madeira produz ótimas peças torneadas e curvas (ZEMADMADEIRAS, 2022).

A Figura 7 apresenta a planta Cambará.

Figura 7 - Árvore Cambará.



Fonte: Viveiro Lof (2022).

2.5.1.4 Garapeira

Garapeira, *Apuleia leiocarpa*, possui outras denominações comuns como amarelinho, barajuba, grápia, jataí amarelo, muirajuba e muiratuá. Trata-se de uma árvore de origem sul americana, presente em diversas regiões do Brasil, como a região sul, sudeste, centro-oeste e norte (REZENDE, 2022).

Além disso é encontrada em diversos países como a Argentina, Bolívia, Paraguai e Uruguai. É uma árvore volumosa que poderá alcançar 15 a 30 metros de altura. O nome origina-se da coloração das folhas que posteriormente a floração, adquirem uma coloração de tom mel ou cor de garapa (REZENDE, 2022).

Sua madeira, apresenta-se densa, de durabilidade, sem tratamento, moderada, de resistência mecânica entre média e alta, é apropriada para construção de estruturas externas, dormentes, postes estacas, mourões, carrocerias; em construção civil, como vigas, caibras, ripas, tábuas e tacos para assoalhos; marcos de portas e janelas etc.; barris de cerveja, cabos de ferramentas; construções navais, como estruturas, quilhas etc (SÍTIODAMATA, 2022).

A Figura 8, apresenta um exemplo de árvore de Garapeira.

Figura 8 - Árvore de Garapeira.



Fonte: Rezende Carpintaria (2022).

2.5.1.5 Eucalipto

O eucalipto (*Eucalyptus*) é constituído de uma grande variedade de espécies, atualmente estima-se em torno de 800 tipos. Trata-se de uma árvore à família *Myrtaceae* e subfamília *Myrtideae*. Esta planta é, principalmente, procedente da Austrália e da Tasmânia e é considerada o gênero de árvore mais plantado em todo o planeta ocupando grandes áreas na Europa, Ásia, África e America Latina (BAYLE, 2019).

Sua madeira dura mostra-se útil em diversas aplicações a citar produção de postes, cercas rurais, construção de casas, lenha, indústria de papel e celulose entre outras. No Brasil, a utilização do eucalipto para a obtenção da celulose ocupa uma grande porcentagem de produção nacional em torno de 85% (GUERTA *et al.*, 2019; BAYLE, 2019).

A Figura 9 mostra uma imagem de plantação de árvores eucaliptos.

Figura 9 - Plantação de Eucaliptos.



Fonte: Potencial Florestal (2022).

2.5.2 Classificação dos resíduos do processamento da madeira

Segundo dados contidos na literatura, a madeira residual, via de regra, são divididos em três grupos principais:

a) serragem - resíduo proveniente das atividades de serras, observado em diversos segmentos industriais, exceto das laminadoras;

b) cepilho – usualmente denominado maravalha, refugo obtido pelas plainas nas instalações de serrarias (setor industrial que faz a aquisição da madeira transformada e a processam em elementos para móveis, esquadrias, pisos, forros, etc.);

c) lenha – pedaços de madeira de proporções maiores, originado de uma grande variedade de indústrias, constituídos por costaneiras, aparas, refilos, resíduos de topo de tora, restos de lâminas (FONTES, 1994; HILLIG, 2006).

Cabe salientar que o processamento das toras geram um volume relevante de serragem, devido as repetidas vezes que a peça é submetida à serra. Essa quantidade de serragem acrescida de galhos, troncos entre os restos que frequentemente localizam-se no mato e formam uma porção expressiva e maior que o de madeira serrada obtida (FAGUNDES, 2003).

Comumente, os resíduos de madeira apresentam duas principais utilizações: o uso em granjas e currais como forragem de piso ou como material combustível de queima para a produção de energia térmica e/ou elétrica (TEIXEIRA, 2005).

2.6 PIRÓLISE

O processo de pirólise tem sido amplamente pesquisado nos últimos anos em função de ser uma técnica bastante eficaz na conversão de resíduos orgânicos em combustíveis em atmosfera inerte dentro da faixa de temperatura de 400–600 °C. Esta técnica converte materiais ricos em carbono em compostos gasosos, líquidos e sólidos em função de parâmetros utilizados. É um processo principalmente endotérmico, o que denota que os produtos da pirólise podem ser vistos como tendo

elevado conteúdo energético. (CHEUNG *et al.*, 2011; VYAZOVKIN *et al.*, 2011; ALPER *et al.*, 2015; JIANG *et al.*, 2020; LU *et al.*, 2020; SINGH *et al.*, 2021a; SINGH *et al.*, 2022; BAMBORIYA *et al.*, 2022).

A pirólise pode ser estabelecida como a metodologia de decomposição térmica de uma determinada substância orgânica ou inorgânica, por exemplo biomassa ou algum sal, na ausência parcial ou total do gás oxigênio (agente oxidante). Esta técnica necessita de uma fonte externa de calor para aquecer o material a ser pirolisado alcançando temperaturas superiores à 300°C. Os produtos originados deste processo são dependentes da temperatura de operação, da pressão, da taxa de aquecimento, do tamanho das partículas e composição do material bem como do tempo de residência no recipiente reacional (GRIGIANTE *et al.*, 2010; BRIDGWATER, 2012; TORRETA, 2015; VIEIRA *et al.*, 2014; PERKINS *et al.*, 2018; SCHWALM *et al.*, 2020; OSMAN *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2022; NASRULLAH *et al.*, 2022). Cabe complementar que essa técnica, ainda na atualidade, envolve reações químicas complexas que ocorrem simultaneamente e em vista disso dificultando o entendimento exato dos mecanismos reacionais (MOHIT *et al.*, 2023).

Sabe-se que a temperatura irá representar o provimento de energia térmica responsável pela quebra das ligações químicas das matérias-primas gerando diferentes produtos. Temperaturas de procedimento mais baixas e longo tempo de permanência possibilitam a obtenção de sólidos, que são os principais compostos normalmente almejados (carvão e cinzas denominados *char* ou *biochar*) (LIU *et al.*, 2022; SINGH *et al.*, 2022). Por ser muito poroso, o biocarvão é utilizado como adsorvente para tratamentos vantajosos de solos e águas residuais (TURAN, 2020). Uma segunda alternativa, operando-se em altas temperaturas e grande permanência de residência do processo reacional obtém-se produtos gasosos (substancialmente CO₂, H₂, CH₄, C₂H₂ e C₂H₄ denominados *syngas*). Uma das aplicações dos resultantes gasosos é em dispositivos a combustão. E como terceira possibilidade da metodologia, pode-se processar com temperaturas e tempo de residência intermediários em relação as duas primeiras possibilidades descritas acima (ONG *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2022). Nestas circunstâncias, ou seja; utilizando-se temperaturas e tempo de residência moderados elaboram-se resultantes no estado físico líquido obtendo-se alcatrão e óleo pirolítico (GRIGIANTE *et al.*, 2010; BRIDGWATER, 2012; TORRETA, 2015; SCHWALM *et al.*, 2020; OSMAN *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2022; SINGH *et al.*, 2022).

Além dos parâmetros citados acima (temperatura, tempo de residência e pressão) utilizam-se outros parâmetros para o controle da técnica da pirólise em função dos produtos almejados. Pode-se citar, a vazão de gás (normalmente utiliza-se nitrogênio para manter a atmosfera inerte), cinética ou taxa de aquecimento, presença de catalisadores e tamanho das partículas do combustível utilizado. É relevante ressaltar que o tamanho das partículas faz relação direta com a transmissão de calor, ou seja; com a velocidade de aquecimento (SCHEIRS, 2006; SCHWALM *et al.*, 2020).

Na generalidade, a metodologia da pirólise segue as seguintes etapas:

Transferência de calor para o material que será pirolisado (por exemplo: biomassa) dando início ao processo reacional,

Com o acréscimo da temperatura resulta na formação de vapores cooperando para a formação de gases (voláteis) e carvão pirolítico (sólido),

Em função da circulação de vapores para a substância a ser pirolisada, a transferência de calor continua para o combustível que não foi pirolisado e para os gases quentes,

Reações secundárias levam a formação do alcatrão (bio-óleo),

Ocorrência de reações autocatalíticas secundárias em conjunto com reações primárias (DABROS *et al.*, 2018; OSMAN *et al.*, 2021).

Cabe salientar que com a técnica da pirólise, aplicada à biomassa, os produtos obtidos apresentam grande valor agregado bem como diversas aplicações. A citar a parcela líquida obtida é possível ser empregada na indústria de fertilizantes, sistemas de aquecimento de geradores de vapor, combustíveis de motores entre outras funções. Em se tratando do produto sólido, no momento atual, é bastante aplicado na agropecuária para correção de solos. E finalmente, o resultante gasoso, via de regra, é utilizado com a função térmica e para a obtenção do gás de síntese (gasogênio) (VO *et al.*, 2022).

Na Tabela 4, apresenta-se uma classificação do processo de pirólise em função do tempo de permanência do produto no meio reacional e de sua temperatura de operação (SCHWALM *et al.*, 2020).

Tabela 4 - Classificação do Processo de Pirólise.

Categoria da Pirólise	Tempo de Permanência	Temperatura	Produtos Predominantes
Convencional	5 a 30 min	No máximo 600°C	Óleo, carvão e gás
Lenta	Horas/ dias	< 500°C	Carvão
Rápida	0,5 a 5 segundos	Na faixa de 500°C a 550°C	Óleo
Flash	< 1 segundo	Até 1000°C	Gás ou óleo

Fonte: Vieira (2014).

A pirólise lenta, também denominada carbonização convencional, opera com razão de aquecimento média de 1 °C/min e tamanhos de partículas entre 5 a 50 mm de diâmetro visando a fração sólida como produto de interesse. Já a pirólise rápida, que objetiva os compostos líquidos, opera em taxas de aquecimento entre 1–200 °C/s e tamanho das partículas abaixo de 1 mm (BRIDGWATER, 2012; NAHIEH *et al.*, 2021; RAZA *et al.*, 2021; INAYAT *et al.*, 2022). Em relação à pirólise flash ou ultrarrápida, as taxas de aquecimento são substancialmente altas, acima de 1000 °C/s e as dimensões das partículas em torno de 0,2 mm a qual resulta produtos gasosos, ou seja; gás de síntese não condensável (NAHIEH *et al.*, 2021; RAZA *et al.*, 2021; INAYAT *et al.*, 2022).

Pesquisas demonstram que o bio-óleo é bastante promissor como sucessor de combustíveis de origem fóssil. A fração líquida é constituída de 400 substâncias químicas distintas a citar fenóis, aldeídos, álcoois, ésteres, aminas, ácidos, cetonas entre outros (MORAIS, 2018; INAYAT, 2022). Entretanto, algumas características da fração líquida resultante precisam ser melhoradas uma vez que o bio-óleo resultante é constituído de alto teor de umidade e apresenta em sua composição compostos oxigenados. Tais atributos, citados acima, afetam o desempenho da fração obtida como combustível (menor eficiência na reação de combustão) bem como ocasiona danos corrosivos a equipamentos que fazem seu uso. Em consequência destes fatores não positivos, buscam-se extensivamente o aperfeiçoamento da técnica da

pirólise para a obtenção de melhores produtos líquidos (ABNISA e DAUD, 2014; HENRICH *et al.*, 2016; MORAIS, 2018; INAYAT, 2022).

Objetivando, principalmente, um aumento do potencial dos combustíveis nas três frações resultantes, utiliza-se a metodologia similar à pirólise intitulada co-pirólise (ABNISA; DAUD, 2014; MORAIS, 2018; OSMAN, 2021).

2.6.1 Co-pirólise

O processo de co-pirólise tem-se destacado na atualidade, na produção das três frações resultantes (sólida, líquida e gasosa), semelhantemente à técnica da pirólise, por apresentar-se como uma técnica simples, de baixo custo e bastante eficiente. Na visão industrial esta técnica mostrou-se muito interessante na favorável relação custo-benefício o que proporciona a viabilidade comercial. A co-pirólise é uma metodologia que faz uso de dois ou mais tipos de insumos e é bastante similar à pirólise convencional (ABNISA; DAUD, 2015; CHEN, 2016; MORAIS, 2018).

Pode-se atribuir, como um dos responsáveis do êxito da técnica, a contribuição da mistura de diferentes matérias-primas na metodologia (ótima interação entre os insumos utilizados). Verificou-se que o bio-óleo obtido de misturas de duas ou mais substâncias apresenta maior rendimento energético em comparação com a utilização de apenas um material. Pesquisas demonstram que a co-pirólise mostrou-se mais atrativa do que a pirólise convencional na ótica de rendimento e investimento com a metodologia (ABNISA; DAUD, 2014).

Este processo apresenta uma grande variedade de benefícios a citar a ampla diminuição do volume de resíduos visto que pode utilizar refugos para a obtenção de energia bem como para gerar matérias-primas para a indústria química. Outra benfeitoria gerada pela técnica é que ocorre uma redução do custo da empresa em relação ao tratamento de resíduos antes do descarte KUPPENS, 2010; ABNISA; DAUD, 2014; GUAN *et al.*, 2015; MORAIS, 2018). Ainda pode-se mencionar que tais materiais deixarão de ocupar volume em aterros sanitários que é uma metodologia caindo em desuso no tocante à disposição de resíduos sólidos. Outras características positivas: o processo não faz uso de catalisadores ou solventes nem precisa ser

aplicada pressão de hidrogênio (KUPPENS, 2010; ABNISA e DAUD, 2014; GUAN *et al.*, 2015; MORAIS, 2018).

Em relação ao processo operacional, pode-se afirmar que a pirólise e a co-pirólise apresentam ampla semelhança em seu mecanismo. Via de regra a metodologia se dá em um reator fechado, em privação de oxigênio, atmosfera inerte (na presença de nitrogênio) com temperatura (na faixa de 300 a 600 °C) e pressão moderada. Para obtenção de produtos líquidos processa-se em três etapas: preparação das matérias-primas residuais (moagem e secagem), co-pirólise e condensação (BRIDGWATER, 2012; ABNISA; DAUD, 2014; ABNISA; DAUD, 2015; MORAIS, 2018; INAYAT, 2022). Para as frações gasosa e sólida não é necessária a etapa de condensação. Normalmente a secagem ocorre por um intervalo de 24 h à temperatura de 105°C a 110°C objetivando a redução de umidade para um teor máximo de 10%. Já a operação unitária de moagem se faz necessária para o acerto da granulometria almejando uma melhor distribuição do gradiente de temperatura objetivando um maior rendimento reacional, em relação a quantidade de biocombustível originado e eficiência energética (BRIDGWATER, 2012; ABNISA e DAUD, 2014; ABNISA; DAUD, 2015; MORAIS, 2018; INAYAT, 2022). A última etapa, mudança de estado físico, se faz necessária para a obtenção da fração líquida caso contrário apenas o carvão e gases seriam os produtos resultantes. Cabe ressaltar que para a obtenção da maior porcentagem da fração de interesse faz-se necessário ajustar os parâmetros operacionais da técnica a citar temperatura e tempo de residência no reator bem como o diâmetro das partículas (BRIDGWATER, 2012; ABNISA; DAUD, 2014; ABNISA; DAUD, 2015; MORAIS, 2018; INAYAT, 2022).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Verificar potenciais misturas de combustíveis sólidos residuais provenientes da co-pirólise de biomassa e de coque verde de petróleo, comparando parâmetros termoquímicos em relação ao efeito sinérgico das diferentes proporções das misturas das matérias-primas, almejando a obtenção de produtos que alcancem uma maior eficiência energética.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Preparação das amostras de coque verde de petróleo e da serragem;
- ii. Processo de pirólise do coque verde e da serragem e co-pirólise das misturas de coque verde de petróleo e serragem nas proporções mássicas estudadas;
- iii. Análise imediata (teor de cinzas, matéria volátil e carbono fixo) para as amostras de coque verde e serragem *in natura*;
- iv. Determinação do poder calorífico superior e inferior para as amostras de coque verde de petróleo e serragem *in natura*. Obtenção do poder calorífico superior para as amostras de coque verde, serragem e misturas após os processos de pirólise e co-pirólise;
- v. Determinação teor de enxofre para o coque e análise elementar CHN para as amostras de coque verde e serragem *in natura*;
- vi. FTIR para as amostras de coque verde de petróleo e serragem *in natura* e após os processos térmicos de pirólise e co-pirólise dos combustíveis em estudos;
- vii. MEV-EDX para as amostras de coque verde de petróleo e serragem *in natura* e após os processos térmicos de pirólise e co-pirólise dos combustíveis em estudos;

viii. Análise Termogravimétrica para as amostras de coque verde de petróleo e serragem *in natura* e após os processos térmicos de pirólise e co-pirólise dos combustíveis em estudos em atmosfera oxidante;

ix. Estudo Cinético e Termodinâmico para as amostras de coque verde de petróleo e serragem *in natura* e após os processos térmicos de pirólise e co-pirólise dos combustíveis em estudos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS – COQUE VERDE DE PETRÓLEO E SERRAGEM

a) Coque verde de petróleo de baixo teor de enxofre (CVP-BTE), seco e especificado em uma faixa granulométrica entre 200 a 270 mesh. Esta substância foi doada por uma empresa cimenteira da região de Sorocaba.

b) Serragem – a serragem seca foi classificada com uma faixa granulométrica entre 200 a 270 mesh. O material foi cedido pela madeireira SR Madeiras, localizada na cidade de São Roque, região de Sorocaba. A serragem é composta de uma mistura de cinco espécies vegetais: pinus, eucalipto, cedrinho, carambá e garapeira.

4.1.1 Secagem e moagem das amostras

As matérias-primas, coque verde de petróleo, de baixo teor de enxofre, e a serragem foram submetidos a um processo de secagem em estufa Solab, modelo SL-100/42 à temperatura de $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ por um tempo de 24 horas. Em seguida ambos os resíduos passaram por um processo de moagem, moinho de facas Wiley, MA048 – Marconi para adequação das dimensões das partículas visando o aumento da superfície de contato e uma melhor transferência de calor durante os processos de pirólise e co-pirólise. Em seguida ficaram acondicionados em dessecador.

4.1.2 Determinação de granulometria

Com base na norma ASTM-5709-09 adaptada, 2015, o coque verde de petróleo e a serragem secos e moidos foram submetidos às peneiras e classificados com granulometria tipo Tyler no *range* de 200 a 270 mesh.

4.1.3 Determinação de Umidade Total das Amostras

Para a determinação da umidade, recorreu-se as normas ASTM (American Society for Testing and Materials) ASTM D3173-11, 2015 para o CVP e a ASTM E871-82, 2019 para a serragem. O teor de umidade foi determinado, em triplicata, empregando-se um determinador de umidade marca Quimis e modelo Q533M.

4.1.4 Preparo das misturas dos resíduos (CVP e serragem)

Os resíduos de petróleo e de biomassa, secos e com granulometria adequada, foram misturados fisicamente e estruturaram misturas nas seguintes proporções mássicas (%CVP; % SE): (100%; 0%); (25 %; 75 %); (50 %; 50 %); (75 %; 25 %) e (0%; 100%).

4.2 PIRÓLISE E CO-PIRÓLISE

Fazendo uso de uma balança eletrônica analítica da marca Quimis, modelo 0500B210C mediu-se a massa 0,6 g de cada uma das misturas de serragem e coque verde de petróleo descritas no item 4.1.4 para a produção do carvão (MAIA *et al.*, 2017). Foram efetuadas três pesagens para cada uma das proporções estudadas objetivando as análises em triplicata.

As massas, secas e com granulometria de 200 a 270 mesh, foram colocadas em cadinhos de porcelana com tampas ligeiramente abertas para possibilitar a saída de voláteis. Em seguida foram acondicionados em forno mufla marca Quimis, modelo Q318S21 operando na ausência parcial de oxigênio. O processo reacional de co-pirólise foi efetuado em diversas temperaturas objetivando a temperatura ótima de reação química. Operou-se à 550, 500, 450, 400 e 350°C no qual notou-se o início da formação de cinzas nas temperaturas de 550 e 500°C. Como o objetivo dos estudos não estão relacionados a formação de cinzas seguiu-se a pesquisa apenas nas três temperaturas (350, 400 e 450°C) a taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ com um tempo de 25 minutos após alcançar à temperatura de interesse. Decorridos o tempo em questão o forno mufla foi desligado e esperou-se o tempo de 24 horas até que o equipamento chegasse à temperatura ambiente. Em seguida os cadinhos foram removidos e os carvões obtidos foram pesados para o cálculo de rendimento e foram dispostos em dessecador aguardando as futuras análises para caracterização e determinação de poder calorífico (VO *et al.*, 2022; INAYAT *et al.*, 2022).

4.3 ANÁLISE IMEDIATA

Apresentam-se a seguir as metodologias, de análises imediatas, que foram realizadas para os produtos sólidos resultantes da pirólise e da co-pirólise. Os ensaios forma norteados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas e American Society for Testing and Materials, adaptação das normas ABNT NBR 8112, 2015 (método de determinação da análise imediata para carvão vegetal), ABNT NBR 9102, 2014

(cálculo do teor de carbono fixo em coque), norma ASTM D 3175 – 07, 2011 (método para determinação de voláteis para carvão e coque) e norma ASTM E 872-82, 2019 (método de teste padrão para matéria volátil na análise de combustíveis particulados de madeira).

4.3.1 Determinação do Teor de Cinzas

A especificação do teor de cinzas foi executada através da combustão das amostras isentas de umidade e realizada em triplicata. Utilizou-se as normas adaptadas ASTM (American Society for Testing and Materials), norma ASTM D 4422-19, 2019 para o CVP e ASTM D-1102-84, 2021 para a serragem. O procedimento foi realizado em triplicata.

O teor de cinzas foi calculado em concordância com a Equação 2.

$$CZ = ((M_1 - M_0) / M) \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Sendo: CZ é o teor de cinzas (%); M é a massa inicial da amostra (g); M_0 é a massa do cadinho (g); M_1 é a massa final do conjunto cadinho + amostra (g).

4.3.2 Determinação de Material Volátil

Para a determinação do teor de voláteis, utilizou-se as normas ASTM (American Society for Testing and Materials) ASTM D 3175 – 07, 2011 para o CVP e norma ASTM E 872-82, 2019 para a serragem. A determinação do teor de voláteis dos compostos isentos de umidade, foi efetuada em triplicata.

O teor de voláteis foi calculado de acordo com a Equação 3.

$$MV = ((M_2 - M_3) / M) \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

Sendo: MV é o teor de materiais voláteis (%); M é a massa inicial da amostra (g); M₂ é a massa inicial do conjunto cadinho + amostra (g) e M₃ é a massa final do conjunto cadinho + amostra (g).

4.3.3 Determinação de Carbono Fixo

Tendo como fundamento a adaptação da norma ABNT NBR 9102, 2014, para a obtenção do teor de carbono fixo realizado em triplicata, que é uma medida indireta, utilizou-se os valores determinados para o teor de cinzas e voláteis através das equações (2) e (3) e os aplicou na equação 4.

$$CF = 100 - (CZ + MV) \quad (\text{Eq. 4})$$

Sendo: CF é o teor de carbono fixo (%); MV é o teor de materiais voláteis da amostra (%) e CZ é o teor de cinzas (%).

4.4 DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS) E PODER CALORÍFICO INFERIOR (PCI)

Utilizando-se a American Society for Testing and Materials, norma ASTM ASTM D240-09, 2016 (adaptada), o poder calorífico superior (PCS), que foi obtido nos experimentos, obtido em bomba calorimétrica (IKA C-200). Os ensaios foram feitos com massa de 0.50 g, por um tempo médio de 10 minutos com 99.5 % de oxigênio puro, a uma pressão de 2.03 MPa e em triplicata (SUKARTA *et al.*, 2018). Para a obtenção do PCI, poder calorífico inferior, da fração sólida resultante de serragem e

coque verde de petróleo *in natura*, utilizou-se a Equação 5 (MORAIS *et al.*, 2020; CALEGARI, 2006).

$$PCI = PCS - E_c \quad (\text{Eq.5})$$

Onde: PCI é poder calorífico inferior (MJ Kg⁻¹); PCS é poder calorífico superior (MJ kg⁻¹); E_c é a energia consumida para evaporar a água (MJ kg⁻¹ água).

A energia consumida para evaporar a água de evaporação foi determinada através da Equação 6.

$$E_c = \frac{E_v (9 \times (\text{teor de hidrogênio \%}))}{100} \quad (\text{Eq.6})$$

Onde: E_v é a energia de evaporação da água, estabelecida em 560 kcal kg⁻¹ ou 2,442 MJ kg⁻¹ de água.

Para a determinação do PCI, poder calorífico inferior, da serragem e coque verde de petróleo após o processo de pirólise nas temperaturas de 350, 400 e 450°C utilizou-se a Equação 7 (GAMA *et al.*, 2020).

$$PCI = [(PCS - 25,11 \times U) / (100+U)] \times 100 \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde: PCI = poder calorífico inferior (kcal kg⁻¹); PCS = poder calorífico superior (kcal kg⁻¹) e U = umidade, base úmida (%).

4.5 DETERMINAÇÃO TEOR DE ENXOFRE E ANÁLISE ELEMENTAR (CHN)

Os ensaios para a determinação do teor de enxofre foram realizados em duplicata, através da digestão das amostras utilizando a metodologia de Schöniger e também lixiviação por micro-ondas, empregando-se o espectrômetro óptico de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, Radial) da marca Spectro, modelo Arcos.

Os ensaios de análise elementar (CHN) foram efetuados em duplicata utilizando-se o equipamento Perkin Elmer – CHN 2400.

Ambos os ensaios foram realizados pelo Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo (Central Analítica).

4.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Para a realização dos ensaios de FTIR, feitos em duplicata, detecção e coleta de faixa de espectro de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, utilizou-se em torno de 2.5 mg de massa para cada análise efetuada através de um espectrofotômetro modelo Cary 630 FTIR Spectrometer da marca Agilent Technologies.

4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA POR RAIOS-X (EDX)

Para as análises de MEV-EDX, fez-se o uso do equipamento TM3000 (Tabletop Microscope) marca Hitachi com os softwares TM3000, versão 02.03.02 (MEV) e Quantax70 (EDX). As análises foram feitas em três pontos dissemelhantes e não sobrepostos da mesma amostra, monitoradas sob uma diferença de potencial na faixa de 0 a 5 keV com aumento 60, 250, 500 e 1000 x utilizando-se uma quantidade mássica em torno de 5 mg colocadas em uma fita de carbono.

4.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA

As amostras sólidas, coque verde de petróleo, serragem e mistura de ambos nas proporções descritas no item 4.1.4 foram caracterizadas por termogravimetria (TG) e em termos diferenciais termogravimétricos (DTG) em um analisador termogravimétrico (TGA–DSC simultâneo, TA Instruments SDT Q600, software TA Instruments). O comportamento térmico, das substâncias em estudo, foi analisado em atmosfera oxidante, observando-se as reações de combustão, com vazão de 100 mL min⁻¹, temperatura de 25 a 800°C com taxas de aquecimento 10,15 e 20°C min⁻¹. Para cada ensaio, utilizou-se em torno de 2 mg de cada amostra sólida disposta em cadinho de platina.

4.9 ESTUDOS CINÉTICOS E PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Toda a parte da pesquisa envolvendo cinética foi norteado pelas recomendações fornecidas pela Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (VYAZOVKIN et al., 2014).

Via de regra os estudos cinéticos objetivam-se na determinação da energia de ativação e fator pré-exponencial (ou fator de frequência) os quais foram determinados através das curvas não isotérmicas TG/DTG por meio de três razões de aquecimento distintas (10, 15 e 20 °C min⁻¹). No presente trabalho, para os cálculos da energia de ativação e fator pré-exponencial, utilizou-se os modelos isoconvencionais de Ozawa-Flynn-Wall (OFW), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Friedman.

Os métodos isoconvencionais utilizados para estudos da decomposição térmica de substâncias sólidas avaliam a energia de ativação em valores gradativos de conversão de reagentes em produtos em uma única etapa de reação pressupondo que a cinética independe da taxa de aquecimento. Os métodos de OFW e KAS são amplamente aceitos em função de sua simplicidade e confiabilidade (DAMARTZIS et al., 2011; MA, et al., 2019; MOHIT et al., 2023).

Os parâmetros termodinâmicos, considerados na presente pesquisa, foram entalpia, entropia e energia livre de Gibbs.

4.9.1 Ozawa-Flynn-Wall (OFW)

De acordo com a literatura o modelo OFW é um dos mais utilizados para os estudos cinéticos embasados nas análises termogravimétricas (DAMARTZIS *et al.*, 2011; MAIA *et al.*, 2017; PERES, 2020). Utilizou-se as curvas TG e DTG dos compostos em estudo com base nos dados obtidos de redução de massa em função da elevação da temperatura e aplicou-se a Equação 8 (CASTELLÓ *et al.*; 2011; MAIA *et al.*, 2017; PERES, 2020).

$$\ln(\beta) = C\alpha - \left(\frac{Ea}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde: β é a taxa de aquecimento em $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, $C\alpha$ é uma função do grau de conversão α , R é a constante universal dos gases, sendo utilizado seu valor no sistema universal de unidades de $8.31 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e T é a temperatura na escala absoluta (Kelvin) que caracteriza a razão de aquecimento e a conversão da massa. Com o valor de $C\alpha$ conhecido gerou-se o gráfico $\ln\beta$ versus $1/T$ e por regressão linear através da inclinação da reta obteve-se o valor da energia de ativação. Para tal determinação levou-se em consideração três valores distintos de razão de aquecimento (β), iguais valores de grau de conversão (α) em temperaturas distintas.

4.9.2 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

Este modelo, também utilizado para a determinação dos dados cinéticos, atinge resultados bastante satisfatórios com a aplicação da Equação 9. Cabe salientar que o método KAS é considerado um dos melhores modelos matemáticos aplicados nos

cálculos cinéticos de estudos de degradação térmica de substâncias sólidas (CASTELLO, *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2015; MAIA *et al.*, 2017).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot Ea}{g(\alpha)R}\right) - \left(\frac{Ea}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Eq.9})$$

Onde: Ea é energia de ativação aparente (KJ mol^{-1}), A é o fator pré- exponencial (s^{-1}) para um determinado grau de conversão (α). Constrói-se o gráfico $\ln(\beta/T^2)$ versus $1/T$ que possibilita que seja feita uma regressão linear o qual obtém-se a energia de ativação por meio da inclinação da reta ($-Ea/R$).

4.9.3 Friedman

É um método diferencial que determina os parâmetros cinéticos fazendo uso da Equação 10. A metodologia é baseada na construção do gráfico de $\ln(d\alpha/dt)$ para um determinado valor de conversão versus a temperatura para esta dada conversão em distintas taxas de aquecimento linear. Como resultado obtém-se os valores de energia de ativação e o fator de frequência para cada fração de conversão. Os valores de energia de ativação são provenientes da inclinação da reta (Ea/R) e o fator de frequência é determinado a partir da interceptação de $\ln(A(1-\alpha)^n)$, considerando $n = 1$ (FARIAS *et al.*, 2019).

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A) + n \cdot \ln(1 - \alpha) - \frac{Ea}{R \cdot T} \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde: Ea é energia de ativação aparente (KJ mol^{-1}), A é o fator pré- exponencial (s^{-1}) para um determinado grau de conversão (α), T é a temperatura na escala absoluta (Kelvin) e R é a constante universal dos gases ($8,31 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

4.9.4 Parâmetros Termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos, como a entalpia (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG) e entropia (ΔS) serão determinados utilizando as Equações 11, 12, 13 e 14 (MAIA *et al.*, 2017; MALLICK *et al.*, 2018; MA *et al.*, 2019; NAQVI *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2022; SINGH *et al.*, 2022; LEE *et al.*, 2023).

A temperatura do pico máximo da DTG na escala absoluta (K) é representada por T_m ; K_b é a constante de Boltzmann ($1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) e H é a constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$).

$$A = \beta \cdot Ea \cdot \exp\left(\frac{Ea}{R \cdot T_m}\right) / R \cdot T_m^2 \quad (\text{Eq.11})$$

$$\Delta H = Ea - RT \quad (\text{Eq.12})$$

$$\Delta G = Ea + R \cdot T_m \cdot \ln\left(\frac{K_b \cdot T_m}{H \cdot A}\right) \quad (\text{Eq.13})$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_m} \quad (\text{Eq.14})$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISE IMEDIATA

Iniciou-se o trabalho pela análise imediata objetivando ter um norteamento para a produção dos carvões com potencial para o fornecimento de energia térmica. Através dessa análise pode-se ter um conhecimento de algumas propriedades químicas, como teor de cinzas, carbono fixo e voláteis, a princípio do coque verde do petróleo e da serragem *in natura*. Nesta pesquisa, que produziu combustíveis sólidos, buscou-se materiais com elevados teores de carbono fixo, baixos teores de voláteis e cinzas. A princípio a análise imediata foi realizada para as matérias-primas puras, coque verde de petróleo e serragem, sem o processo de pirólise e co-pirólise para as misturas nas proporções mássicas de serragem e coque verde de petróleo (em porcentagem): 25:75; 50:50 e 25:75. Para a especificação do teor de umidade (TU) empregou-se as matérias-primas *in natura* enquanto que para a determinação de materiais voláteis (MV), cinzas (CZ) e carbono fixo (CF) empregou-se o coque verde de petróleo, serragem e misturas secas.

A Tabela 5 mostra os resultados alcançados para a análise imediata efetuada para a o coque verde de petróleo de baixo teor de enxofre (CVP-BTE) e serragem (SE).

Tabela 5 - Teor de umidade (TU), materiais voláteis (MV), cinzas (CZ) e carbono fixo (CF) do coque verde de petróleo de baixo teor de enxofre, da serragem e das misturas.

Propriedades (%)	CVP	SE	25SE:75CVP	50SE:50CVP	75SE:25CVP
TU	0,95	16,0	5,50	9,00	14,50
MV	11,50	79,50	58,07	72,22	88,63
CZ	0,35	0,52	0,91	0,71	0,95
CF	88,15	19,98	41,02	27,07	10,42

Fonte: Autoria própria.

Na literatura não foi encontrado dados de poder calorífico, carbono fixo, cinzas, umidade e teor de voláteis para a mistura da biomassa vegetal estudada composta por cinco espécies de plantas (eucalipto, pinheiro, cedrinho, carambá e garapeira). Em função disso utilizou-se dados de espécies vegetais separadas como por exemplo, eucalpto, pinheiro e cedrinho para as discussões comparativas desta pesquisa. Em relação ao coque verde de petróleo de baixo teor de enxofre encontrou-se dados específicos do combustível analisado (SILVA *et al.*, 2017; YU *et al.*, 2021).

Referente à umidade e teor de cinzas atribui-se o ótimo desempenho do material como combustível aquele que apresentar o menor teor de cinzas (que irá representar a fração inorgânica) e baixa umidade, uma vez que tais características não contribuem para a geração de energia e até podem prejudicar o fornecimento da mesma, bem como poderá afetar na vida útil de equipamentos utilizados na produção de energia (FERREIRA *et al.*, 2014; BARREIROS *et al.*, 2020).

Iniciando o primeiro parâmetro, teor de umidade, obteve-se valores esperados com as características dos materiais estudados 0,98% para o coque, matéria orgânica de origem fóssil, o qual a literatura apresenta uma média de 1,00% de teor de umidade. Obteve-se 16% para a serragem que é matéria orgânica proveniente da biomassa lignocelulósica. Resultados obtidos condizentes com a média encontrada na literatura para o eucalipto e pinheiro referente à serragem na faixa de 10 a 20 % (OLIVEIRA *et al.*, 2005; SILVA *et al.*, 2014; STOLF *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2017; YU *et al.*, 2021).

As cinzas são as substâncias que não geram energia térmica pelo processo de queima uma vez que as mesmas não entram em combustão mantendo-se na forma sólida. Desta forma essas substâncias são indesejáveis no quesito fornecimento de energia via combustão (CHAVES *et al.*, 2013). Para a serragem, obteve-se experimentalmente um teor de cinzas de 0,52% (Tabela 5) e está de acordo com a literatura que se encontra entre 0,26 e 1,24% tendo a planta eucalipto como parâmetro de referência. Cabe observar que o teor de cinzas máximo originado da biomassa proveniente de eucalipto é de 1,00% (CASTRO *et al.*, 2013; CHAVES *et al.*, 2013; JESUS *et al.*, 2017; HABITZREITER *et al.*, 2019).

Para o coque verde de petróleo o teor de cinzas resultante experimentalmente foi de 0,35% que é um valor condizente com a literatura estudada para o coque verde nacional que se encontra entre 0,2 a 0,6 % (MALAQUIAS, 2022; AGRA *et al.*, 2016; AGRA *et al.*, 2017; YU *et al.*, 2021).

Em relação ao teor de material volátil para a serragem encontrou-se 79,5% o qual encontra-se dentro da faixa aceitável para biomassa que apresenta valores entre 75% a 85% (CHAVES *et al.*, 2013; PROTÁSIO *et al.*, 2015). Para o coque verde de petróleo o teor de voláteis obtidos foi de 11,5% que está dentro da faixa dos valores 10 a 14 % relatados na bibliografia estudada (AGRA *et al.*, 2016; AGRA *et al.*, 2017; YU *et al.*, 2021).

O teor de carbono fixo obtido para a serragem foi de 19,98% enquanto que para o coque foi de 88,15%; são valores esperados em função das características das substâncias analisadas e de acordo com a literatura, para a biomassa da madeira entre 18 a 21% e faixa média para o coque entre 79 a 90% (SILVA *et al.*, 2015; NONES *et al.*, 2015; AGRA *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2016; AGRA *et al.*, 2017; WEI *et al.*, 2017; YU *et al.*, 2021).

Os valores determinados para as misturas 25SE:75CVP; 50SE:50CVP e 75SE:25CVP foram intermediários aos obtidos para a serragem e para o coque verde de petróleo.

5.2 PODER CALORÍFICO

Para a especificação de poder calorífico (PC) foi considerado as matérias-primas *in natura* e compostos obtidos da metodologia de pirólise e co-pirólise previamente secos. Pode-se observar que cada faixa de temperatura do processo de produção de carvão gerou combustíveis com valores de poder calorífico distintos.

A Tabela 6 mostra os valores de Poder Calor Calorífico Superior (PCS) obtidos experimentalmente para as matérias-primas secas antes e depois do processo de pirólise nas temperaturas de 350, 400 e 450°C. A Tabela 6 também apresenta Poder Calorífico Inferior (PCI) resultante da aplicação das equações (5) e (7) das substâncias em estudo sem e com a reação de pirólise.

Tabela 6 - PCS e PCI para as matérias-primas secas antes e depois do processo de pirólise nas temperaturas de 350, 400 e 450°C.

MATÉRIAS-PRIMAS	PCS (MJ kg⁻¹)	PCI (MJ kg⁻¹)
Serragem (SE)	19,29	17,97
Coque verde de petróleo (CVP)	35,73	35,00
Serragem 350°C	20,13	16,78
Serragem 400°C	19,98	16,33
Serragem 450°C	18,71	14,98
Coque verde de petróleo 350°C	30,39	28,26
Coque verde de petróleo 400°C	29,89	27,42
Coque verde de petróleo 450°C	29,13	26,38

Fonte: Autoria própria.

Efetuuou-se o procedimento experimental para a obtenção do PCS, através da bomba calorimétrica, para as misturas de serragem (SE) e coque verde de petróleo de baixo teor de enxofre (CVP) resultantes do processo de co-pirólise. As proporções mássicas analisadas, em percentagem mássica, foram 25SE:75CVP; 50SE:50CVP e 25SE:75CVP obtidas nas temperaturas de 350, 400 e 450°C.

A Tabela 7 expõe os valores de PCS, em MJ kg⁻¹, para os produtos da co-pirólise nas proporções 25SE:75CVP; 50SE:50CVP e 25SE:75CVP, em percentagem em massa, nas temperaturas de 350, 400 e 450°C.

Tabela 7 - PCS para as misturas *in natura* e para os produtos resultantes da co-pirólise nas proporções mássicas 25SE:75CVP; 50SE:50CVP e 25SE:75CVP nas temperaturas de 350, 400 e 450°C.

PROPORÇÕES MÁSSICAS	PCS (MJ kg ⁻¹) <i>in natura</i>	PCS (MJ kg ⁻¹) 350°C	PCS (MJ kg ⁻¹) 400°C	PCS (MJ kg ⁻¹) 450°C
25SE:75CVP	31,23	30,10	28,50	27,09
50SE:50CVP	27,71	28,82	28,76	28,15
75SE:25CVP	23,45	26,81	26,27	26,09

Fonte: Autoria própria.

Via de regra, para a verificação do potencial energético de um determinado combustível sólido, a principal característica ou propriedade analisada é o seu poder calorífico que sofre influência da umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo. Para um combustível proveniente da biomassa o poder calorífico juntamente com o teor de umidade são dois fatores essenciais para a avaliação da eficiência energética do material sólido (BRAND, 2010; FERREIRA *et al.*, 2014).

Considera-se destacar que para materiais com elevados valores de carbono fixo e baixo teor de voláteis queimam mais lentamente, possuem maior estabilidade térmica, temperatura de ignição elevada e resultam em um elevado poder calorífico. E para combustíveis com baixos níveis de carbono fixo e alto teor de material volátil apresentarão características opostas as mencionadas acima resultando em um baixo valor de poder calorífico (SILVA *et al.*, 2015; PROTÁSIO *et al.*, 2015).

Observando à Tabela 5 pode-se notar que o coque verde de petróleo apresentou as características de alto teor de carbono fixo e baixo teor de voláteis, enquanto que a serragem resultou em baixo teor de carbono fixo e alto teor de voláteis. Como resultado, o coque pode ser julgado um combustível de maior eficiência energética quando comparado à serragem onde possui um valor superior de poder calorífico, no caso de PCS 35,73 MJ kg⁻¹ e valor 19,29 MJ kg⁻¹ para a serragem (vide Tabela 6). Os resultados de poder calorífico determinados para a serragem, usando como base as plantas eucálikto, pinheiro e cedrinho, e coque verde de petróleo nacional estão de acordo com a literatura. Para a serragem dentro do intervalo de 14,0 a 20,5 MJ kg⁻¹ e para o coque verde de petróleo entre 31,0 a 36,5 MJ kg⁻¹ (FREITAS *et al.*, 2011; CHAVES *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2014; FERREIRA *et al.*, 2014).

PROTÁSIO *et al.*, 2015; JESUS *et al.*, 2017; SILVA, 2018; HABITZREITER *et al.*, 2019; PETROBRAS, 2019; ZANUNCIO *et al.*, 2019).

A reação térmica do coque verde de petróleo juntamente com a biomassa lignocelulósica (serragem) é considerada uma boa opção para obtenção de energia. A serragem apresenta, em sua composição, um teor mais elevado de hidrogênio e no decorrer do processo de co-pirólise irá doar hidrogênio ao coque verde de petróleo (material carbonáceo) (QUAN and GAO, 2016; SINGH *et al.*, 2022). Ainda no momento da co-pirólise a biomassa que apresenta maior teor de oxigênio poderá aumentar a reatividade do coque verde de petróleo. Deste modo observa-se o efeito da sinergia entre as duas substâncias na conversão térmica (KONWAR *et al.*, 2019; SINGH *et al.*, 2022).

Realizou-se a técnica de pirólise para a serragem e coque verde de petróleo bem como a co-pirólise da mistura das duas substâncias sólidas em três proporções em três temperaturas distintas e efetuou-se a determinação do poder calorífico superior em bomba colorimétrica (Tabelas 6 e 7). Também realizou-se os experimentos, para a determinação do poder calorífico superior, para as misturas 25SE:75CVP, 50SE:50CVP e 75SE:25CVP *in natura* objetivando um comparativo dos resultados obtidos *in natura* e após a co-pirólise (Tabela 7).

Notou-se que os valores mais elevados de poder calorífico foram os resultantes dos processos de pirólise e co-pirólise à temperatura de 350°C (Tabelas 6 e 7).

Pode-se observar que os carvões resultantes da co-pirólise obtiveram maior valor de poder calorífico na proporção mássica (em porcentagem) de 25SE:75CVP e menor valor de poder calorífico na proporção 75SE:25CVP e valor intermediário na proporção 50SE:50CVP. Tais resultados alcançados estão de acordo com o almejado uma vez que o coque verde de petróleo, material de origem fóssil, apresenta um valor significativamente superior de poder calorífico quando comparado a biomassa da madeira (serragem) (CHAVES *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2014; HABITZREITER, 2019; PETROBRAS, 2019; REVELES *et al.*, 2021).

5.3 DETERMINAÇÃO TEOR DE ENXOFRE E ANÁLISE ELEMENTAR (CHN)

Para as matérias-primas *in natura* realizou-se análise elementar identificando as composições mássicas dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio. Para o coque verde de petróleo, por se tratar de uma substância de origem fóssil, efetuou-se também a determinação do teor de enxofre. Os resultados da análise elementar e teor de enxofre da serragem e coque verde de petróleo estão demonstradas na Tabela 8.

Tabela 8 - Teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre para o coque verde de petróleo (CVP) e serragem (SE) *in natura*.

MATÉRIAS-PRIMAS	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)
CVP	90,94	3,29	2,63	0,51
SE	48,02	6,01	0,15	-

Fonte: Autoria própria.

Para o fornecimento energético é esperado que o combustível seja constituído de elevados valores de carbono e hidrogênio para auxiliar na elevação do valor do poder calorífico (DEMIRBAS, 2004).

Para a serragem, biomassa lignocelulósica, encontrou-se 48,08% de carbono e 6,01% de hidrogênio que são valores que estão de acordo com a literatura que se encontra na faixa de 48 a 50% de carbono e 6 a 6,7% de hidrogênio tomando como parâmetros as espécies vegetais eucalipto, pinheiro e cedro (PROTÁSIO *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2016). O valor encontrado para o nitrogênio 0,15% também está dentro da média relatada na literatura com valor máximo de 0,46%. Neste trabalho não foi determinado experimentalmente o valor do teor de enxofre para a serragem visto que para a biomassa da madeira a quantidade de enxofre é relativamente insignificante podendo chegar a um valor de 0,01% (PROTÁSIO *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2016).

Para o coque verde de petróleo encontrou-se o valor de 90,94% de carbono e 3,29% de hidrogênio, valores estes que se encontram dentro da variação descrita na literatura de 79 a 91,5% de carbono e 2,17 a 4,2% de hidrogênio. O teor de nitrogênio de 2,63% também se encontra dentro da faixa esperada entre 1,4 a 3,0 % (NEVES *et al.*, 2011; REIS *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2016; WEI *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2019;

PETROBRÁS, 2019). Em relação ao teor de enxofre de 0,51% valor referente ao coque verde de petróleo de baixo teor de enxofre com valor máximo aceito até 1,00% (NEVES *et al.*, 2011; REIS *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2016; WEI *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2019; PETROBRÁS, 2019)

A nível ambiental o combustível ideal é aquele que apresenta mínimos teores de nitrogênio e enxofre uma vez que durante a sua combustão ocorrerá a formação de menores teores de gases NO_x e SO_x os quais contribuem para a formação das chuvas ácidas prejudicando o meio ambiente. No caso desta pesquisa o combustível proveniente da biomassa apresentará características positivas na visão ambiental quando comparado com o proveniente do petróleo (MENEZES *et al.*, 2022).

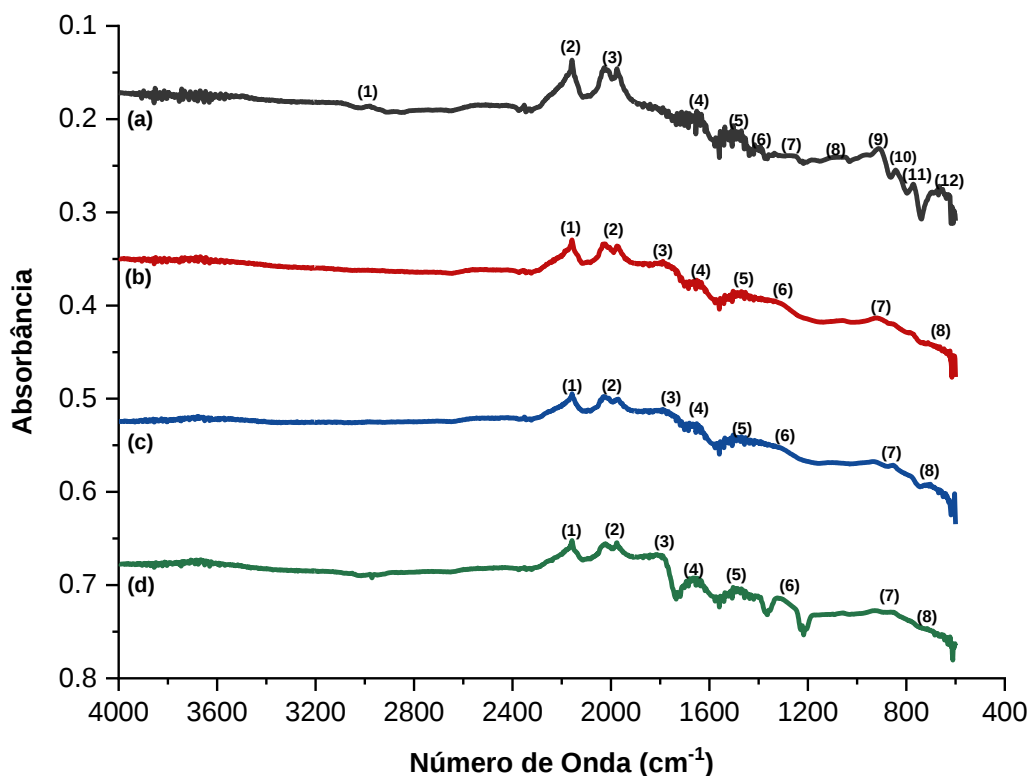
5.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Informações sobre grupos funcionais de superfície e comportamento de ligação química foram obtidas por FTIR. Por intermédio de ensaios de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier obteve-se informações sobre os grupos funcionais e ligações químicas dos combustíveis em estudo obtidos das reações de pirólise e co-pirólise. Para efeito comparativo também efetuou-se a análise de FTIR para as matérias-primas *in natura*.

Efetuiu-se as análises de FTIR para os insumos *in natura*, pirolisados e para os produtos resultantes dos processamentos de co-pirólise nas temperaturas de 350, 400 e 450°C.

A Figura 10 representa os espectros de FTIR para o coque verde de petróleo *in natura* e após ser submetido ao processo de pirólise nas temperaturas de 350, 400 e 450°C.

Figura 10 - Espectros de FTIR para (a) CVP *in natura*, (b) CVP-350°C, (c) CVP-400°C e (d) CVP-450°C.



Fonte: Autoria própria.

Para o CVP *in natura*, Figura 10 (a), tem-se para os pontos (1) 3099, 2980 cm⁻¹ representam o alongamento assimétrico e simétrico estiramento C-H das vibrações dos grupos CH₂ e CH₃ para aromáticos e alifáticos (SILVERSTEIN *et al.*, 2017; FENG *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2020); (2) 2156 cm⁻¹ estiramento devido a presença de tripla ligação ou duas duplas ligações acumuladas para os possíveis grupos isonitrilas, cianatos, isocianatos, tiocianatos ou isotiocianatos (SILVERSTEIN *et al.*, 2017) ; (3) 2022 e 1973 cm⁻¹ estiramento assimétrico de C=C=C (duplas ligações entre carbonos acumuladas - a absorção pode ser considerada um caso extremo de absorção exocíclica C=C) (WERKELIN *et al.*, 2010; SILVERSTEIN *et al.*, 2017); (4) 1681 cm⁻¹ refere-se ao estiramento C=O para cetonas ou amidas (SILVERSTEIN *et al.*, 2017; FENG *et al.*, 2019); (5) 1515 cm⁻¹ estiramento C=N (SILVERSTEIN *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2020); (6) 1405 cm⁻¹ vibração C-H de metileno (SILVERSTEIN *et al.*, 2017); (7) 1260 cm⁻¹ refere-se a estiramento de ligação C-O-C (éter aril-alquímico)

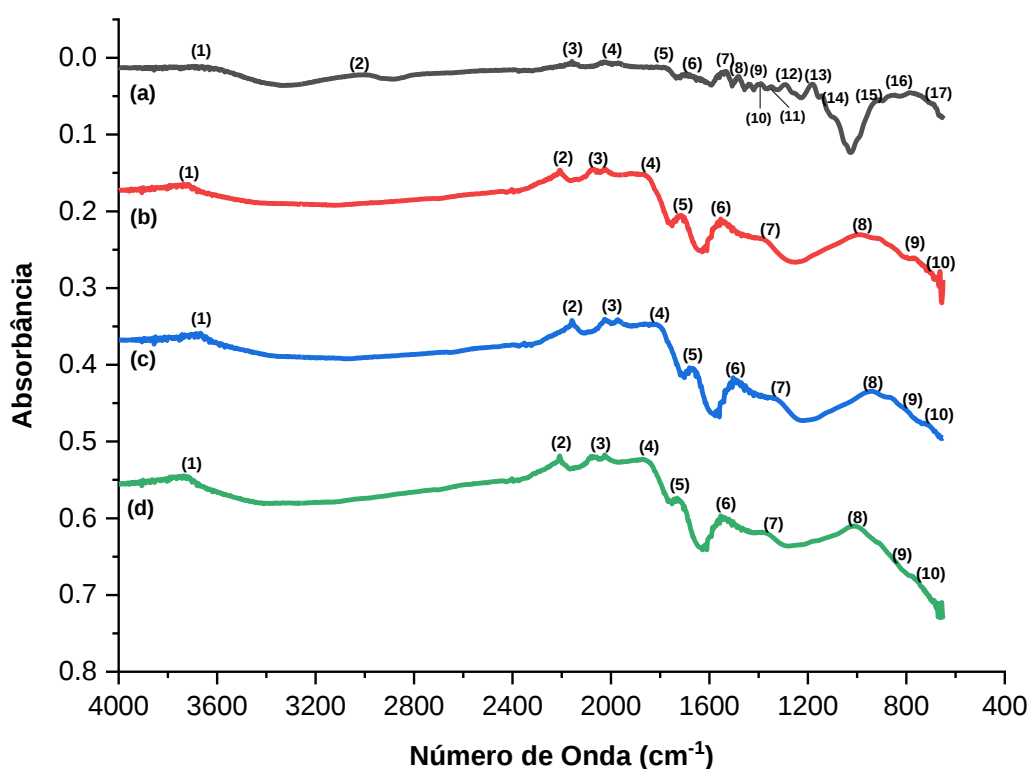
(SILVERSTEIN *et al.*, 2017; FENG *et al.*, 2019); (8) 1058 cm^{-1} estiramento C-N (amina alifática) (SILVERSTEIN *et al.*, 201; XIAO *et al.*, 2015); (9,10,11,12) 913, 833, 764, 650 cm^{-1} vibração de estiramento C-H fora do plano (anéis aromáticos) (SILVERSTEIN *et al.*, 2017; XIAO *et al.*, 2015; ALCANTARA *et al.*, 2002).

Em função da origem do petróleo brasileiro, que não é constituído por grupos fenólicos e carboxílicos, não foi observada a banda no número de onda 3600 cm^{-1} a qual representa a vibração de estiramento de ligação O-H (hidroxila) que ocorre em função das interações intra e intermoleculares, que acontecem devido à presença de grupos carboxílicos e fenólicos (MENEZES *et al.*, 2022; FENG *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2020).

Comparando-se o espectro do CVP sem ser submetido à pirólise com os espectros após à pirólise notou-se que os espectros são correspondentes certificando a presença dos mesmos grupos funcionais orgânicos. Os resultados de FTIR, após o processo de pirólise, para o coque verde de petróleo de baixo teor de enxofre nas três temperaturas distintas de reação mostraram-se similares em oito bandas de absorção, Figura 10 b,c,d. Pode-se observar nos espectros dos materiais resultantes da pirólise que algumas bandas não se fizeram presentes em comparação ao mesmo material sem ser submetido à pirólise. Este fato pode ser esclarecido em virtude que durante a reação de pirólise moléculas de maior complexidade se decompõem em compostos de baixo peso molecular. Essas substâncias são voláteis e não irão mais constituir o carvão originado da pirólise. As principais bandas observados, Figura 10 b,c,d foram: (1) 2160 cm^{-1} estiramento devido a presença de tripla ligação ou duas duplas ligações acumuladas para os possíveis grupos isonitrilas, cianatos, isocianatos, tiocianatos ou isotiocianatos (SILVERSTEIN *et al.*, 2017); (2) 2020 e 1970 cm^{-1} estiramento assimétrico de $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ (duplas ligações entre carbonos acumuladas - a absorção pode ser considerada um caso extremo de absorção exocíclica $\text{C}=\text{C}$) (WERKELIN *et al.*, 2010; SILVERSTEIN *et al.*, 2017); (3) 1750 cm^{-1} refere-se ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ (SILVERSTEIN *et al.*, 2017; FENG *et al.*, 2019); (4) 1560 cm^{-1} estiramento $\text{C}=\text{N}$ (SILVERSTEIN *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2020); (5) 1415 cm^{-1} vibração C-H de metileno (SILVERSTEIN *et al.*, 2017); (6) 1260 cm^{-1} refere-se a estiramento de ligação C-O-C (éter aril-alquímico) (SILVERSTEIN *et al.*, 2017; FENG *et al.*, 2019); (7,8) $915,704\text{ cm}^{-1}$ representam as vibrações de estiramento C-H fora do plano (anéis aromáticos) (SILVERSTEIN *et al.*, 2017; XIAO *et al.*, 2015; ALCANTARA *et al.*, 2002).

A Figura 11 apresenta os espectros de FTIR para a serragem *in natura* e após ser submetida ao processo de pirólise nas temperaturas de 350, 400 e 450°C.

Figura 11 - Espectros de FTIR para (a) SE *in natura*, (b) SE-350°C, (c) SE-400°C e (d) SE-450°C.



Fonte: Autoria própria.

Para a serragem *in natura*, Figura 11 (a), têm-se para os pontos (1) 3640 cm^{-1} o qual representa a vibração de estiramento de ligação O-H (hidroxila) que foi devido à presença dos grupos funcionais fenol e álcool para a lignina, celulose e hemicelulose (CHENG *et al.*, 2017; SILVERSTEIN *et al.*, 2017; BOUKIR *et al.*, 2019); (2) 2996 cm^{-1} representa a vibração de estiramento C-H das vibrações dos grupos CH_2 e CH_3 para alifáticos (EMMANUEL *et al.*, 2015; SILVERSTEIN *et al.*, 2017; GONULTAS; CANADAN, 2018); (3) 2158 cm^{-1} estiramento devido a presença de tripla ligação ou duas duplas ligações acumuladas para os possíveis grupos isonitrilas, cianatos, isocianatos, tiocianatos ou isotiocianatos (SILVERSTEIN *et al.*, 2017); (4) 2025 e 1970

cm⁻¹ estiramento assimétrico de C=C=C (duplas ligações entre carbonos acumuladas - a absorção pode ser considerada um caso extremo de absorção exocíclica C=C) (WERKELIN *et al.*, 2010); (5) 1830-1790 cm⁻¹ região que ocorre sobreposição de bandas onde, possivelmente, ocorre o estiramento C=O para anidridos acíclicos saturados (SILVERSTEIN *et al.*, 2017); (6) 1700 cm⁻¹ refere-se ao estiramento C=O, que são ligações carbonílicas não conjugadas em hemicelulose, respectivamente aos grupos funcionais aldeídos, cetonas e ésteres (COSTA *et al.*, 2011; SILVERSTEIN *et al.*, 2017; GONULTAS E CANADAN, 2018); (7) 1540 cm⁻¹ relacionada a deformação angular das ligações C=C de anéis aromáticos para lignina (EMMANUEL *et al.*, 2015; GONULTAS; CANADAN, 2018); (8) 1470 cm⁻¹ deformação angular C-H assimétrica de CH₃ e CH₂ para ligninas (H₃C-O-Ar) e hemiceluloses (H₃C-(C=)-O-) (EMMANUEL *et al.*, 2015; GONULTAS; CANADAN, 2018; BOUKIR *et al.*, 2019); (9) 1435 cm⁻¹ vibração C-H da estrutura de anel aromático (GONULTAS; CANADAN, 2018); (10) 1393 cm⁻¹ deformação angular C-H simétrica de CH₃ em celulose e hemicelulose (GONULTAS; CANADAN, 2018; BOUKIR *et al.*, 2019) ; (11) 1345 cm⁻¹ deformação angular simétrica C-H de CH₃ para celulose e lignina (EMMANUEL *et al.*, 2015); (12) 1289 cm⁻¹ representa a vibração de estiramento de ligação C-O para a celulose (EMMANUEL *et al.*, 2015); (13), (14) 1184 cm⁻¹, 1132 cm⁻¹ vibrações de estiramento assimétrico C-O-C para celulose e hemicelulose (PASTORE *et al.*, 2008; GONULTAS; CANADAN, 2018; BOUKIR *et al.*, 2019); (15) 917 cm⁻¹ deformação de estiramento C-C para a celulose e hemicelulose (EMMANUEL *et al.*, 2015); (16) 853 cm⁻¹ deformação angular da ligação C-H da lignina (EMMANUEL *et al.*, 2015) ; (17) 780 cm⁻¹ deformação angular da ligação C-C da hemicelulose (EMMANUEL *et al.*, 2015).

Verificando-se o espectro da serragem sem passar pelo processo da pirólise com os espectros após à pirólise notou-se que os espectros são bastante similares garantindo a ocorrência dos mesmos grupos funcionais orgânicos. Os resultados de FTIR, após o processo de pirólise, para a serragem nas três temperaturas distintas de reação mostraram-se similares em relação a dez bandas de absorção na região do infravermelho.

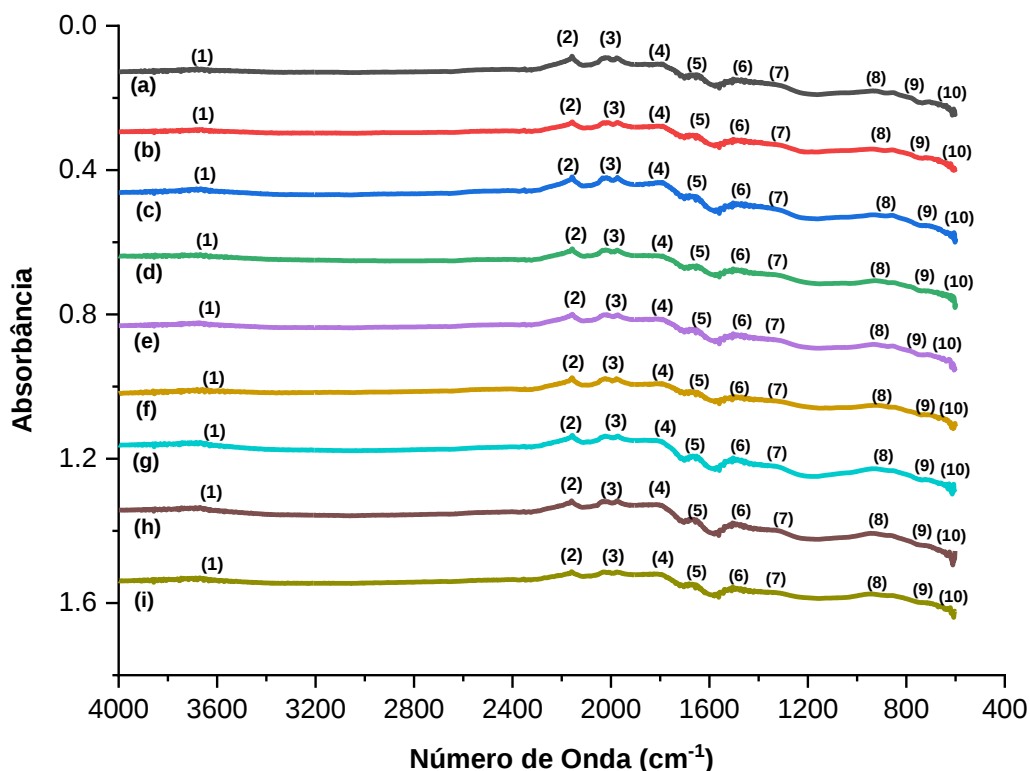
Observou-se também que algumas bandas dos espectros de FTIR não se fizeram presentes após a reação da pirólise nas três temperaturas estudadas. Isto ocorreu porque o mecanismo reacional de pirólise é o agente causador da formação ou eliminação de compostos voláteis uma vez que moléculas orgânicas de grande

peso molecular se decompõem em substâncias mais simples e de baixo peso molecular (MAIA, 2017).

As principais bandas observados foram: (1) 3660 – 3640 cm^{-1} o qual representa a vibração de estiramento de ligação O-H (hidroxila) que foi devido à presença dos grupos funcionais fenol e álcool para a lignina, celulose e hemicelulose (CHENG *et al.*, 2017; SILVERSTEIN *et al.*, 2017; BOUKIR *et al.*, 2019); (2) 2163 cm^{-1} estiramento devido a presença de tripla ligação ou duas duplas ligações acumuladas para os possíveis grupos isonitrilas, cianatos, isocianatos, tiocianatos ou isotiocianatos (SILVERSTEIN *et al.*, 2017); (3) 2025 e 1972 cm^{-1} estiramento assimétrico de C=C=C (duplas ligações entre carbonos acumuladas - a absorção pode ser considerada um caso extremo de absorção exocíclica C=C) (WERKELIN *et al.*, 2010); (4) 1840-1790 cm^{-1} região que ocorre sobreposição de bandas onde, possivelmente, ocorre o estiramento C=O para anidridos acíclicos saturados (SILVERSTEIN *et al.*, 2017); (5) 1670-1700 cm^{-1} refere-se ao estiramento C=O, que são ligações carbonílicas não conjugadas em hemicelulose, respectivamente aos grupos funcionais aldeídos, cetonas e ésteres (COSTA *et al.*, 2011; SILVERSTEIN *et al.*, 2017; GONULTAS; CANADAN, 2018); (6) 1502-1540 cm^{-1} relacionada a deformação angular das ligações C=C de anéis aromáticos para lignina (EMMANUEL *et al.*, 2015; GONULTAS E CANADAN, 2018); (7) 1360-1393 cm^{-1} deformação angular C-H simétrica de CH₃ em celulose e hemicelulose (GONULTAS; CANADAN, 2018; BOUKIR *et al.*, 2019); (8) 938 cm^{-1} deformação de estiramento C-C para a celulose e hemicelulose (EMMANUEL *et al.*, 2015); (9) 856 cm^{-1} deformação angular da ligação C-H da lignina e etila da hemicelulose (EMMANUEL *et al.*, 2015); (10) 718 cm^{-1} representa a vibração de estiramento C-H fora do plano (anéis aromáticos) (SILVERSTEIN *et al.*, 2017).

A Figura 12 mostra os espectros de FTIR da mistura de serragem e coque verde de petróleo após o processo de co-pirólise nas proporções mássicas de: 25%SE:75%CVP nas temperaturas de (a) 350°C, (b) 400°C, (c) 450°C; 50%SE:75%CVP nas temperaturas (d) 350°C, (e) 400°C, (f) 450°C e 75%SE:25%CVP nas temperaturas (g) 350°C, (h) 400°C, (i) 450°C.

Figura 12 - Espectros de FTIR das misturas resultantes da co-pirólise: 25%SE:75%CVP (a) 350°C, (b) 400°C, (c) 450°C; 50%SE:75%CVP (d) 350°C, (e) 400°C, (f) 450°C e 75%SE:25%CVP (g) 350°C, (h) 400°C, (i) 450°C.



Fonte: Autoria própria.

Para os carvões resultantes das reações de co-pirólise, Figura 12, nas proporções (em porcentagem mássica) 25%SE:75%CVP nas temperaturas de (a) 350°C, (b) 400°C, (c) 450°C; 50%SE:75%CVP nas temperaturas (d) 350°C, (e) 400°C, (f) 450°C e 75%SE:25%CVP nas temperaturas (g) 350°C, (h) 400°C, (i) 450°C, observou-se dez principais bandas de absorção na região do infravermelho. As bandas foram: (1) 3660 cm^{-1} o qual representa a vibração de estiramento de ligação O-H (hidroxila) que foi em função das interações intra e intermoleculares, que verificam-se devido à presença de grupos carboxílicos e fenólicos (MENEZES *et al.*, 2022; FENG *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2020); (2) 2158 cm^{-1} estiramento devido a presença de tripla ligação ou duas duplas ligações acumuladas para os possíveis grupos isonitrilas, cianatos, isocianatos, tiocianatos ou isotiocianatos (SILVERSTEIN *et al.*,

2017); (3) 2025 e 1972 cm^{-1} estiramento assimétrico de $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ (duplas ligações entre carbonos acumuladas - a absorção pode ser considerada um caso extremo de absorção exocíclica $\text{C}=\text{C}$) (WERKELIN *et al.*, 2010; SILVERSTEIN *et al.*, 2017); (4) 1830-1789 cm^{-1} região que ocorre sobreposição de bandas onde, possivelmente, ocorre o estiramento $\text{C}=\text{O}$ para anidridos acíclicos saturados (SILVERSTEIN *et al.*, 2017); (5) 1680 cm^{-1} refere-se ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ para cetonas ou amidas (SILVERSTEIN *et al.*, 2017; FENG *et al.*, 2019); (6) 1490 cm^{-1} deformação angular C-H assimétrica de CH_3 e CH_2 para ligninas ($\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{Ar}$) e hemiceluloses ($\text{H}_3\text{C}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$) (EMMANUEL *et al.*, 2015; GONULTAS; CANADAN, 2018; BOUKIR *et al.*, 2019); (7) 1345 cm^{-1} deformação angular simétrica C-H de CH_3 para celulose e lignina (EMMANUEL *et al.*, 2015); (8,9,10) 919, 850, 714 cm^{-1} vibração de estiramento C-H fora do plano (anéis aromáticos) (SILVERSTEIN *et al.*, 2017; XIAO *et al.*, 2015; ALCANTARA *et al.*, 2002).

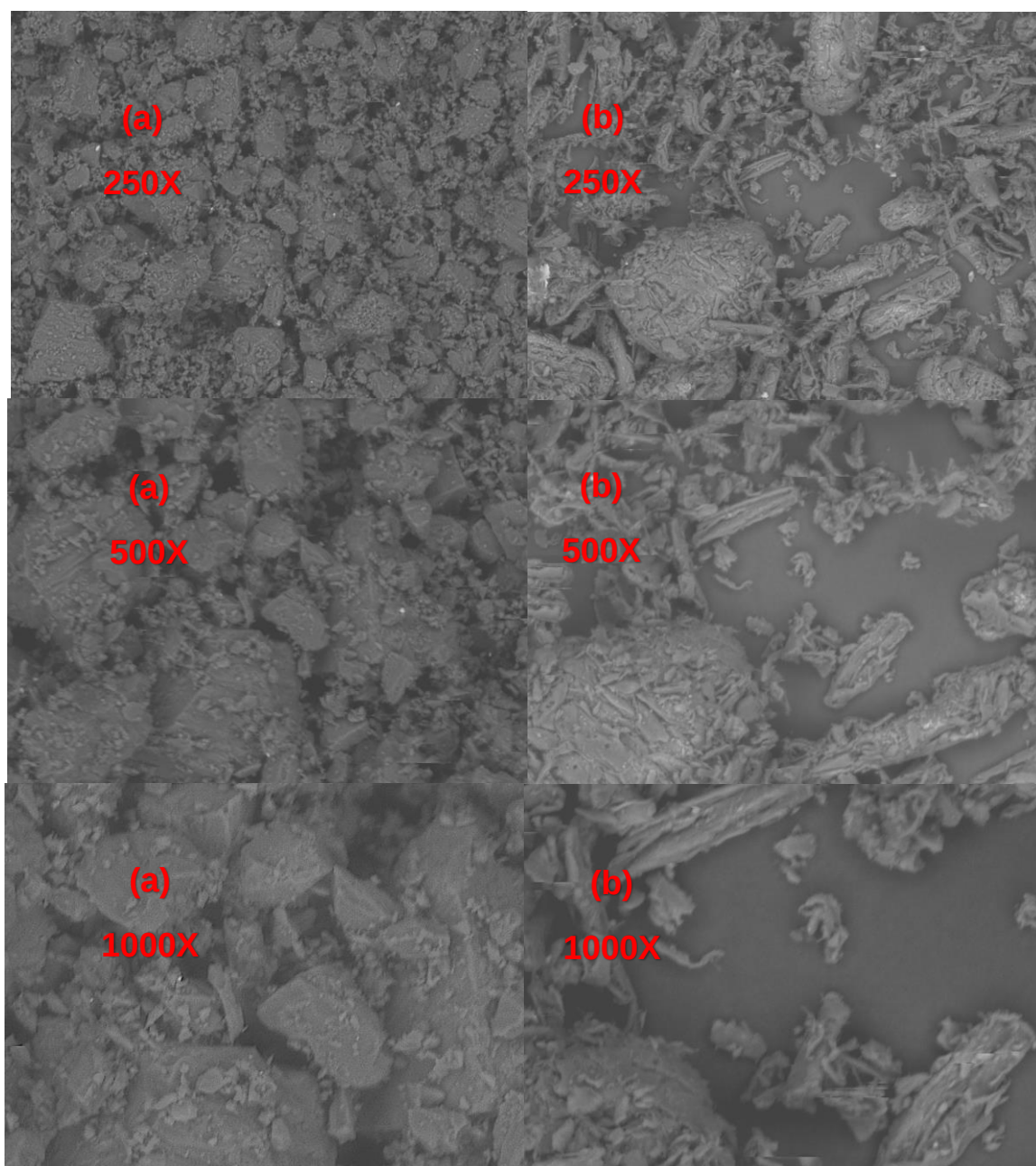
5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA POR RAIOS-X (EDX)

Além da técnica FTIR, buscando uma maior compreensão das reações químicas térmicas de pirólise fez-se o uso das técnicas MEV/EDX para um estudo da microestrutura e observação das fases cristalinas dos compostos analisados. Para as matérias-primas, coque verde de petróleo de baixo teor de enxofre e serragem, efetuou-se primeiramente as análises dos materiais *in natura* e de suas cinzas respectivamente obtendo um norteamento para os estudos seguintes.

A análise microestrutural é de primordial importância para a caracterização dos compostos estudados resultando em um melhor entendimento nas alterações causadas em função da temperatura das reações térmicas de pirólise e co-pirólise aplicadas nesta pesquisa.

Na Figura 13, apresentam-se as imagens obtidas por MEV, ampliadas 250, 500 e 1000 vezes para: (a) o coque verde de petróleo *in natura* (CVP); (b) a serragem *in natura* (SE).

Figura 13 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para: (a) o coque verde de petróleo *in natura* (CVP); (b) a serragem *in natura* (SE).

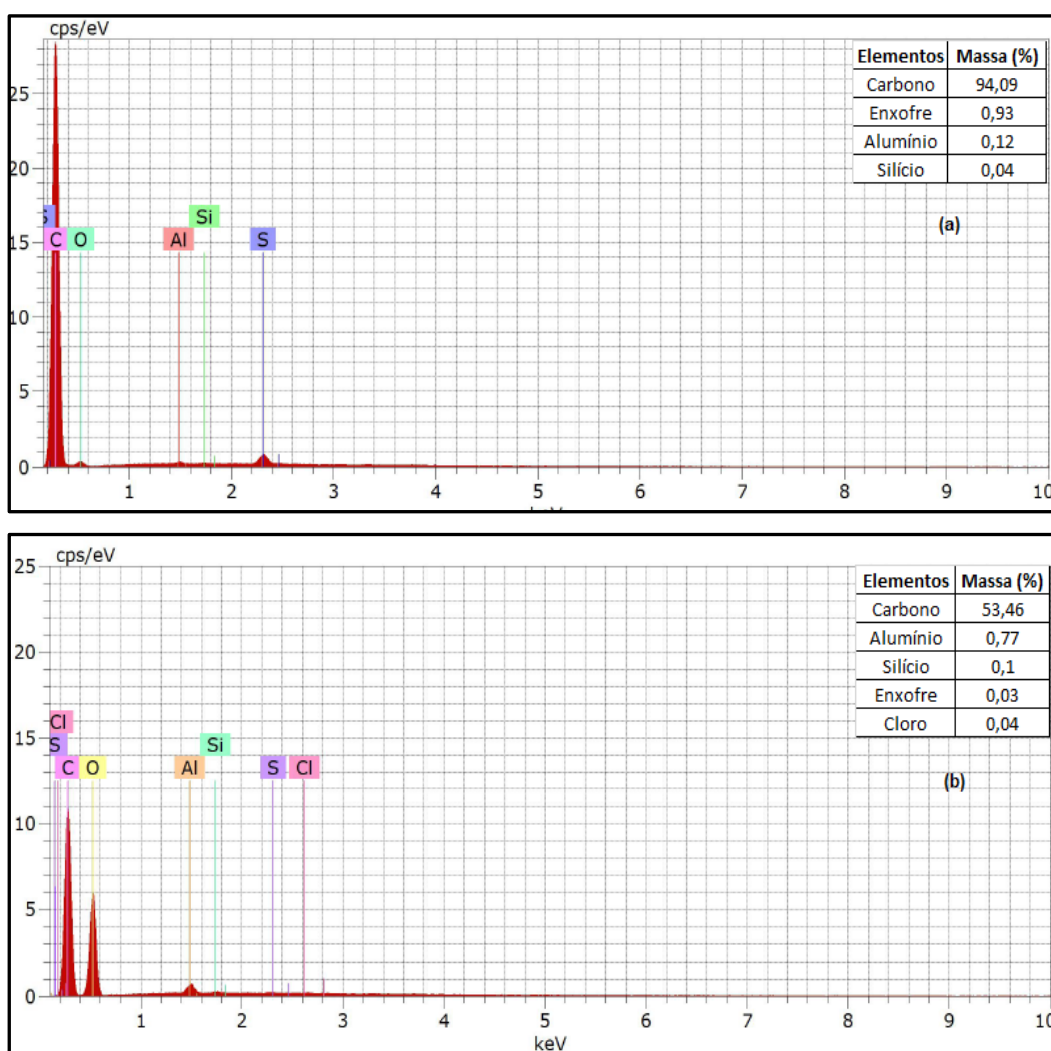


Fonte: Autoria própria.

Nos Apêndices A a C, apresentam-se as imagens obtidas por MEV, ampliadas 250, 500 e 1000 vezes para cinzas do coque verde de petróleo e da serragem; para o coque verde de petróleo e serragem pirolisados à 350, 400 e 450°C.

Na Figura 14 apresentam-se os gráficos obtidos por EDX com as respectivas porcentagens dos elementos químicos identificadas para o coque verde de petróleo e serragem *in natura*.

Figura 14 - Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDX) para (a) CVP *in natura* e (b) SE *in natura*.



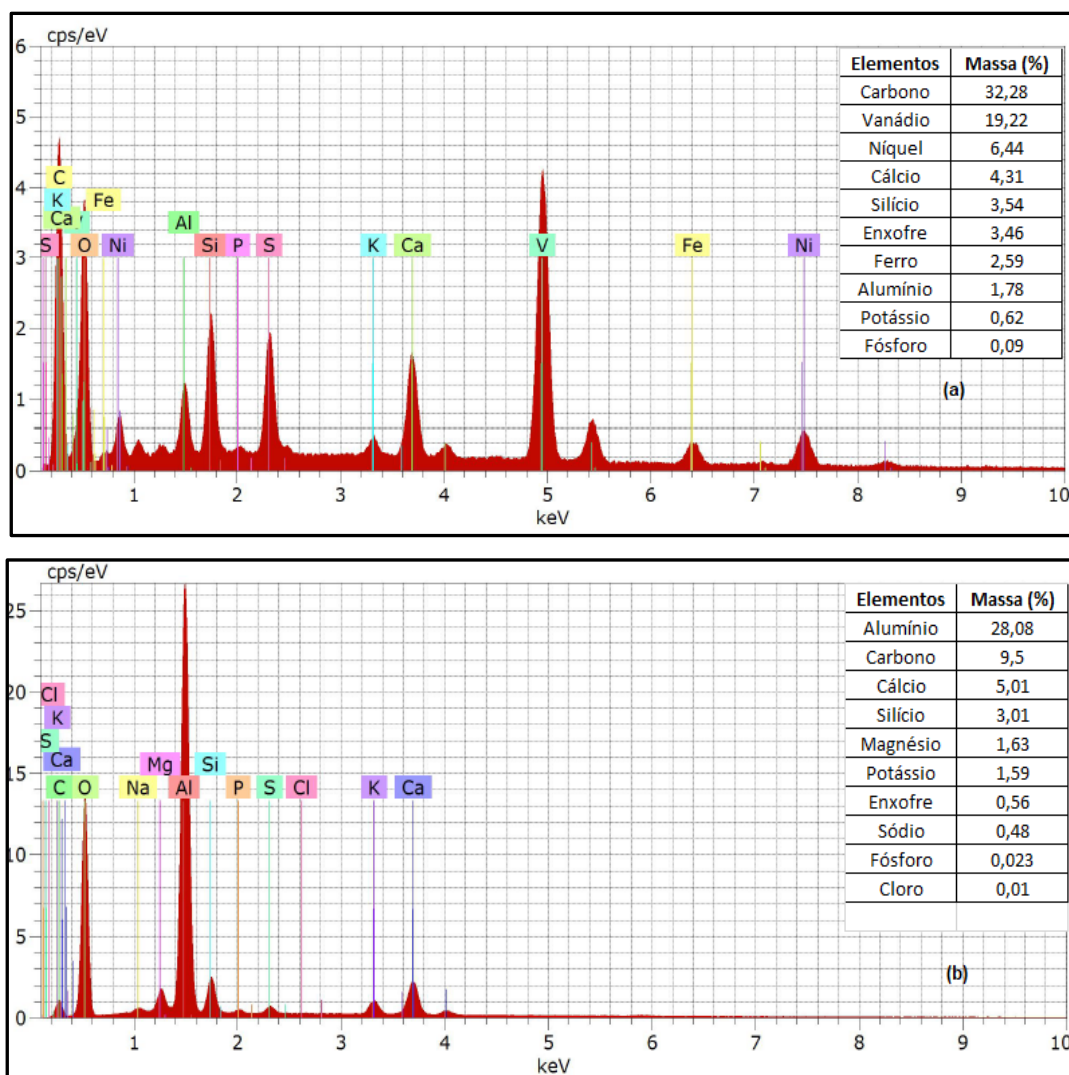
Fonte: Autoria própria.

Para o coque verde de petróleo, através do EDX, identificou-se: carbono, enxofre, alumínio e silício. Para a serragem: carbono, alumínio, silício, enxofre e cloro.

Em ambos os compostos sólidos identificou-se uma maior fração mássica para o elemento carbono, 94,09 % para o coque verde e 53,46 % para a serragem.

Sabe-se que a presença da parte orgânica, maior constituição das amostras estudadas, dificulta ou interfere na identificação de elementos ou compostos inorgânicos. Em função disto, buscando uma melhor compreensão dos elementos químicos constituintes, identificando-se as principais impurezas, de ambos os compostos, além do MEV (250, 500 e 1000x), Apêndice A, efetuou-se o EDX para as cinzas do CVP e da serragem (Figura 15).

Figura 15 - Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDX) para (a) cinzas de CVP e (b) cinzas de SE.



Fonte: Autoria própria.

Identificou-se os elementos químicos, através do EDX, para cinzas do CVP: enxofre, carbono, potássio, cálcio, ferro, níquel, alumínio, silício, fósforo e vanádio. Esses compostos inorgânicos são caracterizados como impurezas e apresentam-se como óxidos. Cabe salientar que os dois principais, em termos de proporção mássica, contaminantes do coque verde de petróleo são o silício e o vanádio. Via de regra, o vanádio é o contaminante mais substancial do CVP, apresentando concentração com valores médios de 1160 mg/kg, com variações de 350 mg/kg a 2500 mg/kg. Os componentes das cinzas são: K_2O , CaO , Fe_2O_3 , NiO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 (ZHANG *et al.*, 2016; WEI *et al.*, 2017; MALAQUIAS, 2019).

Ainda, através da técnica EDX, os elementos identificados nas cinzas da serragem foram: alumínio, carbono, cálcio, silício, magnésio, potássio, enxofre, sódio, fósforo e cloro. Via de regra, as impurezas (substâncias inorgânicas) identificadas encontraram-se na forma de óxidos. Os principais componentes das cinzas da serragem são: Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , P_2O_5 , SO_3 , SiO_2 , Na_2O (VASSILEV *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2015; BORTOLETTO *et al.*, 2017).

A Tabela 9 apresenta os principais elementos identificados, através da metodologia EDX, para o CVP e SE após o processo de pirólise nas temperaturas 350, 400 e 450°C.

Tabela 9 - Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDX) para o CVP e SE após à pirólise nas temperaturas de 350°C, 400°C e 450°C.

Elementos (% massa)	CVP 350°C	CVP 400°C	CVP 450°C	SE 350°C	SE 400°C	SE 450°C
Alumínio	0,28	0,16	0,13	1,58	2,27	4,38
Cálcio	----	----	----	0,10	0,17	0,39
Carbono	78,39	78,03	74,15	61,96	60,09	59,82
Enxofre	1,10	1,19	2,76	0,05	0,04	0,05
Magnésio	----	----	----	----	----	0,05
Potássio	----	----	----	----	0,09	----
Silício	----	----	----	1,15	0,27	0,38

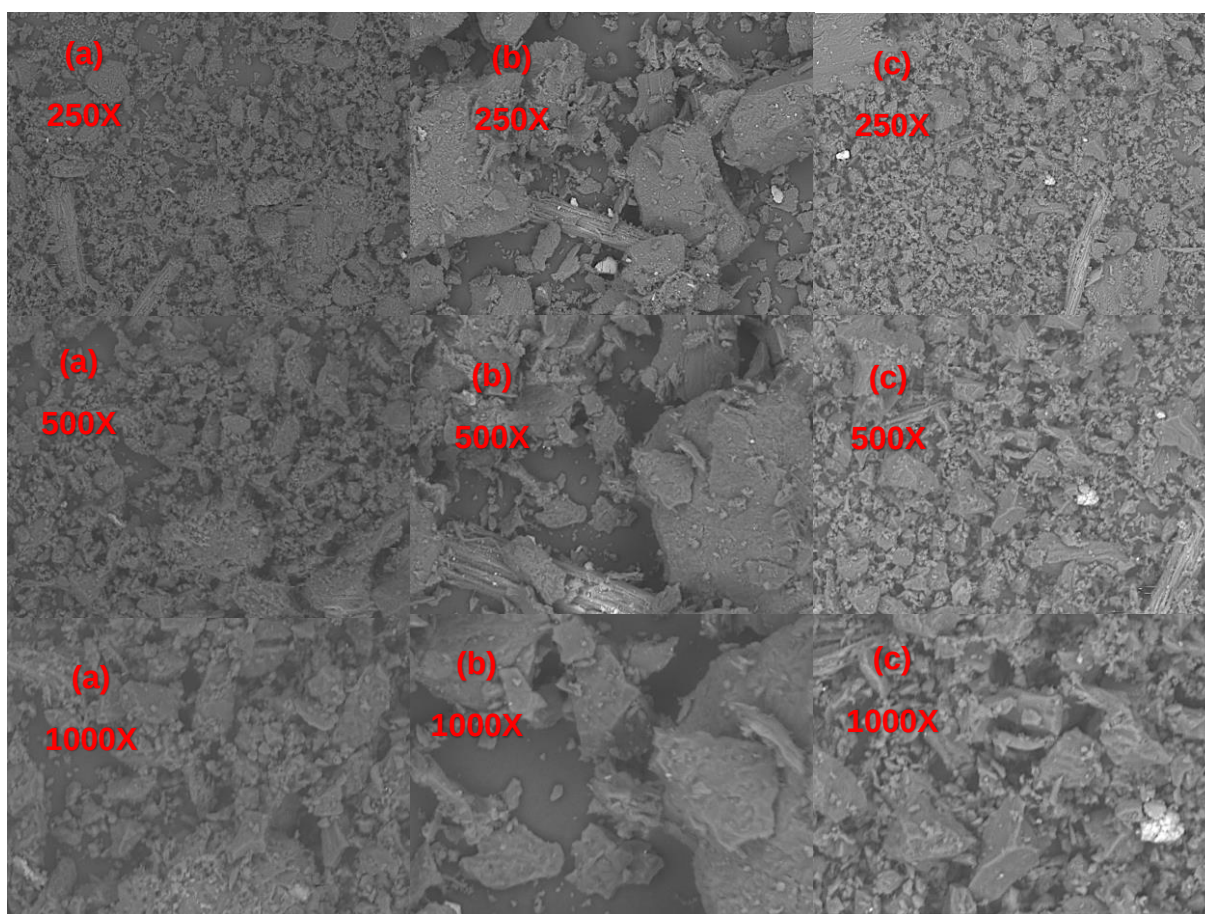
Fonte: Autoria própria.

A análise mostrou a presença de carbono, alumínio e enxofre para o CVP pirolisado e carbono, cálcio, alumínio, enxofre silício, potássio e magnésio para a SE pirolisada (Tabela 9).

Efetua-se os ensaios de MEV (250, 500 e 1000X) e EDX para todos os compostos resultantes da co-pirólise entre o CVP e SE, nas proporções mássicas 25SE:75CVP, 50SE:50CVP, 75SE:25CVP, nas temperaturas de 350°C, 400°C e 450°C.

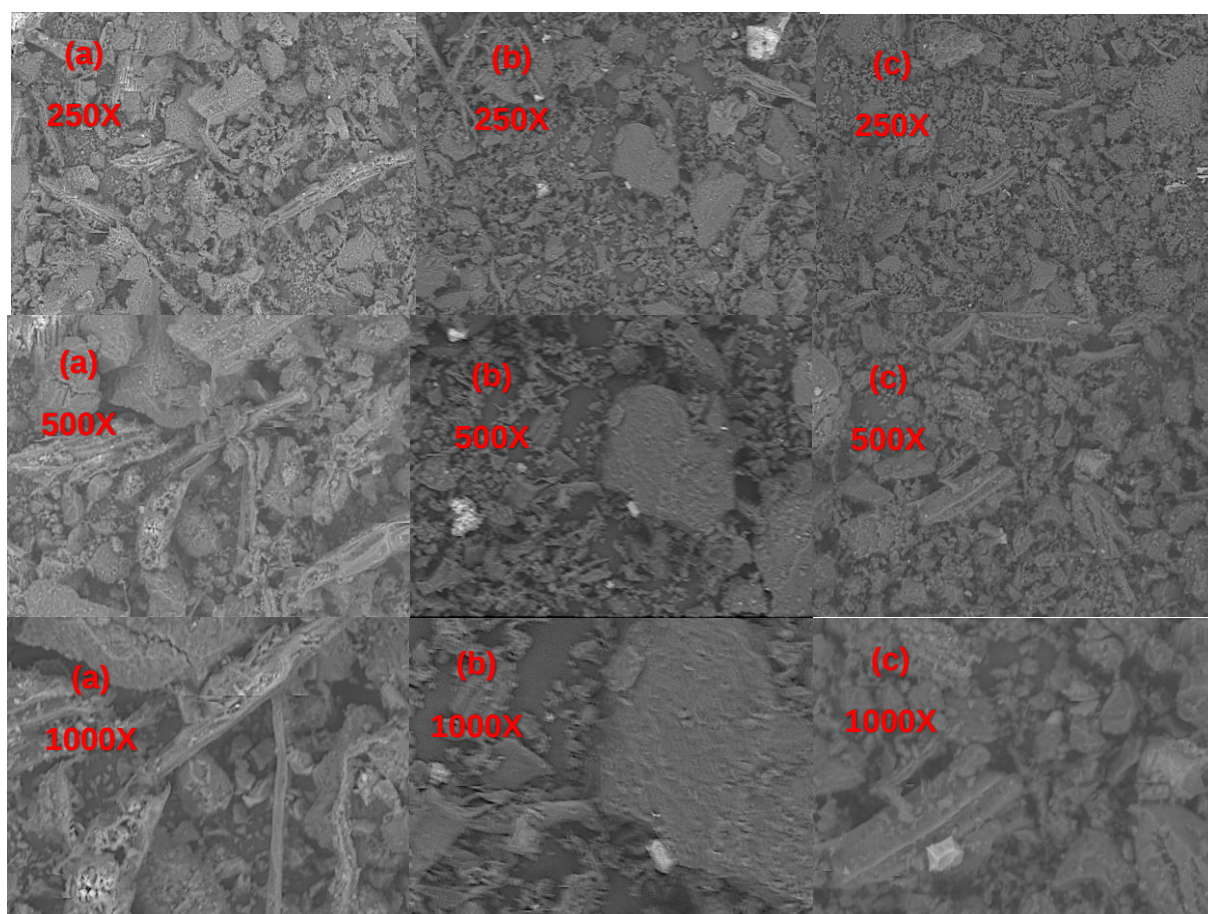
As Figuras 16 a 18 mostram os resultados de MEV (250, 500, 1000X) para as misturas (em % mássica): 25SE:75CVP (Figura 16 a,b,c), 50SE:50CVP (Figura 17 a,b,c), e 75SE:25CVP (Figura 18 a,b,c), após processo de co-pirólise nas temperaturas 350°C, 400°C e 450°C.

Figura 16 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a mistura: 25SE:75CVP
(a) 350°C, (b) 400°C e (c) 450°C.



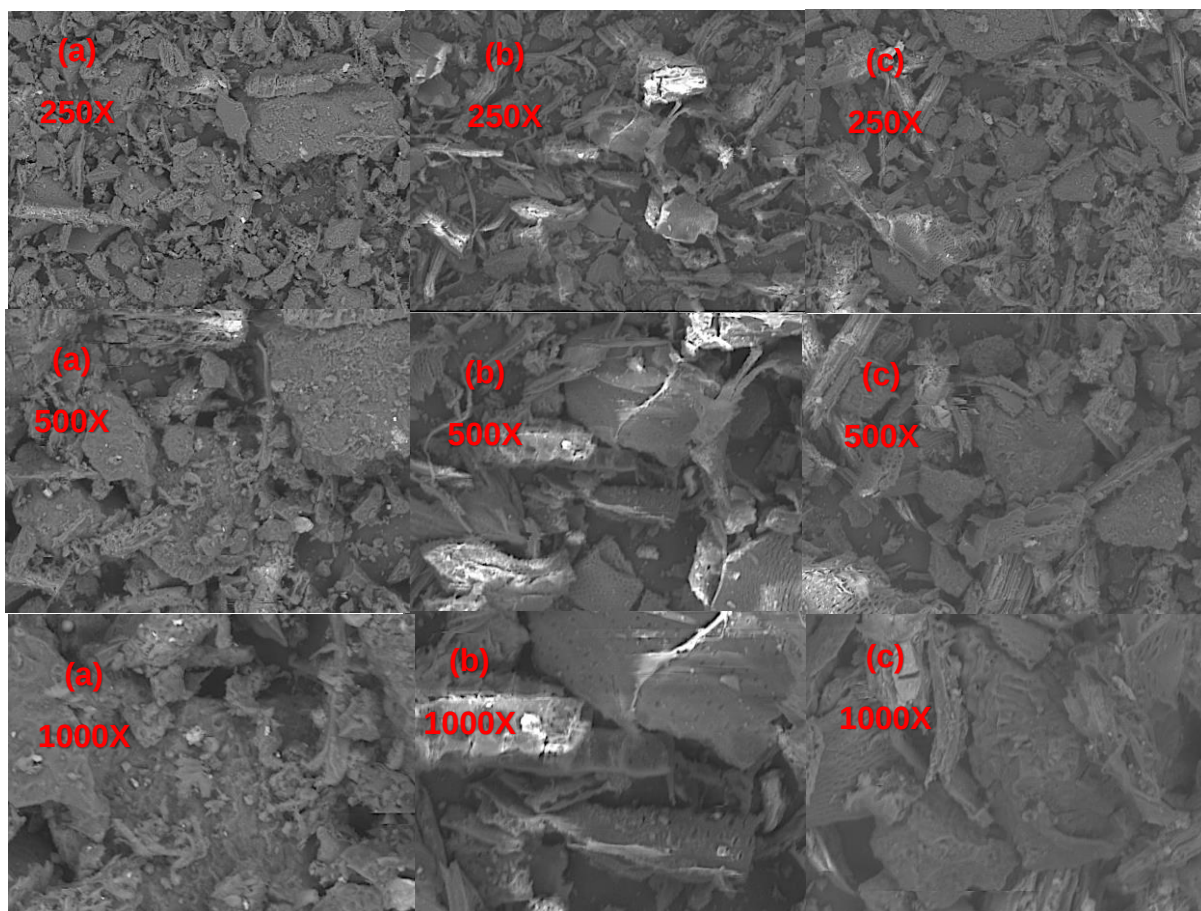
Fonte: Autoria própria.

Figura 17 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a mistura: 50SE:50CVP
(a) 350°C, (b) 400°C e (c) 450°C.



Fonte: Autoria própria.

Figura 18 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a mistura: 75SE:25CVP
(a) 350°C, (b) 400°C e (c) 450°C.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 10 mostra os resultados de EDX para as misturas (em % mássica): 25SE:75CVP, 50SE:50CVP e 75SE:25CVP após processo de co-pirólise nas temperaturas 350°C, 400°C e 450°C.

A análise mostrou a presença de carbono, alumínio, silício e enxofre para todas as misturas e apenas em algumas cálcio, magnésio e potássio, os resultados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDX) para as misturas (em % mássica): 25SE:75CVP, 50SE:50CVP e 75SE:25CVP após processo de co-pirólise nas temperaturas 350°C, 400°C e 450°C.

Elementos (% massa)	Al	Ca	C	S	Mg	K	Si
25SE:75CVP 350°C	0,23	0,07	73,10	3,70	----	----	0,11
25SE:75CVP 400°C	0,44	0,09	72,53	2,42	----	----	0,10
25SE:75CVP 450°C	0,69	0,06	69,32	2,86	----	----	0,09
50SE:50CVP 350°C	0,87	----	70,30	2,30	----	----	0,07
50SE:50CVP 400°C	0,78	----	71,38	2,31	----	----	0,05
50SE:50CVP 450°C	0,72	----	71,66	0,96	----	----	0,05
75SE:25CVP 350°C	0,77	----	70,67	0,42	0,03	----	0,12
75SE:25CVP 400°C	1,00	0,05	69,82	0,39	----	0,02	0,08
75SE:25CVP 450°C	1,33	0,10	68,18	0,42	----	----	0,14

Fonte: Autoria própria.

Através da técnica MEV, com as ampliações 250, 500 e 1000 X, pode-se observar que todas as amostras apresentaram alterações em suas superfícies após o processo de pirólise.

Via de regra, os processos térmicos de pirólise e co-pirólise ocasionam a liberação de substâncias voláteis e de um modo geral a taxa de desvolatilização está relacionada com a temperatura e o valor da taxa de aquecimento. Observa-se que a desvolatilização aumenta conforme aumenta a temperatura e a razão de aquecimento da reação térmica. Conforme o processo pirolítico vai ocorrendo as estruturas

carbonizadas do coque verde de petróleo e da serragem irão se tornando irregulares em função da contração da estrutura original devido a perda dos voláteis (substâncias de baixo peso molecular). Além disso, a desvolatilização origina poros nos compostos que ocasionarão a irregularidade nas superfícies das amostras estudadas (HALIM *et al.*, 2016; 35).

Na Figura 13 (a) e Apêndice B pode-se observar que o CVP apresentou uma estrutura em camadas com arranjo irregular e textura densa por ser proveniente da fração pesada de petróleo. Observa-se também que a granulometria utilizada (*range* de 200 a 270 mesh) ocasionou o aumento da área da superfície de contato que irá favorecer a reação térmica de combustão que será responsável para a geração de energia calorífica. Cabe observar que em função da grande estabilidade térmica do CVP não se observou modificações na microestrutura do composto *in natura* e após o processo de pirólise nas temperaturas de 300 a 450°C. Para poder observar uma modificação na regularidade das partículas do CVP é necessário que o mesmo seja submetido a temperaturas mais elevadas (LIU *et al.*, 2011, HE *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2020).

Para a serragem, Figuras 13(b) e Apêndice C, observou-se que as superfícies morfológicas modificaram após os processos de pirólise. Ainda notou-se que os valores de temperaturas utilizados na pirólise tiveram relação direta nos resultados obtidos em relação a textura, poros e regularidade das partículas observando-se tais evidências conforme aumentou a temperatura da pirólise. As amostras mostraram alterações relevantes em suas superfícies, como poros heterogêneos em evidência. Essa superfície porosa foi possivelmente formada pela perda de voláteis e outras reações secundárias à medida que a serragem foi submetida ao aumento de temperatura pela intensa eliminação de voláteis. A serragem, biomassa vegetal, é composta por macronutrientes (celulose, hemicelulose e lignina) onde após o processo de pirólise é possível uma maior percepção da celulose uma vez que parte da hemicelulose foi removida durante o processo térmico. Também pode-se identificar uma certa rugosidade e aumento de poros na superfície em função de algumas modificações sofridas pela lignina após a pirólise. (CHOWDHURY *et al.*, 2016; MAIA, 2017).

Para as misturas co-pirolisadas (Figuras 16 a 18) observou-se estruturas morfológicas presentes tanto no coque verde de petróleo quanto na serragem com características parciais fibrosas, irregulares com distribuição dos tamanhos das

partículas. Apresentaram uma mistura de formas esféricas e bastonetes. É relevante mencionar que além da proporção mássica de CVP e SE utilizadas, a temperatura aplicada na co-pirólise também é um fator que poderá influenciar na morfologia de superfície dos combustíveis sólidos em estudo (CHEN *et al.*, 2017).

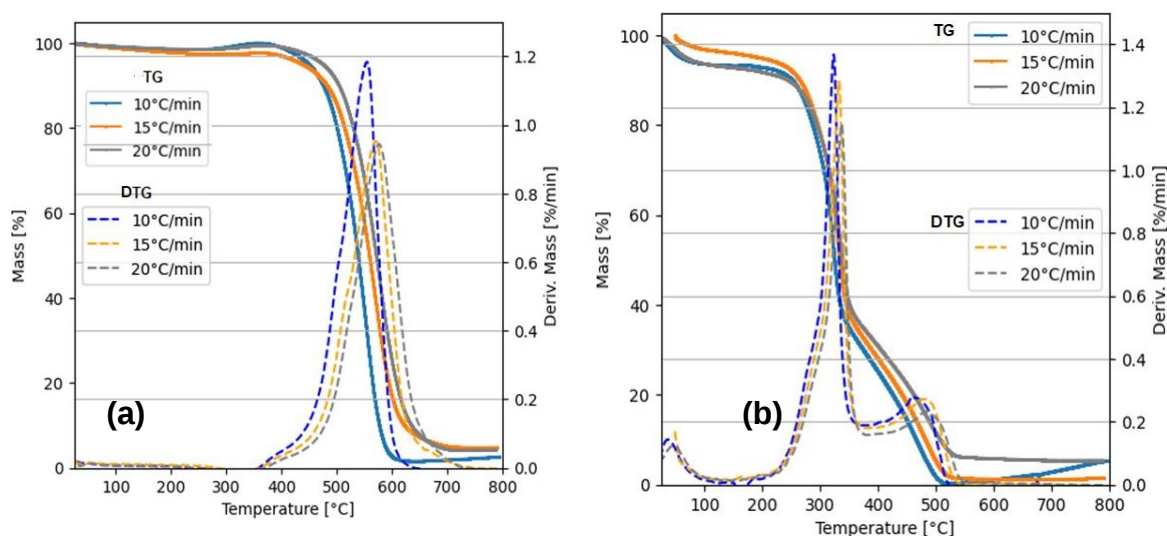
5.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

5.6.1 Análise Térmica

Os estudos foram efetuados em três razões distintas de aquecimento observando o comportamento de degradação térmica dos compostos através das curvas TG e DTG. Através das curvas TG pode-se acompanhar a perda de massa dos produtos (serragem, coque verde de petróleo e suas misturas) em função da temperatura nas três razões de aquecimento (10, 15 e 20°C/min) utilizando-se o intervalo de aquecimento a partir da temperatura ambiente (em torno de 30°C) à 800 °C em atmosfera oxidante.

A Figura 19 mostra o comportamento térmico de degradação do coque verde de petróleo seco *in natura* (a) e serragem seca *in natura* (b) em atmosfera de oxigênio (ar), apresentando as curvas TG e DTG nas taxas de aquecimento de 10°C/min, 15 °C/min e 20°C/min.

Figura 19 - Figura 19 - Curvas TG e DTG de: (a) CVP e (b) SE em atmosfera oxidante nas razões de aquecimento 10°C/min, 15°C/min e 20°C/min.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 19 (a) apresentou um único pico de referente a decomposição exotérmica do CVP e mostrou três estágios para as razões de aquecimentos utilizadas. Os estágios ou regiões foram: (I) volatilização e queima do material mais volátil até temperatura de 340°C (nesta região ocorreu também a perda de umidade; (II) queima do material carbonáceo, na faixa de temperatura de 340 a 650°C; (III) formação de cinzas acima de 650°C.

Ainda na Figura 19 (a), observou-se um deslocamento nas curvas DTG's para regiões com temperaturas de pico mais altas conforme aumentava as razões de aquecimento devido à limitação da transferência de calor do ambiente para as amostras o qual ocasionou um atraso térmico. Para a taxa de aquecimento de 10°C/min à temperatura de pico determinada foi de 555°C, para a razão de 15°C/min à temperatura de pico obtida foi de 570°C e para razão de aquecimento de 20°C/min a temperatura máxima de queima foi de 577°C. Com base nas três curvas DTG constatou-se que para a razão de aquecimento 10°C/min resultou em um pico mais alto e estreito indicando que o CVP possui maior reatividade térmica nesta taxa de aquecimento (SILVA *et al.*, 2019; SATHIYA *et al.*, 2021; RASOOL *et al.*, 2023).

A madeira apresenta três compostos básicos em sua constituição, a hemicelulose, celulose e lignina. A decomposição térmica da madeira ocorre em um

intervalo de temperatura de 200 à 600°C, onde; na faixa de 200 a 325°C ocorre a decomposição da hemicelulose, no intervalo de temperatura de 240 à 375°C a decomposição da celulose e entre 250 à 600°C a decomposição da lignina. Cabe ressaltar que o motivo que o polímero lignina sofre decomposição em uma grande faixa de temperatura é em função de sua estrutura ser reticulada, difícil de ser degradada (DI BLASI, 2008; COLOMBIANO *et al.*, 2019; SINGH *et al.*, 2022).

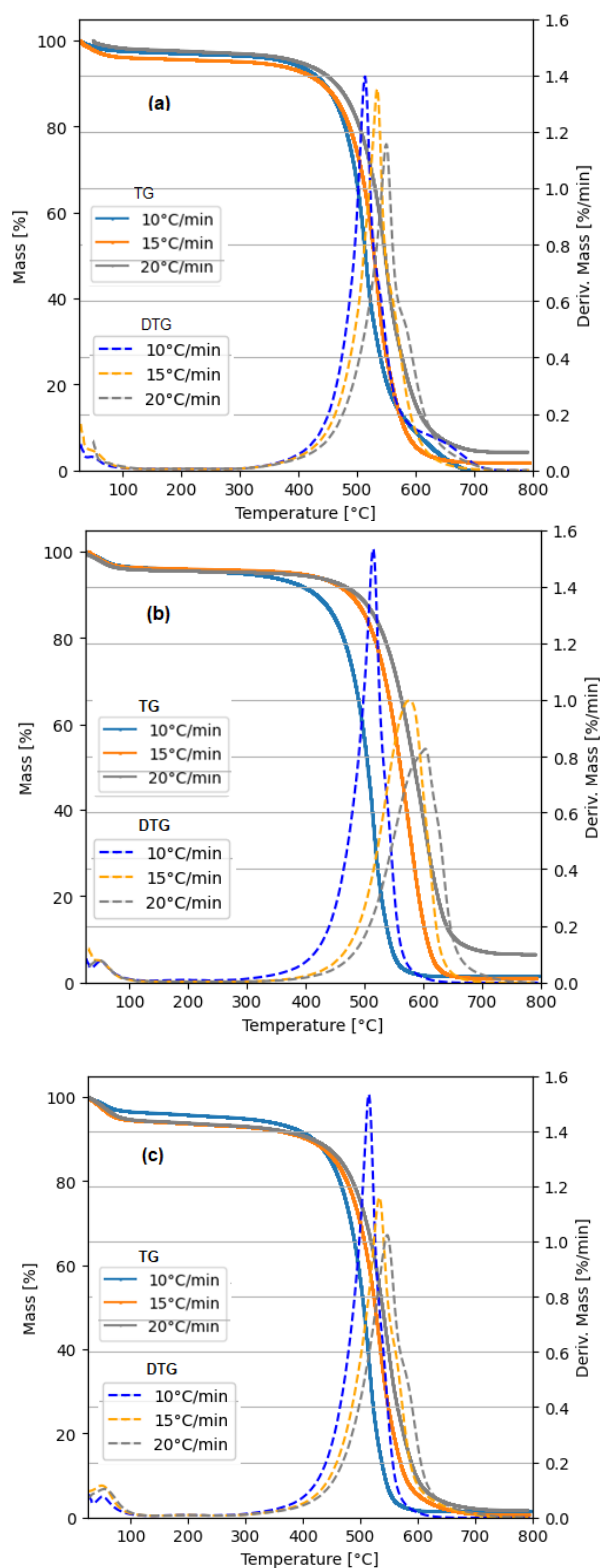
Os dados obtidos das análises termogravimétricas (DTG), para a serragem *in natura* em atmosfera oxidante apresentados na Figura 19 (b) mostrou três estágios para as três razões de aquecimentos utilizadas. Os estágios ou regiões foram: (I) até à temperatura aproximada de 110°C que está relacionada à perda de água e de algumas substâncias voláteis e é considerado um processo físico no qual não ocorre redução de massa de serragem, (II) 110 a 530°C é atribuído a decomposição térmica da serragem onde ocorreu uma perda significativa de massa, a qual os constituintes essenciais são as macromoléculas: celulose, hemicelulose e lignina (em função da complexidade da constituição macromolecular dessas substâncias observou-se, primeiro à decomposição da hemicelulose entre 220 a 315°C, para a celulose entre 315 a 400 °C e a lignina em temperaturas entre 400 à 600°C); (III) a partir de 530°C decomposição da lignina restante e formação de cinzas. Cabe observar que para temperaturas em torno de 500°C ocorre a quebra de cadeias de compostos aromáticos (RIEGEL *et al.*, 2008; GARCIA *et al.*, 2016; PLIS *et al.*, 2016; DING *et al.*, 2016; SILVA, 2019; CARVALHO *et al.*, 2021).

Ainda na Figura 19 (b), observando-se as curvas DTG nas três razões de aquecimento analisadas para a serragem *in natura*, pode-se observar que a variação da razão de aquecimento interferiu nas posições das curvas DTG ocasionando um aumento no valor das temperaturas de pico. As temperaturas de pico encontradas, para a taxa de aquecimento de 10°C/min, foram em 318°C (referente a celulose e hemicelulose) e 472°C para a lignina que é uma substância que apresenta maior estabilidade térmica quando relacionada a celulose e hemicelulose (holocelulose). Já para a taxa de 15°C/min às temperaturas máximas de queima foram 327°C para holocelulose e 481°C para a lignina. E por último na taxa de aquecimento de 20°C/min as temperaturas máximas de pico obtidas foram 337°C para a celulose e hemicelulose e 490°C para a lignina. Pela verificação dos picos DTG nas três razões de aquecimento constatou-se a maior reatividade térmica para a serragem foi na razão de aquecimento

10 °C/min onde obteve-se o pico mais alto e fino (RIEGEL *et al.*, 2008; GARCIA *et al.*, 2016; PLIS *et al.*, 2016; DING *et al.*, 2016; SILVA, 2019).

Nas Figura 20 observa-se o comportamento térmico de degradação do coque verde de petróleo após o processo de pirólise nas temperaturas reacionais de (a) 350°C, (b) 400°C e (c) 450°C em atmosfera de oxigênio (ar) e razões de aquecimento de 10°C/min, 15°C/min e 20°C/min.

Figura 20 - Curvas TG/DTG de CVP pirolisado: (a) 350°C; (b) 400°C e (c) 450°C em atmosfera oxidante e razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min.



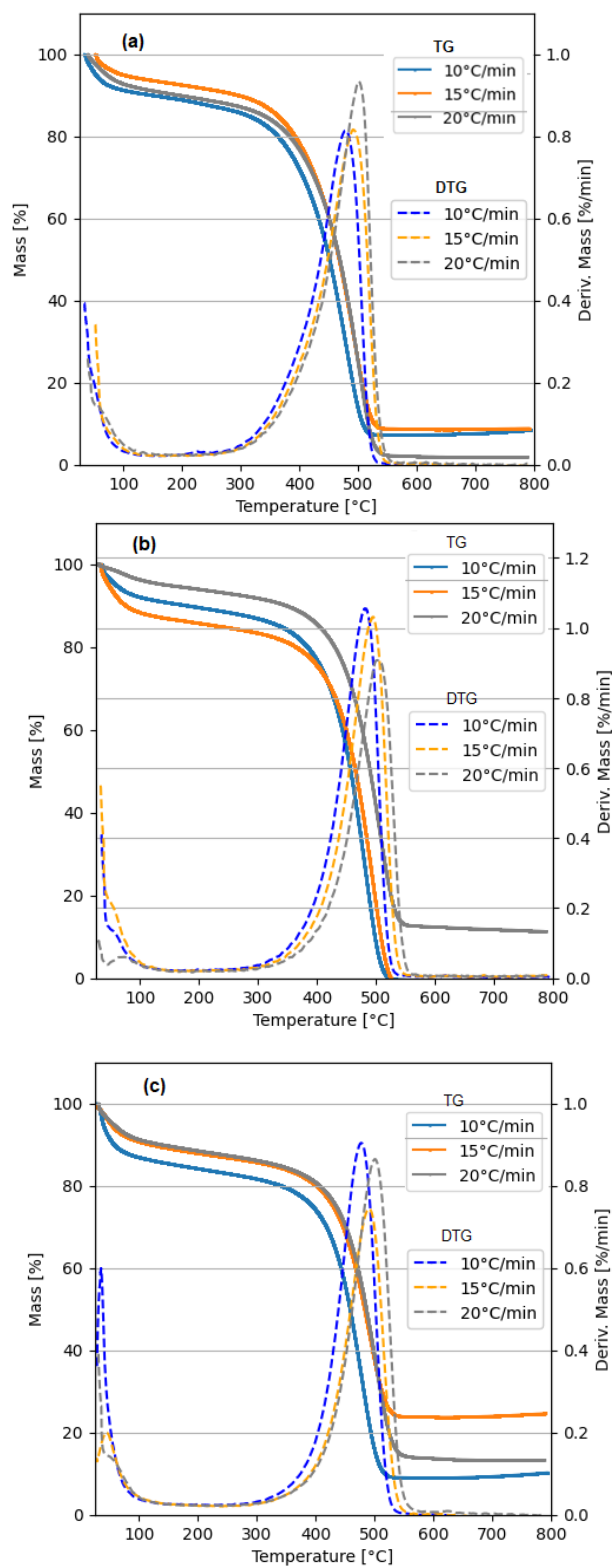
Fonte: Autoria própria.

Os dados obtidos das análises termogravimétricas (TG), para o coque verde de petróleo pirolisado nas temperaturas de 350, 400 e 450°C, em atmosfera oxidante apresentados na Figura 20 (a), (b) e (c) mostrou três estágios para as três razões de aquecimentos utilizadas bastante semelhantes aos resultados obtidos para o coque *in natura*. O coque verde de petróleo é um material que apresenta grande estabilidade térmica e sendo assim mudanças significativas só poderão ser notadas com uma grande variação de temperatura. Os estágios ou regiões foram: (I) volatilização e queima do material mais volátil até temperatura de 340°C (nesta região ocorre também, perda de água); (II) degradação ou queima do material carbonáceo, na faixa de temperatura de 340 a 650°C; (III) formação de cinzas acima de 650°C.

Através da Figura 20 (a), (b) e (c), observou-se apenas um pico máximo que é referente à decomposição térmica do CVP. Notou-se que a variação da taxa de aquecimento deslocou as posições das curvas DTG ocasionando um acréscimo no valor da temperatura de pico. Para o CVP pirolisado à 350°C à temperatura de pico identificada, para a taxa de aquecimento de 10°C/min, foi em torno de 545°C, para a taxa de 15 °C/min a temperatura máxima de queima foi 555°C e na taxa de aquecimento de 20 °C/min a temperatura máxima obtida foi 565°C. Agora para o CVP pirolisado à 400°C à temperatura de pico identificada, para a taxa de aquecimento de 10 °C/min, foi em torno de 570°C, para a taxa de 15°C/min a temperatura máxima de queima foi 585 °C e na taxa de aquecimento de 20°C/min a temperatura máxima obtida foi 597°C. E por último, para o CVP pirolisado à 450°C à temperatura de pico identificada, para a taxa de aquecimento de 10°C/min, foi em torno de 568°C, para a taxa de 15°C/min a temperatura máxima de queima foi 578°C e na taxa de aquecimento de 20 °C/min a temperatura máxima obtida foi 590°C. Pelas curvas DTG, para o CVP pirolisado à 350, 400 e 450°C, verificou-se que para a razão de aquecimento de 10 °C/min ocorreu uma maior reatividade em função da apresentação do pico maior (RANAA *et al.*, 2019; SATHIYA *et al.*, 2021; YU *et al.*, 2021).

A Figura 21 apresenta o comportamento térmico de degradação da serragem após o processo de pirólise nas temperaturas reacionais de (a) 350°C, (b) 400°C e (c) 450°C em atmosfera de oxigênio (ar) e razões de aquecimento de 10°C/min, 15°C/min e 20°C/min, respectivamente.

Figura 21 - Curvas TG e DTG de SE pirolisada: (a) 350°C, (b) 400°C e (c) 450°C em atmosfera oxidante e razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados obtidos das análises termogravimétricas (TGA), para a serragem pirolisada à 350°C, 400°C e 450°C, em atmosfera oxidante apresentados na Figura 21 (a), (b) e (c) apresentaram três estágios para as três razões de aquecimentos utilizadas demonstrando todo o processo da reação de combustão. Os estágios ou regiões foram: (I) volatilização e queima do material mais volátil até temperatura de 250°C (nesta região ocorre também, perda de água até por volta de 100°C; (II) degradação ou queima do material carbonáceo (lignina), na faixa de temperatura de 250 a 540°C; (III) formação de cinzas acima de 540°C (RIEGEL *et al.*, 2008; GARCIA *et al.*, 2016; SILVA, 2019).

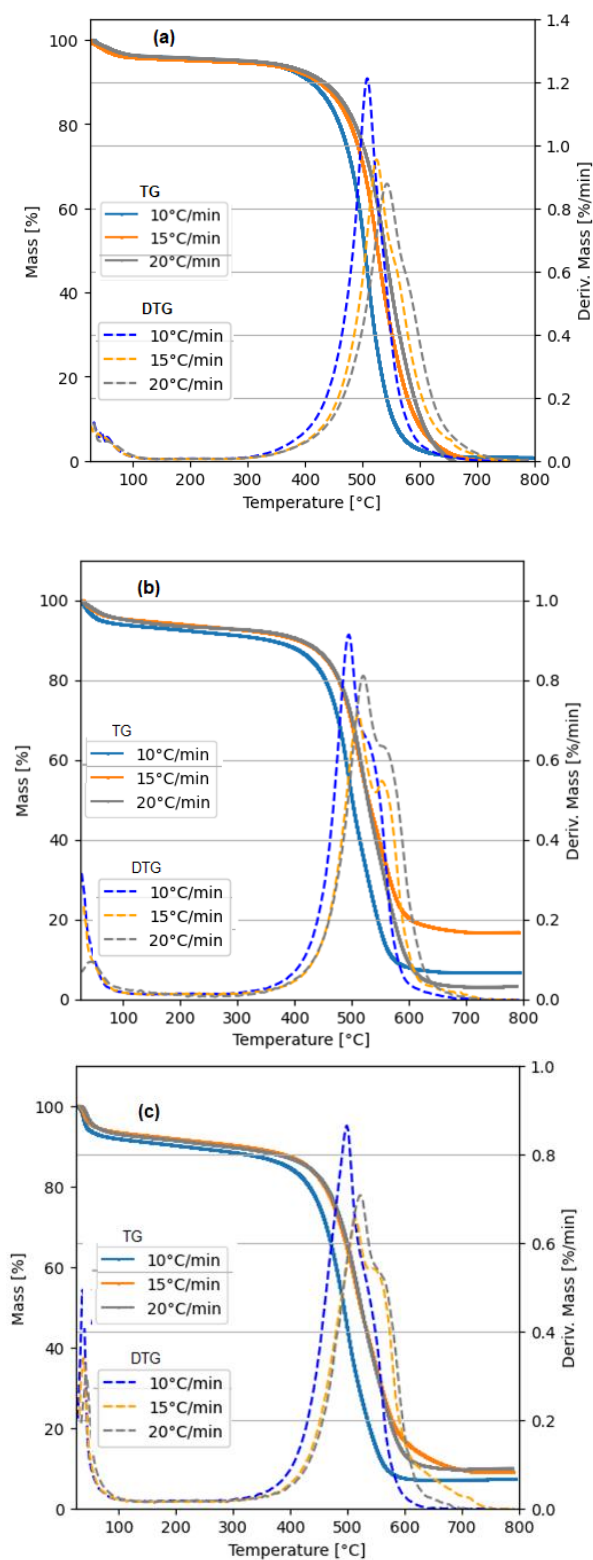
Através da Figura 21 (a), (b) e (c) pode-se constatar que a variação da taxa de aquecimento deslocou as posições das curvas DTG ocasionando um acréscimo no valor da temperatura de pico. Obteve-se maiores valores de temperatura máxima a medida que houve o aumento da velocidade ou taxa de aquecimento. Para o composto submetido ao processo prévio de pirólise à 350°C, a temperatura de pico identificada, para a taxa de aquecimento de 10 °C/min, foi de 478°C, para a taxa de 15 °C/min à temperatura máxima de queima foi 492°C e na taxa de aquecimento de 20 °C/min a temperatura máxima obtida foi 502°C. Para o composto pirolisado à 400°C, a temperatura de pico identificada, para a taxa de aquecimento de 10°C/min, foi de 479°C, para a taxa de 15 °C/min à temperatura máxima de queima foi 497°C e na taxa de aquecimento de 20°C/min a temperatura máxima obtida foi 502°C. E para a serragem previamente pirolisada à 450°C, à temperatura máxima identificada, para a taxa de aquecimento de 10 °C/min foi de 477°C, para a taxa de 15°C/min a temperatura máxima de queima foi 491°C e na taxa de aquecimento de 20°C/min a temperatura máxima obtida foi 501°C. Para o composto pirolisado à 350°C observou-se, através das curvas DTG, maior reatividade térmica na maior razão de aquecimento utilizada que foi 20°C/min. Para os compostos pirolisados à 400°C e 450°C a reatividade térmica foi maior na taxa de aquecimento de 10°C/min (RIEGEL *et al.*, 2008; GARCIA *et al.*, 2016; SILVA, 2019).

É relevante observar as diferenças das curvas DTG obtidas para a serragem *in natura* e para as serragens que foram preliminarmente submetidas ao processo de pirólise nas três temperaturas reacionais de 350, 400 e 450°C antes das análises termogravimétricas. Observou-se claramente para a serragem *in natura* a presença de dois picos máximos nas curvas DTG que representam os três componentes principais da biomassa lignocelulósica que são a hemicelulose, celulose e lignina.

Para a análise termogravimétrica, em atmosfera oxidante, da serragem *in natura* ocorreu a decomposição da hemicelulose a uma faixa de temperatura de 220 a 315°C, para a celulose entre 315 a 400°C e a lignina, polímero que apresenta maior estabilidade térmica em função de sua estrutura reticulada, irá se degradar totalmente em temperaturas mais elevadas (em torno de 400 à 600°C). Para os estudos da serragem que passaram pelo processo de pirólise, observou-se apenas a presença de um pico máximo nas curvas DTG. Este pico máximo é referente a degradação da lignina uma vez que a hemicelulose e celulose já sofreram decomposição ou despolimerização térmica na reação de pirólise antecedente à análise termogravimétrica (YANG *et al.*, 2007; MORAIS *et al.*, 2017; CARVALHO *et al.*, 2021; NUNES *et al.*, 2021).

A Figura 22 (a), (b) e (c) mostra o comportamento térmico de degradação da mistura de serragem e coque verde do petróleo na proporção mássica 25%SE:75%CVP, após o processo de pirólise nas temperaturas reacionais de 350°C, 400°C e 450°C em atmosfera de oxigênio (ar) e razões de aquecimento de 10°C/min, 15°C/min e 20°C/min.

Figura 22 - Comportamento térmico de degradação da mistura de SE e CVP na proporção mássica 25%SE:75%CVP após o processo de pirólise à: (a) 350°C, (b) 400°C e (c) 450°C, em atmosfera de oxigênio (ar) e razões de aquecimento de 10°C/min, 15°C/min e 20°C/min.



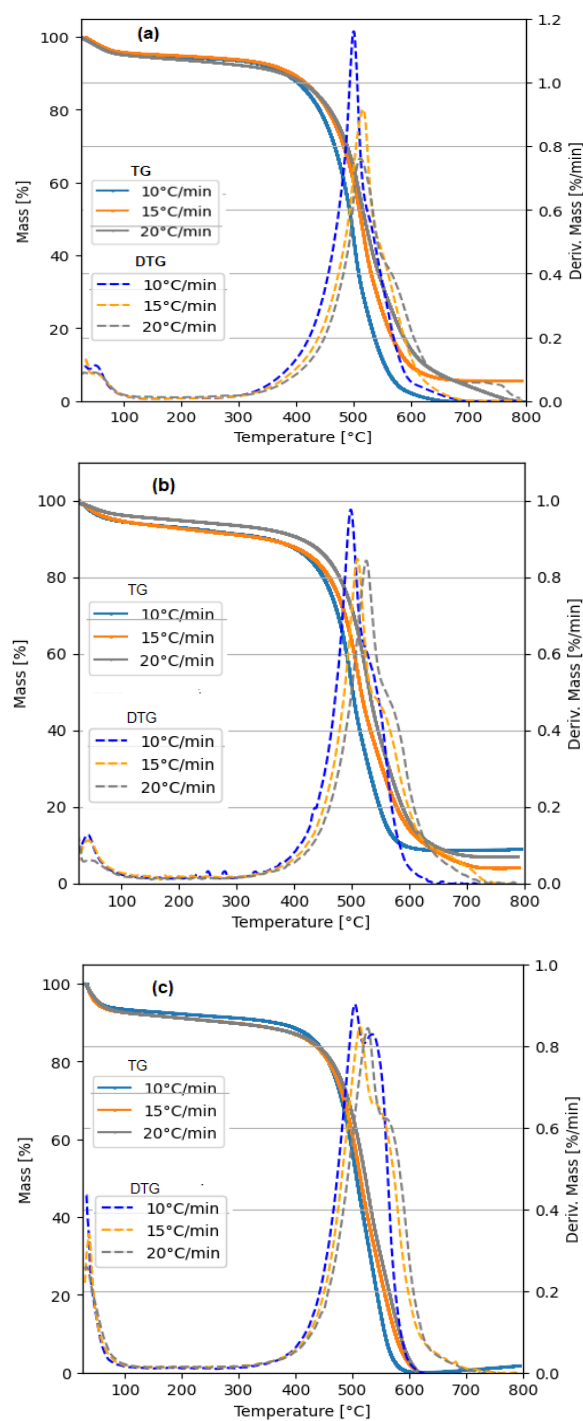
Fonte: Autoria própria.

Os dados referentes às análises termogravimétricas (TGA), da mistura de serragem e coque verde do petróleo na proporção mássica 25%SE:75%CVP após o processo de pirólise nas temperaturas de 350 a 450°C, em atmosfera oxidante, apresentados na Figura 22 (a), (b) e (c) apresentaram três estágios para as três razões de aquecimentos. Os estágios ou regiões foram: (I) eliminação de água, queima do material volátil até temperatura em torno de 300°C; (II) decomposição ou queima do material carbonáceo, ou seja; da lignina e do coque na faixa de temperatura de 300 à 640°C; (III) formação de cinzas acima de 640°C (PLIS *et al.*, 2016; DING *et al.*, 2016; SINGH *et al.*, 2022; SATHIYA *et al.*, 2021; RASOOL *et al.*, 2023).

Por meio da Figura 22 (a), (b) e (c) observou-se que a variação da taxa de aquecimento deslocou as posições das curvas DTG ocasionando um acréscimo no valor das temperaturas de pico. Os picos observados foram referentes à decomposição térmica do coque verde de petróleo e da lignina. Para o composto pirolisado à 350°C, apresentou uma sobreposição dos picos da lignina e CVP. À temperatura de pico identificada, à 350°C, para a taxa de aquecimento de 10 °C/min, foi em torno de 530°C, para a taxa de 15°C/min à temperatura máxima de queima foi de 540°C e na taxa de aquecimento de 20°C/min à temperatura máxima obtida foi 550°C. Para o composto previamente pirolisado à 400°C, as temperaturas de pico identificadas, para a taxa de aquecimento de 10 °C/min, foram de 494 e 530°C, para a taxa de 15°C/min às temperaturas máximas de queima foram 511 e 553°C e na taxa de aquecimento de 20°C/min as temperaturas máximas obtidas foram 521 e 560°C. Para o composto pirolisado à 450°C, as temperaturas de pico identificadas, para a taxa de aquecimento de 10°C/min, foram de 499 e 536°C, para a taxa de 15°C/min às temperaturas máximas de queima foram 513 e 548°C e na taxa de aquecimento de 20 °C/min as temperaturas máximas obtidas foram 524 e 560°C. Através das curvas DTG, para a razão de aquecimento de 10°C/min observou-se picos maiores demonstrando a maior reatividade térmica para as misturas analisadas (CHEN *et al.*, 2015; PLIS *et al.*, 2016; GARCIA *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2019; SATHIYA *et al.*, 2021; SINGH *et al.*, 2022; RASOOL *et al.*, 2023).

A Figura 23 (a), (b) e (c) mostra o comportamento térmico de degradação da mistura de serragem e coque verde do petróleo na proporção mássica 50%SE:50%CVP, após o processo de pirólise nas temperaturas reacionais de 350°C, 400°C e 450°C em atmosfera de oxigênio (ar) e razões de aquecimento de 10°C/min, 5°C/min e 20°C/min.

Figura 23 - Comportamento térmico de degradação da mistura de SE e CVP na proporção mássica 50%SE:50%CVP após o processo de pirólise à: (a) 350°C, (b) 400°C e (c) 450°C em atmosfera de ar e razões de aquecimento de 10°C/min, 15°C/min e 20°C/min.



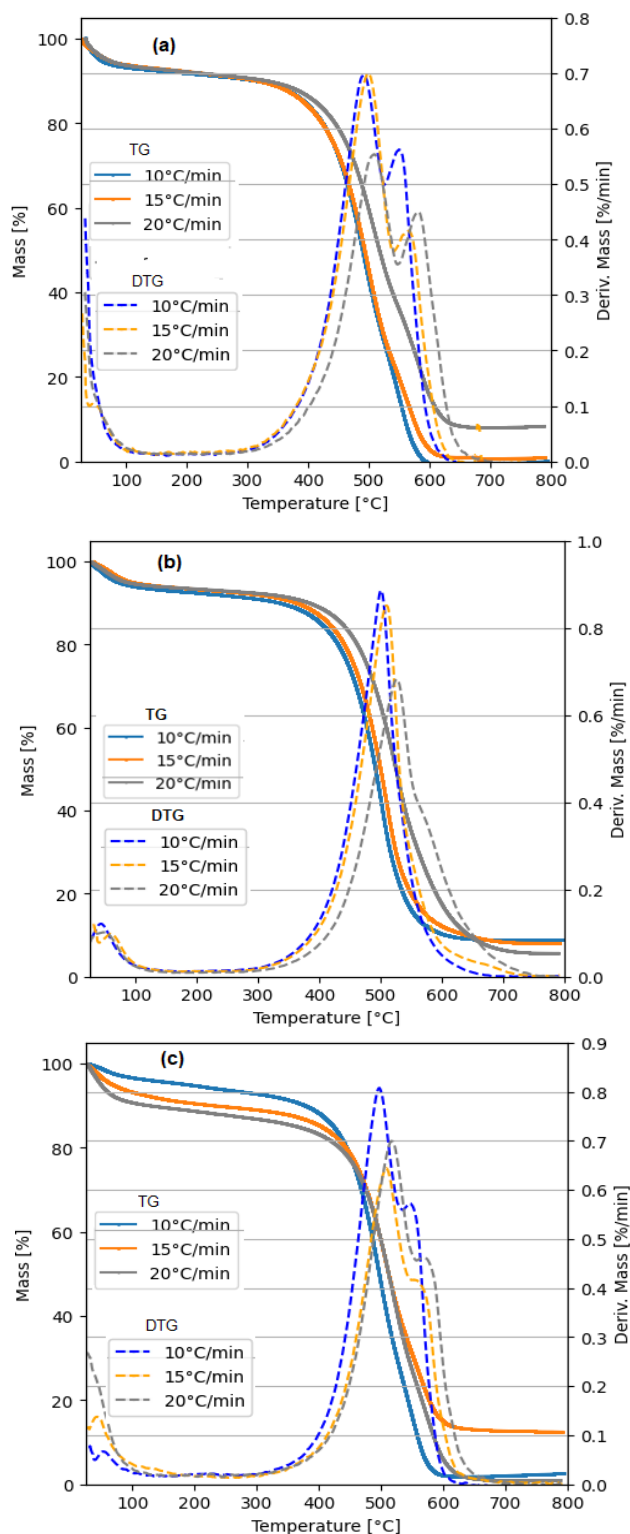
Fonte: Autoria própria.

De acordo com os dados originados das análises termogravimétricas (TGA), das misturas de serragem e coque verde do petróleo na proporção mássica 50%SE:50%CVP após o processo de pirólise à 350, 400 e 450°C, em atmosfera oxidante, apresentado na Figura 23 (a), (b) e (c) mostrou três regiões para as três razões de aquecimentos. Os estágios ou regiões foram: (I) eliminação de água, queima do material volátil até temperatura em torno de 300°C; (II) decomposição ou queima do material carbonáceo, ou seja; da lignina e do coque na faixa de temperatura de 300 à 690°C; (III) formação de cinzas acima de 690°C (PLIS *et al.*, 2016; DING *et al.*, 2016; SINGH *et al.*, 2022; SATHIYA *et al.*, 2021; RASOOL *et al.*, 2023).

Através da Figura 23 (a), (b) e (c), também observou-se que a modificação da taxa de aquecimento deslocou as posições das curvas DTG ocasionando um aumento no valor das temperaturas de pico. Primeiramente, para o composto previamente pirolisado à 350°C, as temperaturas de pico identificadas, para a taxa de aquecimento de 10°C/min, foram de 500 e 530°C, para a taxa de 15°C/min às temperaturas máximas de queima foram 512 e 555°C e na taxa de aquecimento de 20°C/min as temperaturas máximas obtidas foram 517 e 565°C. Para o composto previamente pirolisado à 400°C, as temperaturas de pico identificadas, para a taxa de aquecimento de 10°C/min, foram de 498 e 537°C, para a taxa de 15°C/min às temperaturas máximas de queima foram 510 e 555°C e na taxa de aquecimento de 20°C/min as temperaturas máximas obtidas foram 528 e 570°C. Para o composto previamente pirolisado à 450°C, as temperaturas de pico identificadas, para a taxa de aquecimento de 10°C/min, foram de 503 e 535°C, para a taxa de 15°C/min às temperaturas máximas de queima foram 513 e 546°C e na taxa de aquecimento de 20°C/min as temperaturas máximas obtidas foram 527 e 568°C. Para ambas as amostras observou-se maior reatividade térmica na taxa de aquecimento de 10°C/min (CHEN *et al.*, 2015; PLIS *et al.*, 2016; GARCIA *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2019; SATHIYA *et al.*, 2021; SINGH *et al.*, 2022; RASOOL *et al.*, 2023).

A Figura 24 (a), (b) e (c) apresenta o comportamento térmico de degradação da mistura de serragem e coque verde do petróleo na proporção mássica 75%SE:25%CVP, após o processo de pirólise nas temperaturas reacionais de 350°C, 400°C e 450°C em atmosfera de oxigênio (ar) e razões de aquecimento de 10°C/min, 15°C/min e 20°C/min.

Figura 24 - Comportamento térmico de degradação da mistura de SE e CVP na proporção mássica 75%SE:25%CVP após o processo de pirólise à: (a) 350°C, (b) 400°C e (c) 450°C em atmosfera de oxigênio (ar) e razões de aquecimento de 10 °C/min, 15°C/min e 20°C/min.



Fonte: Autoria própria.

Observou-se nos dados resultantes das análises termogravimétricas (TGA), da mistura de serragem e coque verde do petróleo na proporção mássica 75%SE:25%CVP após o processo de pirólise à temperatura de 350°C, 400°C e 450°C, em atmosfera oxidante, apresentados na Figura 24 (a), (b) e (c) mostrou três regiões para as três razões de aquecimentos. Os estágios ou regiões foram: (I) eliminação de água, queima do material volátil até temperatura em torno de 290°C; (II) decomposição ou queima do material carbonáceo, ou seja; da lignina e do coque na faixa de temperatura de 290 à 680°C; (III) formação de cinzas acima de 680°C (PLIS *et al.*, 2016; DING *et al.*, 2016; SINGH *et al.*, 2022; SATHIYA *et al.*, 2021; RASOOL *et al.*, 2023).

Através da Figura 24 (a), (b) e (c) notou-se que a modificação da taxa de aquecimento deslocou as posições das curvas DTG ocasionando um acréscimo no valor das temperaturas de pico. Para à mistura previamente pirolisada à 350°C as temperaturas de pico identificadas, para a taxa de aquecimento de 10°C/min, foram de 490 e 550°C, para a taxa de 15°C/min às temperaturas máximas de queima foram 499 e 564°C e na taxa de aquecimento de 20°C/min as temperaturas máximas obtidas foram 508 e 580°C. Para à mistura que passou pelo processo de pirólise à 400°C identificou-se apenas uma temperatura máxima, para a taxa de aquecimento de 10°C/min, foi em torno de 500°C, para a taxa de 15°C/min à temperatura máxima de queima foi 511°C e na taxa de aquecimento de 20°C/min, observou-se dois picos (segundo pico praticamente sobreposto ao primeiro), às temperaturas de pico foram 527 e 571°C. Para à mistura previamente pirolisada à 450°C as temperaturas de pico identificadas, as temperaturas de pico identificadas, para a taxa de aquecimento de 10°C/min, foram de 491 e 548°C, para a taxa de 15°C/min às temperaturas máximas de queima foram 508 e 561°C e na taxa de aquecimento de 20°C/min as temperaturas máximas obtidas foram 516 e 573°C. Ambos os compostos apresentaram maior reatividade térmica na menor taxa de aquecimento empregada nesta pesquisa de 10°C/min (CHEN *et al.*, 2015; PLIS *et al.*, 2016; GARCIA *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2019; SATHIYA *et al.*, 2021; SINGH *et al.*, 2022; RASOOL *et al.*, 2023).

É relevante observar que tanto o coque verde de petróleo quanto a serragem apresentaram em sua composição impurezas como SiO₂ e CaCO₃ entre outras (identificados nas análises EDX) por se encontrarem armazenados diretamente no solo. Tais substâncias inorgânicas possivelmente interferiram nas análises termogravimétricas (temperaturas de decomposição próximas as temperaturas de

decomposição dos compostos analisados) resultando em algumas sobreposições dos picos das curvas DTG's (ver Figuras 22 a 24) (RODRIGUES *et al.*, 2020; BORGES *et al.*, 2021).

Observou-se para todas as amostras, através das análises termogravimétricas, o mesmo comportamento em razão do aumento da razão de aquecimento que deslocou a posição das curvas DTG para maiores valores de temperaturas resultando em acréscimos nos valores de temperaturas de pico conforme ocorria o aumento das velocidades de aquecimento. Isto ocorreu em função da transferência de calor uma vez que a taxa da reação tem influência direta no caminho da decomposição térmica. Para o deslocamento das curvas para regiões com temperaturas mais altas com maiores razões de aquecimento ocorrerá em função da limitação da transferência de calor do ambiente para a amostra que ocasionará um atraso térmico. Para menor razão de aquecimento a decomposição térmica (reação química) ocorrerá em um tempo maior favorecendo (dando tempo para acontecer) a troca de calor. Em relação aos materiais voláteis, via de regra, serão liberados de forma mais rápida em maiores razões de aquecimento (MOHIT *et al.*, 2023).

5.7 ESTUDOS CINÉTICOS E PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

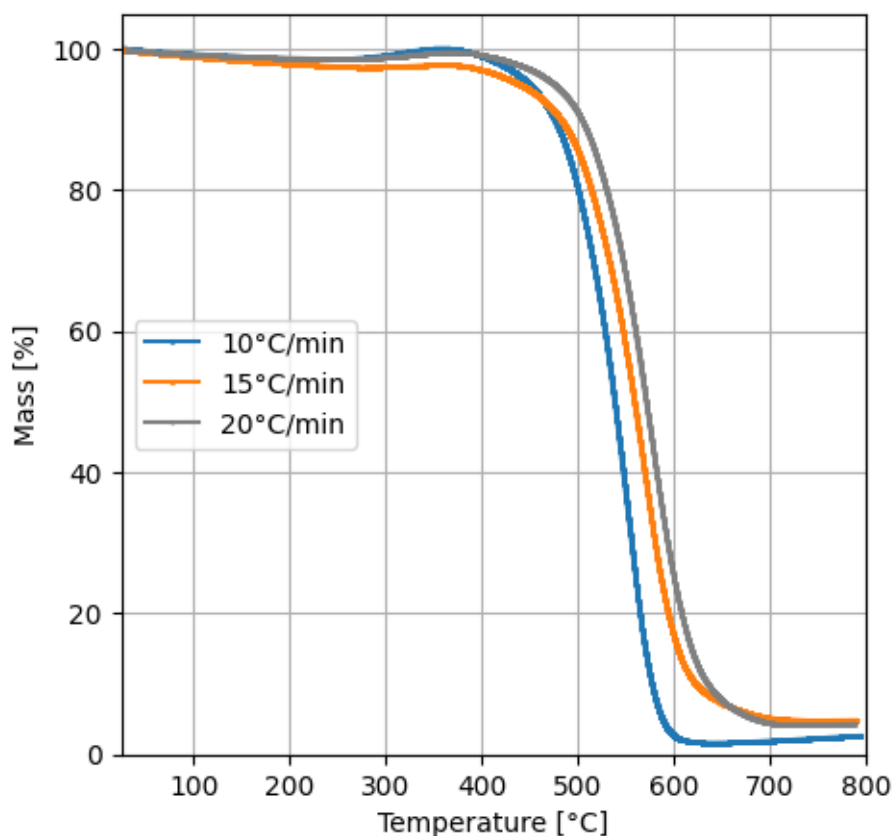
5.7.1 Estudos Cinéticos

Os estudos cinéticos do coque verde de petróleo, da serragem e das misturas de ambos revelaram que as reações químicas processadas nas conversões dos combustíveis são complexas e com mecanismos reacionais ainda desconhecidos dificultando a total compreensão e caracterização. Para uma melhor compreensão destes efeitos, fez-se uso de três modelos cinéticos.

Através dos estudos cinéticos, observou-se que as amostras estudadas sofreram decomposição térmica em várias etapas. Esse perfil térmico seguiu um mesmo padrão para todos os compostos analisados. A Figura 25 demonstra o comportamento térmico do coque verde de petróleo *in natura*, que foi seguido por

todas as amostras estudadas (ver Figuras 19 a 24), de perda de massa em três taxas de aquecimento: 10, 15 e 20°C/min, em atmosfera oxidante.

Figura 25 - Comportamento térmico do CVP *in natura* em diferentes razões de aquecimento e atmosfera oxidante.



Fonte: Autoria própria.

5.7.2 Energia de Ativação

Métodos livres de modelos ou isoconversionais não isotérmicos são técnicas matemáticas confiáveis para os estudos da cinética da reação e são utilizados para a determinação da energia de ativação (SRIRAM *et al.*, 2018). Para a determinação da energia de ativação, escolheu-se uma faixa de valores de graus de conversões levando em consideração a perda de massa dos compostos estudados. Utilizou-se

graus de conversões nas faixas iniciais de 5% a 95% em função do comportamento das amostras e observando-se a maior perda de massa dos compostos analisados.

Na Tabela 11 apresentam-se os valores médios para a energia de ativação aparente e o fator pré-exponencial utilizando-se os modelos de KAS, OFW e Friedman para os compostos estudados. A apresentação dos valores de energia de ativação e fator pré-exponencial para todas as conversões analisadas encontram-se nos Apêndices D a T.

Tabela 11 - Valores médios de energia de ativação e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min em atmosfera oxidante.

Amostras Analisadas	KAS		OFW		Friedman	
	E _a (kJmol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	E _a (kJmol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	E _a (kJmol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
<i>CVP in natura</i>	87,5	409,7	109,5	511,8	90,5	424,3
<i>SE in natura</i>	105,8	471,5	103,1	481,9	83,9	393,3
CVP_350	82,1	384,6	97,8	457,2	91,7	429,7
CVP_400	90,9	426,0	97,1	454,0	93,1	436,2
CVP_450	96,6	452,3	102,7	480,4	85,3	399,5
SE_350	84,2	394,4	110,4	515,9	82,8	388,3
SE_400	99,8	468,0	113,0	472,6	89,0	417,4
SE_450	52,4	245,4	64,5	269,7	48,4	226,4
25SE:75CVP_350	80,5	376,9	93,8	438,6	76,3	357,4
25SE:75CVP_400	68,9	322,8	85,0	397,5	64,7	302,8
25SE:75CVP_450	56,6	265,2	72,7	322,2	58,0	271,6
50SE:50CVP_350	92,5	433,5	102,4	478,8	81,1	379,9
50SE:50CVP_400	81,6	362,0	99,0	462,8	83,1	389,2
50SE:50CVP_450	77,1	342,1	97,8	457,1	80,1	375,5
75SE:25CVP_350	72,5	321,8	86,3	403,5	81,6	403,4
75SE:25CVP_400	62,6	293,0	76,7	358,6	72,6	339,9
75SE:25CVP_450	69,8	327,0	84,9	397,1	67,3	315,0

Fonte: Autoria própria.

Todos os resultados obtidos através da análise termogravimétrica (TGA), utilizando-se as curvas TG/DTG em três razões de aquecimento, foram determinados fazendo uso de métodos isoconvencionais, KAS, OFW e Friedman, livre de modelos para a determinação de parâmetros cinéticos como a energia de ativação aparente e fator pré-exponencial. A compreensão da energia da reação em função do grau de conversão possibilita a percepção das várias etapas reacionais dos processos possibilitando o entendimento do comportamento da cinética da reação em grande escala de temperaturas. As amostras analisadas apresentam composição química bastante complexa o que resultou em grande dificuldade de compreensão das reações envolvidas no processo de decomposição térmica. O coque verde de petróleo é composto, de modo geral, de carbono inorgânico e cadeias carbônicas aromáticas e heterocíclicas e a serragem é formada por biopolímeros (celulose, hemicelulose e lignina) no qual durante o processo térmico irão ocorrer reações consecutivas e paralelas para ambas as substâncias (MORAIS *et al.*, 2017; PERES *et al.*, 2021; BAMBORIYAL *et al.*, 2022; ALSULAMI *et al.*, 2023; LEE *et al.*, 2023).

Os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial foram determinados em atmosfera oxidante na faixa de temperatura de 30 à 800°C. É relevante mencionar que a combustão dos compostos estudados é um processo bastante complexo em função da composição química das amostras. Em relação ao controle da velocidade da reação de combustão é necessário coordenar a temperatura, pressão e composição. Neste trabalho não foi possível realizar os estudos em atmosfera inerte em função da limitação do equipamento utilizado. O coque verde de petróleo apresenta elevada estabilidade térmica e o estudo da pirólise desta substância só poderá ser observada em temperaturas superiores à 1200°C. Apenas ressaltando que o objetivo principal do trabalho foi analisar as misturas de coque e serragem em três proporções mássicas e três condições de co-pirólise (ZHONG *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2021; LEE *et al.*, 2023; MORAIS *et al.*, 2023).

Os valores da energia de ativação para a biomassa lignocelulósica, encontra-se na faixa de 80 a 200 kJ mol⁻¹ para hemicelulose, 195 a 286 kJ mol⁻¹ para celulose e 18 a 65 kJ mol⁻¹ para lignina (MORAIS *et al.*, 2017).

Em relação aos resultados médios das amostras de E_a e A apresentados na Tabela 11 fazendo uso de três modelos isoconvencionais pode-se observar o efeito sinérgico entre o coque verde de petróleo e a serragem. Tal efeito resultou em valores menores de energia de ativação aparente o que favoreceu o início da reação

de combustão objetivando o fornecimento de energia térmica. Para o CVP *in natura*, através dos métodos de KAS, OFW e Friedman obteve-se os valores médios para E_a (kJ mol^{-1}) de 87,5; 109,5; 90,5 e valores médios de A (s^{-1}) de 409,7; 511,8; 424,3. Para a amostra de SE *in natura*, utilizando-se KAS, OFW e Friedman resultou na E_a (kJ mol^{-1}) 105,8; 103,1; 83,9 e A (s^{-1}) 471,5; 481,9; 393,3. É relevante mencionar que o valor da energia de ativação está diretamente relacionado as proporções de hemicelulose e celulose presentes na serragem (SRIRAM *et al.*, 2018).

De um modo simplificado pode-se dizer que a estabilidade química de um combustível sólido, por exemplo a biomassa vegetal, é diretamente proporcional ao valor obtido de energia de ativação. Deste modo, para valores mais elevados de energia de ativação sugere que o composto apresente maior estabilidade química. Além disso, quando se observa a variação nos valores de energia de ativação indica a possível complexidade na composição química da sustância analisada (MAIA, 2017).

O coque verde de petróleo, após ser submetido à pirólise à temperatura de 350, 400 e 450°C apresentou valores de E_a e A semelhantes aos valores alcançados pelo CVP *in natura* em função da sua elevada estabilidade térmica (MALAQUIAS, 2019; MANCUSO; ARIENTI, 2019). Para o CVP-350, através dos modelos KAS, OFW e Friedman resultou na E_a (kJ mol^{-1}) 82,1; 97,8; 91,7 e A (s^{-1}) 384,6; 457,2; 429,7. Agora para para o CVP-400, através dos modelos KAS, OFW e Friedman resultou na E_a (kJ mol^{-1}) 90,9; 97,1; 93,1 e A (s^{-1}) 426,0; 454,0; 436,2. E para o CVP-450, através dos modelos KAS, OFW e Friedman resultou na E_a (kJ mol^{-1}) 96,6; 102,7; 85,3 e A (s^{-1}) 492,3; 480,4; 399,5.

Para a serragem que passou pelo processo de pirólise obteve-se menores valores de E_a para a serragem pirolisada à 450°C o que indica que a serragem previamente pirolisada nesta temperatura favoreceu a posterior reação de combustão objetivando o fornecimento de energia térmica. Seus valores médios para E_a (kJ mol^{-1}) e A (s^{-1}), pelos modelos KAS, OFW e Friedman, 52,4; 64,5; 48,4 e 245,4; 269,7; 226,4. Para SE pirolisada à 350°C, pelos métodos KFW e Friedman obteve-se os valores médios para E_a (kJ mol^{-1}) de 84,2; 110,4; 82,8 e valores médios de A (s^{-1}) 394,4; 515,9; 388,3. Para SE pirolisada à 400°C, pelos métodos KAS, OFW e Friedman obteve-se os valores médios para E_a (kJ mol^{-1}) de 99,8; 113,0; 89,0 e valores médios de A (s^{-1}) 468,0; 472,6; 417,4.

Para os compostos resultantes da co-pirólise na proporção de 25 % de serragem e 75% de coque verde de petróleo (%massa) obteve-se promissor efeito sinérgico à temperatura de co-pirólise à 450°C o qual resultou na redução dos valores de energia de ativação para a reação de combustão. Para 25SE:75CVP pirolisado à 450°C, pelos métodos KAS, OFW e Friedman obteve-se os valores médios para E_a (kJ mol⁻¹) de 56,6; 72,7; 58,0 e valores médios de A (s⁻¹) 265,2; 322,2; 271,6. Para 25SE:75CVP pirolisado à 350°C, pelos métodos KAS, OFW e Friedman obteve-se os valores médios para E_a (kJ mol⁻¹) de 80,5; 93,8; 76,3 e valores médios de A (s⁻¹) 376,9; 439,6; 357,4. Para 25SE:75CVP pirolisado à 400°C, pelos métodos KAS, OFW e Friedman obteve-se os valores médios para E_a (kJ mol⁻¹) de 68,9; 85,0; 64,7 e valores médios de A (s⁻¹) 322,8; 397,5; 302,8.

Para os compostos originados da co-pirólise na proporção de 50 % de serragem e 50% de coque verde de petróleo (%massa) observou-se uma sensível redução no valor da energia de ativação a medida que os compostos foram submetidos a maiores valores de temperatura de co-pirólise e o efeito sinérgico à temperatura de co-pirólise à 450°C mostrou-se mais promissor por resultar em valores menores de energia de ativação facilitando o início e sustentação da reação química. Para 50SE:50CVP co-pirolisado à 350°C, pelos métodos KAS, OFW e Friedman obteve-se os valores médios para E_a (kJ mol⁻¹) de 92,5; 102,4; 81,8 e valores médios de A (s⁻¹) 433,5; 478,8; 379,4. Para 50SE:50CVP pirolisado à 400°C, pelos métodos KAS, OFW e Friedman obteve-se os valores médios para E_a (kJ mol⁻¹) de 81,6; 99,0; 83,1 e valores médios de A (s⁻¹) 362,0; 462,8; 389,2. Para 50SE:50CVP pirolisado à 450 °C, pelos métodos KAS, OFW e Friedman obteve-se os valores médios para E_a (kJ mol⁻¹) de 77,1; 97,8; 80,1 e valores médios de A (s⁻¹) 342,1; 457,1; 375,5.

E finalmente. para os compostos gerados da co-pirólise na proporção de 75 % de serragem e 25% de coque verde de petróleo (%massa) obteve-se promissor efeito sinérgico à temperatura de co-pirólise à 400°C o qual resultou na redução dos valores de energia de ativação para a reação de combustão. Para 75SE:25CVP pirolisado à 350°C, pelos métodos KAS, OFW e Friedman obteve-se os valores médios para E_a (kJ mol⁻¹) de 72,5; 86,3; 81,6 e valores médios de A (s⁻¹) 362,0; 403,5; 403,4. Para 75SE:25CVP pirolisado à 400°C, pelos métodos KAS, OFW e Friedman obteve-se os valores médios para E_a (kJ mol⁻¹) de 62,6; 76,7; 72,6 e valores médios de A (s⁻¹) 293,0; 358,6; 339,9. Para 75SE:25CVP pirolisado à 450°C, pelos métodos KAS,

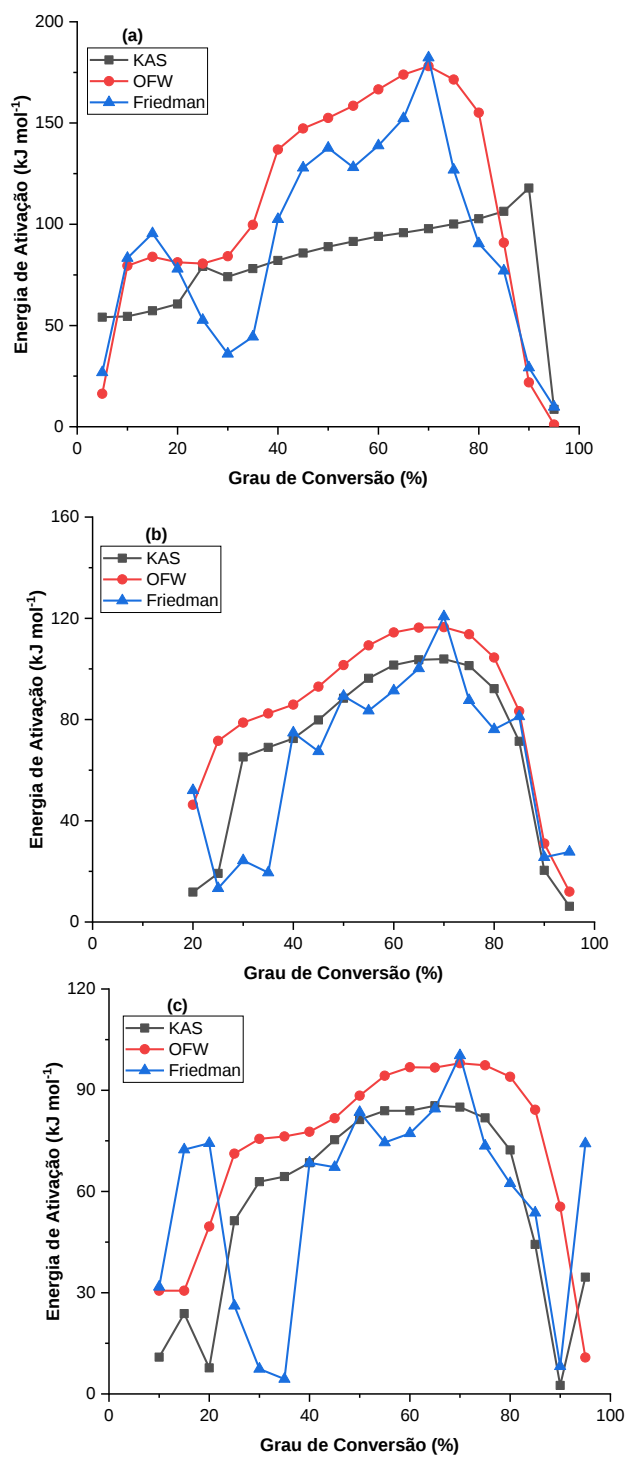
OFW e Friedman obteve-se os valores médios para E_a (kJ mol^{-1}) de 69,8; 84,9; 67,3 e valores médios de A (s^{-1}) 327,0; 397,1; 315,0.

Na Tabela 11, verificou-se que o método OFW resultou em valores comparativamente mais altos de energia de ativação aparente que os métodos KAS e Friedman. Por isso, é de fundamental importância que seja aplicado mais de um modelo cinético, possibilitando uma maior faixa de valores o que contribui no melhor entendimento do comportamento térmico dos compostos analisados

Notou-se, para todos os compostos estudados, um aumento no valor da energia de ativação a medida que aumentava o valor do grau de conversão indicando a degradação de compostos gasosos (ver Apêndices D a T). Essencialmente, para valores baixos de energia de ativação as reações se processam com velocidades mais rápidas levando em consideração o aumento da temperatura que está diretamente relacionada à constante de velocidade (MAIA, 2017).

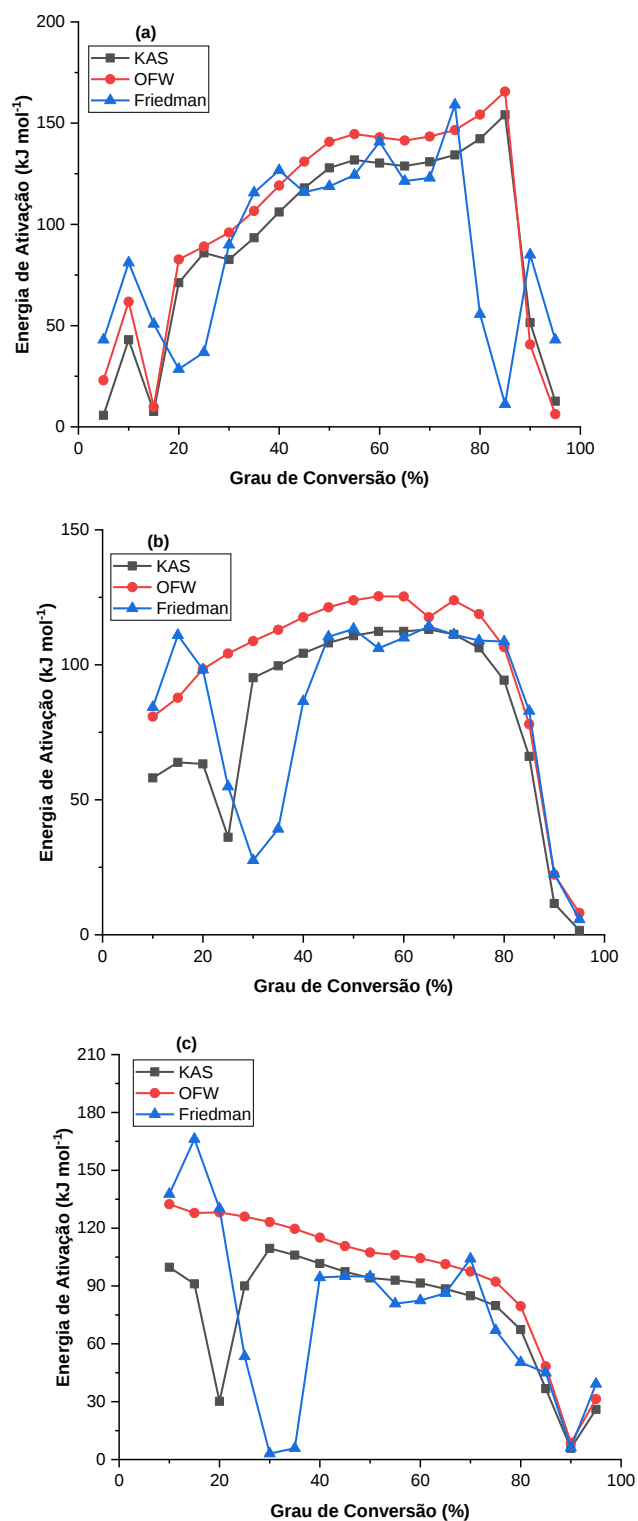
As Figuras 26 a 28, gráficos de energia de ativação *versus* grau de conversão (α), apresentam uma comparação dos três modelos utilizados (KAS, OFW e Friedman) em diferentes razões de aquecimento, em atmosfera oxidante para as misturas estudadas. Observou-se que para os modelos KAS e OFW obteve-se comportamento semelhante em relação ao parâmetro energia de ativação em praticamente toda a faixa de conversão o que não ocorreu com modelo Friedman em função da complexidade na composição química das amostras estudadas.

Figura 26 - Energia de Ativação calculada considerando os modelos cinéticos de KAS, OFW e Friedman em razões de aquecimento de 10; 15; 10 e 20°C/min, em atmosfera oxidante para: (a) 25SE:75CVP-350, (b) 25SE:75CVP-400 e (c) 25SE:75CVP-450.



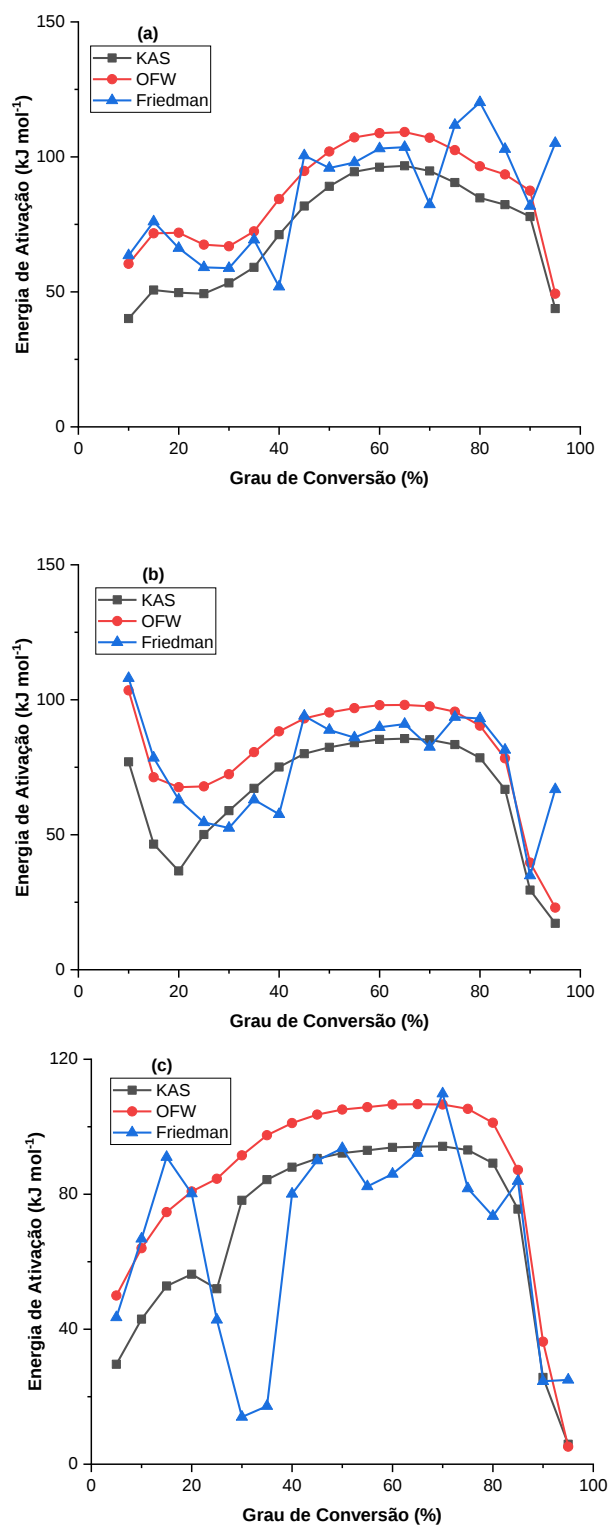
Fonte: Autoria própria.

Figura 27 - Energia de Ativação calculada considerando os modelos cinéticos de KAS, OFW e Friedman em razões de aquecimento de 10; 15; 10 e 20°C/min, em atmosfera oxidante para: (a) 50SE:50CVP-350, (b) 50SE:50CVP-400 e (c) 50SE:50CVP-450.



Fonte: Autoria própria.

Figura 28 - Energia de Ativação calculada considerando os modelos cinéticos de KAS, OFW e Friedman em razões de aquecimento de 10; 15; 10 e 20°C/min, em atmosfera oxidante para: (a) 75SE:25CVP-350, (b) 75SE:25CVP-400 e (c) 75SE:25CVP-450.



Fonte: Autoria própria.

De um modo geral observou o efeito sinérgico resultando em um possível potencial combustível para o fornecimento de energia térmica a mistura na proporção mássica 25% de serragem e 75% de coque verde de petróleo previamente submetido a co-pirólise à 450°C o qual resultou uma significativa redução no valor da energia de ativação favorecendo o início e sustentação da reação de combustão.

Para todos os compostos estudados pelos três métodos isoconvencionais observou-se uma variação dos valores da energia de ativação em função da complexidade da composição das amostras provenientes da indústria do petróleo e do setor madeireiro. As reações de decomposição irão se dar em diferentes mecanismos reacionais o que resulta em distintas reatividades. Comumente a variação de reatividade ocorre normalmente em estágios iniciais da decomposição térmica até que atinja uma estabilidade na reatividade mediante a sobreposição das reações de decomposição que ocorrem simultaneamente (MORAIS *et al.*, 2017; MORAIS *et al.*, 2023).

Observa-se que em meios reacionais onde ocorrem reações paralelas ou independentes os resultados de energia de ativação para OFW e Friedman são distintos. Pela recomendação da ICTAC (Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry), para o auxílio do entendimento do comportamento térmico da amostra analisada e por existir esse método de comparação para a compreensão dos tipos de reações químicas que se faz uso de pelo menos três metodologias isoconvencionais distintas para uma validação confiável do processo estudado (VYAZOVKIN *et al.*, 2014; MORAIS *et al.*, 2017; PERES *et al.*, 2021; MAIA *et al.*, 2021).

O fator pré-exponencial (A) está diretamente relacionado ao tipo de estrutura (mais ou menos complexa) dos compostos estudados. A determinação do fator pré-exponencial permite estimar a ordem da reação. Os menores valores de E_a e A maior será a velocidade e facilidade do processo reacional térmico iniciar e prosseguir ao término. Isso ocorre porque a energia de ativação representa a barreira que deverá ser superada para iniciar a reação termoquímica (MORAIS, *et al.*, 2017; PERES *et al.*, 2021).

5.7.3 Parâmetros Termodinâmicos

Os parâmetros foram determinados, a nível de comparação, para o coque verde de petróleo e serragem *in natura* e após o processo de pirólise. Ainda fez-se os cálculos termodinâmicos para as misturas de serragem e coque nas proporções mássicas 25SE:75CVP, 50SE:50CVP e 75SE:25CVP para as três condições de pirólise nas temperaturas de 350, 400 e 450°C. Tais cálculos foram efetuados em atmosfera oxidante nas razões de aquecimento 10, 15 e 20°C/min.

As duas matérias-primas, coque verde de petróleo e serragem, apresentam em sua composição elementos minerais os quais puderam ser identificados, não quantitativamente, através do EDX. Tal presença de elementos minerais podem dificultar o processo de queima ocasionando a variação de entalpia durante a reação de combustão estudada.

A determinação da variação da entalpia, que é a quantidade de energia (calor) trocada durante uma reação química, possibilitou a compreensão das reações químicas demonstrando etapas de trocas de calor no decorrer das reações de decomposição térmica dos compostos estudados (MORAIS, 2016).

A Tabela 12, apresenta os valores médios de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs para os compostos analisados. Os resultados em toda a faixa de conversão de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs estão demonstrados nos Apêndices U a AK.

Tabela 12 – Valores médios dos Parâmetros Termodinâmicos das amostras analisadas considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min em atmosfera oxidante.

Amostras Analisadas	ΔH (kJ mol⁻¹)	ΔG (kJ mol⁻¹)	ΔS (kJ mol⁻¹)
CVP in natura	88,96	264,41	-212,61
SE in natura	90,68	221,54	-210,24
CVP_350	83,54	252,44	-212,72
CVP_400	92,38	258,68	-211,38
CVP_450	93,05	251,24	-211,48
SE_350	86,71	233,26	-213,10
SE_400	94,94	239,28	-212,68
SE_450	49,39	198,22	-217,30
25SE:75CVP_350	43,60	233,87	-217,67
25SE:75CVP_400	66,62	227,21	-213,78
25SE:75CVP_450	56,25	217,51	-215,32
50SE:50CVP_350	87,96	249,70	-212,26
50SE:50CVP_400	81,55	243,14	-212,48
50SE:50CVP_450	78,70	240,23	-213,30
75SE:25CVP_350	75,52	231,85	-211,38
75SE:25CVP_400	68,33	227,48	-212,45
75SE:25CVP_450	67,69	230,02	-213,67

Fonte: Autoria própria.

Pode-se observar que a variação de entalpia apresentou um padrão de variação aproximada ao observado na energia de ativação aparente indicando a formação de produtos favoráveis. Via de regra, a mudança de entalpia com a conversão indica a diferença entre a energia do reagente e do complexo ativado que está diretamente relacionado com a diminuição da energia de ativação (SINGH *et al.*, 2022).

A variação de entalpia forneceu uma variação de energia que ocorreu no período da interação entre as moléculas durante a reação química, para o CVP *in*

natura essa variação de entalpia encontrou-se entre 7,77 KJ.mol⁻¹ a 149,09 KJ.mol⁻¹. Para a SE *in natura* essa variação de entalpia encontrou-se entre 5,72 KJ.mol⁻¹ a 128,45 KJ.mol⁻¹. Ambos os compostos apresentaram o maior valor de variação de entalpia para a conversão em 70% demonstrando um considerável potencial energético desses dois combustíveis sólidos.

As faixas de valores de variação de entalpia obtidos, para o CVP pirolisado à 350°C foi 1,43 kJ.mol⁻¹ a 131,95 kJ.mol⁻¹; para CVP pirolisado à 400°C foi 4,34 kJ.mol⁻¹ a 128,68 kJ.mol⁻¹ e para o CVP pirolisado à 450°C foi 5,89 kJ.mol⁻¹ a 182,63 kJ.mol⁻¹. Os três compostos apresentaram valores máximos de variação de entalpia para conversões entre 70 a 85 %.

Agora para a serragem previamente pirolisada a gama de valores de variação de entalpia obtidos foram, para a SE pirolisada à 350°C foi 2,45 kJ.mol⁻¹ a 158,22 kJ.mol⁻¹; para SE pirolisada à 400°C foi 1,98 kJ.mol⁻¹ a 202,02 kJ.mol⁻¹ e para a SE pirolisada à 450°C foi 3,60 kJ.mol⁻¹ a 86,05 kJ.mol⁻¹. Os compostos pirolisados à 350 e 400°C atingiram o valor máximo de variação de entalpia para conversão de 15% enquanto a SE pirolisada à 450°C apresentou valor máximo de variação de entalpia para conversão de 50 %.

Seguindo para as misturas entre o coque verde de petróleo e serragem, para as proporções de 25% de SE e 75% de CVP previamente co-pirolisados à temperatura de 350°C a faixa de valores de variação de entalpia obtidos foram 6,29 kJ.mol⁻¹ a 114,63 kJ.mol⁻¹; para 400°C faixa de valores de variação de entalpia obtidos foram 12,33 kJ.mol⁻¹ a 107,35 kJ.mol⁻¹ e para 450°C faixa de valores de variação de entalpia obtidos foram 16,91 kJ.mol⁻¹ a 88,18 kJ.mol⁻¹. As amostras pirolisadas à 400 e 450°C atingiram o valor máximo de variação de entalpia para conversão de 70% enquanto a mistura pirolisada à 350°C apresentou valor máximo de variação de entalpia para conversão de 90 %.

Para as misturas entre o coque verde de petróleo e serragem, para as proporções de 50% de SE e 50% de CVP previamente co-pirolisados à temperatura de 350°C a gama de valores de variação de entalpia obtidos foram 16,16 kJ.mol⁻¹ a 140,53 kJ.mol⁻¹; para 400°C faixa de valores de variação de entalpia obtidos foram 1,99 kJ.mol⁻¹ a 109,45 kJ.mol⁻¹ e para 450°C faixa de valores de variação de entalpia obtidos foram 0,46 kJ.mol⁻¹ a 121,34 kJ.mol⁻¹. A amostra pirolisada à 350°C atingiu o valor máximo de variação de entalpia para conversão de 75% enquanto a mistura pirolisada à 400°C apresentou valor máximo de variação de entalpia para conversão

de 50 % e para 450°C a variação de entalpia máxima foi obtida para a conversão de 15%.

E por último, para as misturas entre o coque verde de petróleo e serragem, para as proporções de 75% de SE e 25% de CVP previamente co-pirolisados à temperatura de 350°C a gama de valores de variação de entalpia obtidos foram 47,75 kJ mol⁻¹ a 96,97 kJ mol⁻¹; para 400°C faixa de valores de variação de entalpia obtidos foram 29,54 kJ mol⁻¹ a 88,72 kJ mol⁻¹ e para 450°C faixa de valores de variação de entalpia obtidos foram 7,36 kJ mol⁻¹ a 97,29 kJ mol⁻¹. A amostra pirolisada à 350°C atingiu o valor máximo de variação de entalpia para conversão de 65% enquanto a mistura pirolisada à 400°C apresentou valor máximo de variação de entalpia para conversão de 10% e para 450°C a variação de entalpia máxima foi obtida para a conversão de 70%.

De um modo simples, pode-se afirmar que a energia livre de Gibbs indica o aumento da energia total do sistema para a geração do ativado complexo e também fornece a indicação se o processo reacional se dá forma espontânea ou não (TURMANOVA et al., 2008; KAUR et al., 2018; MAIA et al., 2019). Já a entropia está associada à ligação ou repulsão das moléculas dos reagentes, seja por interação no arranjo espacial ou não, durante uma reação química caracterizando o grau de ordem e desordem do processo em estudo (CORRÊA et al., 2017; MAIA et al., 2019).

Em relação aos valores obtidos na energia livre de Gibbs indicou que ocorreu um aumento na energia global do sistema analisado em função do surgimento do complexo ativado que é o elemento intermediário entre os reagentes e os produtos resultantes. Cabe salientar que as variações da energia de Gibbs é um forte indicativo da complexidade da composição química dos compostos estudados (MAIA, 2017; MEHMOOD et al., 2017).

De maneira sintetizada, a energia livre do Gibbs exprime o montante de energia disponível dos compostos em questão e esses valores indicaram que as misturas de CVP e SE apresentaram um potencial energético relevante.

E em relação aos valores obtidos para a entropia, todos negativos, corrobora que os compostos analisados apresentam estrutura química bastante organizada e que as reações químicas que ocorreram durante o processo apresentam-se de forma significativamente complexa como é esperado para a biomassa lignocelulósica e compostos derivados do petróleo (SHEN et al., 2015; MAIA, 2017; MEHMOOD et al., 2017).

Cabe complementar que os valores negativos de ΔS demonstram que o grau de desordem dos produtos resultantes das quebras das ligações covalentes foram inferiores aos dos reagentes. Os valores da variação de entropia baixo denotou que os compostos foram submetidos a modificações químicas e físicas tornando-os iminentes ao seu equilíbrio termodinâmico. Quando os compostos estão nestas condições apresentam pouca reatividade demorando para gerar o complexo ativado. Agora se os compostos indicarem valores altos de variação de entropia, significa que apresentarão alta reatividade e pouco tempo para a formação do complexo ativado (KAUR *et al.*, 2018).

6 CONCLUSÕES

Os estudos de determinação do teor de carbono fixo, dos compostos *in natura*, resultaram: para o CVP 88,15%; para a SE 19,98%; para 25SE:75CVP 41,02%; para 50SE:50CVP 27,07% e para 75SE:25CVP 10,42%.

Em relação aos resultados obtidos de Poder Calorífico, que está diretamente relacionado ao teor de carbono fixo, obteve-se valores mais elevados para o CVP e para as misturas com maior porcentagem de CVP em suas proporções. Os valores obtidos de PCS (MJ.kg^{-1}) foram: 35,73 para o CVP (*in natura*) 19,29 e para a SE (*in natura*). Os resultados médios de PCS (MJ.kg^{-1}) após os processos de pirólise foram: 29,80 para o CVP e 19,60 para a SE. Para as misturas co-pirolisadas obteve-se os valores de PCS (MJ.kg^{-1}) nas temperaturas 350, 400 e 450°C: para 25SE:75CVP 30,10; 28,50 e 27,09; para 50SE:50CVP 28,82; 28,76 e 28,15; para 75SE:25CVP 26,81; 26,27 e 26,09. Obteve-se maiores valores de PCS para as misturas que foram co-pirolisadas à 350°C.

Através da técnica EDX, os principais elementos químicos identificados em todos os compostos analisados foram carbono, alumínio, silício e enxofre

A análise termogravimétrica exibiu para o CVP *in natura* e pirolisado, nas temperaturas de 350, 400 e 450°C, uma zona de combustão estável na faixa de 340°C a 650°C nas diferentes razões de aquecimento 10, 15 e 20°C/mim respectivamente. Para a serragem *in natura*, uma zona de combustão estável na faixa de 100°C a 530°C para as três razões de aquecimento estudadas. Para a serragem pirolisada à 350, 400 e 450°C a zona de combustão situou-se nas faixas de temperaturas de 350°C à 540°C. Para as misturas de serragem e coque verde de petróleo, a zona de combustão apresentou-se entre 280 a 680°C nas razões de aquecimento utilizadas neste trabalho.

Os valores médios de E_a (energia de ativação) e A (fator pré-exponencial) calculados por KAS, OFW e Friedman foram 87,5; 109,5; 90 kJ mol^{-1} e 409,7; 511,8; 424,3 s^{-1} para CVP *in natura* e 105,0; 103,0; 83,9 kJ mol^{-1} e 471,0; 481,0; 393,0 s^{-1} para SE *in natura*, respectivamente. Observou-se a redução dos valores de E_a para os compostos que passaram pelo processo de pirólise e também uma variação significativa dos valores obtidos de E_a e A para os compostos analisados em função da complexidade de suas composições químicas.

A partir da caracterização físico-química, cinética e parâmetros termodinâmicos, observou-se que a técnica da co-pirólise fazendo uso da biomassa da madeira e coque verde de petróleo com misturas nas variadas proporções mássicas pode ser uma abordagem mais sustentável e de considerável eficiência energética quando comparado com a utilização das matérias-primas separadas. A mistura que apresentou efeito sinérgico promissor, semelhança nos resultados obtidos através dos modelos (KAS, Friedman e OFW) e menor valor na energia de ativação foi a 25SE:75CVP co-pirolisada à 450°C (valores médios de E_a em kJ mol^{-1} : KAS=56,6; Friedman=58,0 e OFW=72,7).

REFERÊNCIAS

ABIMCI – Associação Brasileira de Indústria de Madeira Processada Mecanicamente – Disponível em: <https://abimci.com.br/institucional/>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2022.

ABNISA, F.; DAUD, W. M. A. W. A review on co-pyrolysis of biomassa: a optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. **Energy Conversion and Management**, v.87, p.71-85, 2014.

ABNISA, F.; DAUD, W. M. A. W. Optimization of fuel recovery through the stepwise co-pyrolysis of palm shell and scrap tire. **Energy Conversion and Management**, v.99, p.334-345, 2015.

AGEITEC – Agência EMPRAPA de Informação Tecnológica – Carvão Vegetal. Disponível em: <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000gc6fomp102wx5ok01dx9lc67w62o0.html/>. Acesso em: 08 de março 2022.

AGRA, A.A.; FERREIRA, F.B.; FLORES, B.D.; VILELA, A.C.F. “Avaliação da autorredução de misturas de pó de aciaria elétrica e coque de petróleo por perda de massa e difração de raios X”. Rio de Janeiro: Trabalho apresentado no 71º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 16º ENEMET. Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, parte integrante da ABM Week, setembro de 2016.

AGRA, A.A.; FLORES, B.D.; RUCKER, M.F., SILVA, G.L.R. . “Uso de coque de petróleo como aditivo em mistura de carvões coqueificáveis: avaliação da fluidez e dilatação das misturas”. Criciúma: Trabalho apresentado no V Congresso Brasileiro de Carvão Mineral, 29/05 a 01/06 de 2017.

AGRA, A.A.; FLORES, B.D.; RUCKER, M.F., SILVA, G.L.R.; VILELA, A.C.F.; OSÓRIO, E. Avaliação do efeito da adição de coque de petróleo em termoplasticidade de misturas de carvões contendo carvão nacional. **Anais dos Seminários de Redução, Minério de Ferro e Aglomeração**, ISSN 2594-357X, v. 47, n.1, 2017. Trabalho apresentado no 47º Seminário de Redução de Minérios e Matérias-Primas, 2017, São Paulo, SP.

AGRO 2.0 - Madeireira é a indústria que trabalha com a extração de madeira. Disponível em: <https://agro20.com.br/madeireira/>. Acesso em : 03 de fevereiro de 2022.

ALCANTARA, R.; MATEOS, J.M.J.; TIRADOZ, J.L. Negative Electrodes for Lithium- and Sodium-Ion Batteries Obtained by Heat-Treatment of Petroleum Cokes below 1000°C. **Journal of The Electrochemical Society**, v.149, n.2, p. A201-A205, 2002.

ALPER, K.; TEKIN, K.; KARAGO, S., Pyrolysis of agricultural residues for bio-oil production. **Clean Techn Environ Policy**, v.17, p.211–223, 2015. DOI 10.1007/s10098-014-0778-8

ALSULAMI, R.A.; EL-SAYED, S.A.; ELTAHER, M.A.; MOHAMMAD, A.; ALMITANI, K.H.; MOSTAFA, M.E. Thermal decomposition characterization and kinetic parameters estimation for date palm wastes and their blends using TGA. **Fuel**, v.334, p.126600, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126600>

ALVES, M.B.F., CANDEIA, R.A., LEITE, J.C.A., SANTOS, A.F. - Produção e caracterização de biocombustível sólido a partir de resíduos orgânicos sem tratamento térmico - **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v.8, n.2, p.8925-8945, 2022.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D240-09: Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter. Pensilvânia: ASTM, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM 5709-09: Standard Test Method for Sieve Analysis of Petroleum Coke. Pensilvânia: ASTM, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D3173-11: Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. Pensilvânia: ASTM, 2015

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 4422-19: Standard Method for Ash in the Analysis Sample of Petroleum Coke. Pensilvânia: ASTM, 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E 871-82: Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels. Pensilvânia: ASTM, 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E 872-82: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels. Pensilvânia: ASTM, 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 1102-84: Standard Test Method For Ash In Wood. Pensilvânia: ASTM, 2021.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 3175-07: Standard Test Method For Volatile Matter In The Analysis Sample Of Coal And Coke. Pensilvânia: ASTM, 2011.

ANEEL. Atlas de energia elétrica do Brasil. Agência Nacional de Energia Elétrica. 3. ed. – Brasília: ANEEL, 2008. Disponível em: https://www.fisica.net/energia/atlas_de_energia_eletrica_do_brasul_3a-ed.pdf/. Acesso em: 03 de fevereiro de 2022.

ANEEL. Atlas de energia elétrica do Brasil. Agência Nacional de Energia Elétrica. 2. ed. – Brasília: ANEEL, última revisão: 26/09/2018 Disponível em:

https://www.aneel.gov.br/livros/-/asset_publisher/eZ674TKh9oF0/content/atlas-de-energia-eletrica-do-brasil/656835/. Acesso em: 03 de fevereiro de 2022.

API. Petroleum Coke Category Analysis and Hazard Characterization. American Petroleum Institute. 2007. Disponível em: http://www.epa.gov/hpv/pubs/summaries/ptrlcoke/c125_63rr2.pdf/. Acesso em: 05 de fevereiro de 2020.

ARRUDA, M.Z. **Análise de Combustíveis de Caldeiras**. Orientador: Vandrê Barbosa Brião. 2009. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental) – Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 9102: Cálculo do teor de carbono fixo em coque. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 8112: Carvão vegetal - Análise imediata. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

BAMBORIYAL, O.M.; VARMA, A.K.; SHANKAR, R.; ANIYA, V.; MONDAL, P.; THAKUR, L.S. Thermal analysis and determination of kinetics and thermodynamics for pyrolysis of soybean de-oiled cake using thermogravimetric analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 147, p. 14381- 14392, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11610-2>

BARREIROS, R.M.; RIBEIRO, G.P.; DIAS, K.B.; GOUVÊA, C.F.; REIS, A.M.F.; SILVA, G.C. Potencialidade Energética Da Madeira De Três Espécies De Eucalipto. **Recursos Naturais: energia de biomassa floresta**, 2021. DOI:10.37885/210203332

BAYLE, G.K. Ecological and Social Impacts of Eucalyptus Tree Plantation on the Environment. **J. biodivers. conserv. bioresour. manag**, v.5, p.1, 2019.

BAZZO, E. **Geração de Vapor**. 1. ed. Florianópolis: Ed. da UFSC, 1995.

BECKMANN, F.B. – Pinheiro-do-paraná, uma patrimônio natural ameaçado (23/08/2018) – Disponível em: <https://medium.com/bioblog-esem/pinheiro-do-paran%C3%A1-um-patrim%C3%B4nio-natural-amea%C3%A7ado-175cef967d5/>. Acesso em: 25 de fevereiro de 2022.

BICAS, T.C.; FERNANDES, A.; PRASNIEWSKI, A.; CALEGARI, M.A.; LIMA, V.A.; OLDONI, T.L.C. Uso da Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (IV-TF) e quimiometria para classificação de vinhos e suco de uva. **Brazilian Journal of Food Research**, Campo Mourão, PR, v. 8, n. 2, p. 89-97, 2017.

BORGES, A.K.S.M.; NETO, O.M.M.; MENDONÇA, A.M.G.D. Análise química-mineralógica de cimentos portland comerciais. **REUCP**, Petrópolis, RJ, v.15, n.1, p. 66-73, 2021. ISSN 2318-0692

BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; MOREIRA, I. **Combustíveis Fósseis: Carvão e petróleo**. 1. ed. Londrina: Eduel, 2009.

BORTOLETTO, M.; GUIMARÃES, P.V.C.; SILVA, R.G.; AKASAKI, J.L. Avaliação do resíduo Cinza da Madeira de Eucalipto como substituição parcial da areia em argamassas de cimento. **ANAP Brasil – Revista Científica**, v.10, n.18, p.80-93, 2017.

BOUKIR, A.; FELLAK, S.; DOUMENQ, P. Structural characterization of Argania spinosa Moroccan wooden artifacts during natural degradation progress using infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and X-Ray diffraction (XRD). **Heliyon**, v.5, p.e02477, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02477>

BRAND, M. A. **Energia de biomassa florestal**. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2010.

BRASIL, N.I.; ARAÚJO, M.A.S.; SOUSA, E.C.M. **Processamento de Petróleo e Gás**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

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

BRIOSÓCIOAMBIENTAL – Identificação de Árvores – Disponível em: <https://www.briosocioambiental.com.br/arvores/CAMBARA/>. Acesso em : 05 de março de 2022.

BRIZZI, R. R.; PORTOCARRERO, H.; SOUZA, A. P.; COSTA, A. J. S. T.; RANGEL, L. A. Avaliação macro e microestrutural de solos sob diferentes usos a partir de análises físicas, microscopia eletrônica e espectroscopia por energia dispersiva, **Raega - O Espaço Geográfico em Análise**, v. 46, n. 1, 25–40, 2019.

BRUNDTLAND, G.H. **Nosso Futuro Comum**. Comissão mundial sobre o meio ambiente e desenvolvimento da Organização das Nações Unidas (ONU), 1987.

BURSZTYN, M. **A difícil sustentabilidade: política energética e conflitos ambientais**. Rio de Janeiro: Garamond Ltda, 2018.

CALLEGARI, L. et al. Características de Algumas Biomassas Usadas na geração de energia no Sul do Brasil. Renabio - **Biomassa & Energia**, v. 2, n. 1, p. 37–46, 2006.

CAMARGO, M.; KOBAYOSHI, M.; CARVALHO, M. F. “Produção de Coque de Petróleo e sua Estratégia de Negociação”. Trabalho apresentado no XIII SIMPEP - Bauru, SP, 6 a 8 de Novembro de 2006.

CARPIO, R. C; *et al.* “Critérios de avaliação termodinâmica para sistemas de cogeração em usinas de açúcar”. Trabalho apresentado no XV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Águas de Lindóia, SP, 1999.

CARVALHO JÚNIOR, J.A., LACAVALA, P.T. **Emissões em Processos de Combustão**. 1. ed. São Paulo: Editora UNESP, 2003.

CARVALHO, J.A.; CQUAY, M.Q. **Princípios da Combustão Aplicada**. Florianópolis: Editora da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2007.

CARVALHO, N.R.; BARROS, J.L.; SILVA, D.A.; NAKASHIMA, G.T.; YAMAJI, F. Caracterização física e química da biomassa usada como combustível sólido em uma caldeira. **Quim. Nova**, v. 44, n. 1, p.35-40, 2021.

CASTELLÓ, M. L.; DWECK, J.; ARANDA, D. A G. Kinetic study of thermal processing of glycerol by thermogravimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 105, p. 737-746, 2011.

CASTELLS, B.; AMEZ, I.; MEDIC, L.; FERNANDEZ-ANEZ, N.; GARCIA.T.J., Study of lignocellulosic biomass ignition properties estimation from thermogravimetric analysis. **J. Loss Prev. Process Ind.** v.71, 104425, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2021.104425>.

CASTRO, A.F.N.; CASTRO, R.V.O.; CARNEIRO, A.C.O.; LIMA, J.E.; SANTOS, R.C.; PEREIRA, B.L.C.; ALVES, I.C.N. Análise multivariada para seleção de clones de eucalipto destinados à produção de carvão vegetal. **Pesq. Agropec. Bras.**, Brasília, DF, v.48, n.6, p.627-635, 2013 DOI: 10.1590/S0100-204X2013000600008.

CHAVES, A.M.B.; VALE, A.T.; MELIDO, R.C.N.; ZOCH, V.P. Características energéticas da madeira e carvão vegetal de clones de *Eucalyptus spp*. **Enciclopédia Biosfera**, Centro Científico Conhecer, Goiânia, GO, v.9, n.17, p.533, 2013.
CHEN, J.; MU, J.; CAI, J.; YAI, P.; SONG, X.; YIN, H.; LI, A. Pyrolysis and oxy-fuel combustion characteristics and kinetics of petrochemical wastewater sludge using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 198, p. 115–123, 2015.

CHEN, L.; WANG, S.; MENG,H.; WU, Z.; ZHAO, J. Synergistic effect on thermal behavior and char morphology analysis during co-pyrolysis of paulownia wood blended with different plastics waste. **Applied Thermal Engineering**, v.111, p.834–846, 2017.

CHEN, W.; SHI, S.; ZHANG, J.; CHEN, M.; ZHOU, Z. Co-pyrolysis of waste newspaper with high-density polyethylene: synergistic effect and oil characterization. **Energy Conversion and Management**, v.112, p.41-48, 2016.

CHEN, X.; LIU, L.; ZHANG, L.; ZHAO, Y.; QIU, P. Pyrolysis characteristics and kinetics of coal-biomass blends during co-pyrolysis. **Energy Fuel**, v.33, p.1267–1278, 2019.

CHEN, W.H.; ENG,C.F.; LIN,Y.Y.; BACH,Q.V. - Independent parallel pyrolysis kinetics of cellulose, hemicelluloses and lignin at various heating rates analyzed by evolutionary computation - **Energy Conversion and Management**, v.221, p.113165, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113165>

CHENG, X.Y.; LI, X.J.; XU, K.; HUANG, Q.T.; SUN, H.N.; WU, Y.Q. Effect of Thermal Treatment on Functional Groups and Degree of Cellulose Crystallinity of *Eucalyptus* Wood (*Eucalyptus grandis* X *Eucalyptus urophylla*). **Forest Products Journal**, v.67, issue 1-2, p.135–140, 2017. <https://doi.org/10.13073/FPJ-D-15-00075>

CHEUNG, K.Y. et al. - Operation strategy for multi-stage pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 91, p.165–182, 2011.

CHOWDHURY, Z.Z.; KARIM, M.Z.; ASHRAF, M.A.; KHALID, K. Influence of carbonization temperature on physichemical properties of biochar derived from slow pyrolysis of Durian wood (*Durio zibethinus*) sawdust. **BioRecurses**, v.11, n.2, p.3356-3372, 2016.

CNM. Confederação Nacional de Municípios. Guia para Integração dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável nos Municípios Brasileiros Gestão 2017-2020, Brasília, DF: CNM, 2017. ISBN 978-85- 8418-086-8.

COELHO JUNIOR, L.M., et al. - Avaliação do uso do solo e dos recursos florestais no semiárido do estado da Paraíba. **Ciência Florestal**, v.30, n.1, 2020.

COLOMBIANO, J.; DRÉAN, V.; ROGAUME, T.; RICHARD, F.; BATIOT, B.; FATEH, T.; NADJAI, A.; GUILLAUME, E. Validation of a Pyrolysis Model of Wood Thermal Decomposition under Cone Calorimeter. **Proceedings of the Ninth International Seminar on Fire and Explosion Hazards (ISFEH9)**, p. 1053-1065, 2019. DOI: 10.18720/spbpu/2/k19-87

CONTROL – Combustíveis Sólidos – Disponível em: <https://blog.coontrol.com.br/combustiveis-utilizados-em-caldeiras/>. Acesso em: 08 de março 2022.

CORRÊA, P.C.; VANEGAS, J.D.B.; BAPTESTINI, F.M.; LEITE, R.; BOTELHO, F.M.; OLIVEIRA, G.H.H. Kinetics of water sorption of damaged bean grains: Thermodynamic properties. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.21, n.8, p.556-561, 2017.

COSTA, A.B., et al. “Determinação do poder calorífico no controle de qualidade de combustíveis para sistemas de geração de energia e aquecimento industrial” Trabalho apresentado no XXIX Encontro Nacional de Engenharia de Produção. A Engenharia de Produção e o Desenvolvimento Sustentável: Integrando Tecnologia e Gestão. Salvador, BA, 06 a 09 de outubro de 2009.

COSTA, P.R.O; DUARTE, F.S. - A Utilização da Biomassa da Cana-de-Açúcar como fonte de energia renovável aplicada no setor sucroalcooleiro - **Revista de Administração da UNIFATEA**, v. 3, n. 3, p. 81-96, 2011.

COSTA, M.A.; COSTA, A.F.; PASTORE, T.C.M.; BRAGA, J.W.B.; GONÇALEZ, J.C. Caracterização do ataque de fungos apodrecedores de madeiras através da colorimetria e da espectroscopia de infravermelho. **Ciência Florestal, Santa Maria**, v. 21, n. 3, p. 567-577, 2011.

DABROS, T.M.H.; STUMMANN, M.Z.; HOJ, M.; JENSEN, P.A.; GRUNWALDT, J.D.; GABRIELSEN, J.; MORTENSEN, P.M.; JENSEN, A.D. Transportation fuels from biomass fast pyrolysis, catalytic hydrodeoxygenation, and catalytic fast hydropyrolysis. **Prog Energy Combust Sci**, v.68, p.268–309, 2018.

DAMARTZIS, T.; VAMVUKA, D.; SFAKIOTAKIS, S.; ZABANIOTOU, A. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). **Bioresource Technology**, v. 102, n. 10, p. 6230-6238, 2011.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDUPUCRS, 2007.

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

DENARI, G.B.; CAVALHEIRO, E.T.G. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. São Carlos : IQSC, 2012.

DI BLASI, C. Modelling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis, Progr. **Energy Combust. Sci.**, v.34, p.47-90, 2008.

DING, Y.; EZEKOYE, O.A.; LU, S.; WANG, C. Thermal degradation of beech wood with thermogravimetry/Fourier transform infrared analysis. **Energy Conversion and Management**, v.120, p.370–377, 2016.

DUTTA, S.; HUSSAIN, C.M. Overview of sustainable fuel and energy technologies. **Sustainable Fuel Technologies Handbook**. Academic Press, p. 3–25, ISBN: 9780128229897, 2021.

DWECK, J. et al. Calcined sludge sintering evaluation by heating microscopy thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 95, n. 3, p. 985–989, 2009.

EBRAHIMI, M.; RAMIREZ, J.A.; OUTRAM, J.G.; DUNN, K.; JENSEN, P.D.; O'HARA, I.M.; ZHANG, Z.- Effects of lignocellulosic biomass type on the economics of hydrothermal treatment of digested sludge for solid fuel and soil amendment applications. **Waste Management**, v.156, p.55–65, 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.11.020>

EDWARDS, L. The History and Future Challenges of Calcined Petroleum Coke Production and Use in Aluminum Smelting. **JOM**, v.67, n.2, 2015 DOI: 10.1007/s11837-014-1248-9

EIA – U.S. Energy Information Administration. Annual energy outlook 2016 with projections to 2040, 2016.

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) - Transferência de Tecnologia Florestal – Disponível em:
<https://www.embrapa.br/florestas/transferencia-de-tecnologia/pinus#:~:text=O%20P%C3%ADnus,inicialmente%2C%20introduzidas%20para%20fins%20ornamentais/>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2022.
EMMANUEL, V.; ODILE, B.; CÉLINE, R. FTIR spectroscopy of woods: A new approach to study the weathering of the carving face of a sculpture. **Spectrochimica**

Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v.136, p.1255–1259, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.10.011>

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – O que é energia? – Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica/>. Acesso em: 25 de fevereiro de 2022.

EPA (United States Environmental Protection Agency). Screening-level Characterization. Petroleum Coke Category. U.S. EPA Hazard Characterization Document. 2011. Disponível em: http://www.epa.gov/chemrtk/hpvis/hazchar/Category_Petroleum%20Coke_June_2011.pdf/. Acesso em: 05 de fevereiro de 2019.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. Matriz Energética e Elétrica. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica/>. Acesso em: 26 de setembro de 2022.

FAGUNDES, H. A. V. **Produção de Madeira Serrada e Geração de Resíduos do Processamento de Madeira de Florestas Plantadas no Rio Grande do Sul**. Orientador: Hélio Adão Greven. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia na modalidade acadêmica) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

FARAH, M.A. **Petróleo e seus Derivados**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

FARIAS, B.M.; GUERRA, D.R.S.; MACHADO, L.F.G. Investigação cinética da pirólise de biomassa amazônica por termogravimetria. **Braz. J. of Develop.**, Curitiba, PR, v. 6, n. 7, p. 49400-49418, 2020. ISSN 2525-8761.

FARREL, C.C.; OSMAN, A.I.; DOHERTY, R.; SAAD, M.; ZHANG, X.; MURPHY, A.; HARRISON, J.; VENNARD, A.S.M.; KUMARAVEL, V.; AL-MUHTASEB, A.H.; ROONEY, D.W. Technical challenges and opportunities in realising a circular economy for waste photovoltaic modules. **Renewable Sustain Energy Rev.**, v.128, p. 109911, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109911>

FENG, X.; ZHANG, Y. A simple and green synthesis of carbon quantum dots from coke for white light-emitting devices. **RSC Advances**, v.9, p.33789–33793, 2019. <https://doi.org/10.1039/c9ra06946a>

FERREIRA, I.T.M.; SCHIRMER, W.N.; MACHADO, G.O.; GUERI, M.V.D. Estimativa do Potencial Energético de Resíduos Celulósicos de Fabricação de Papel Através de Análise Imediata. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 3, p. 284- 297, 2014.

FONTES, P. J. P. Auto-Suficiência Energética em Serraria de Pinus e Aproveitamento dos Resíduos. Orientador: Ivan Tomaselli. 1994. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1994.

FÓRUM DE ENERGIAS RENOVÁVEIS - Biomassa como fonte de produção de energia tem grande potencial de crescimento, garante a Aneel – 4 set. 2020;

Disponível em: <https://energiasroraia.com.br/biomassa-como-fonte-de-producao-de-energia-tem-grande-potencial-de-crescimento-garante-a-aneel/>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2022.

FREIRE, L. Energias renováveis complementares: benefícios e desafios. Fundação Getúlio Vargas, 2014. Disponível em: https://bibliotecadigital.fgv.br/dspace/bitstream/handle/10438/19079/renovaveis_lucia_no_freire.pdf/ . Acesso em: 25 de fevereiro de 2022.

FREITAS, L.A.; MONTEIRO, R.S.; VIEIRA, C.M.F. Incorporation of petroleum coke into red ceramic. **Cerâmica**, v.57, p.206-211, 2011.

GAMA, D.C.; NASCIMENTO JÚNIOR, J.M.; TAKESHITA, S.; DIAS JÚNIOR, A.F. Potencial energético da madeira de *Copaifera arenicola* endêmica do semiárido nordestino brasileiro. **BIOFIX Scientific Journal**, v. 5, n. 1, p.135-140, 2020.

GARCIA, R. **Combustíveis e Combustão Industrial**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2013.

GARCIA, D.P.; CARASCHI, J.C.; VENTORIM, G. Decomposição térmica de pellets de madeira por TGA. **HOLOS**, Ano 32, v.1, 2016.

GHENAI, C.; RASHEED, M.A.; ALSHAMSI, M.J ; ALKAMALI, M.A. , AHMAD, F.F.; INAYAT, A. Design of hybrid solar photovoltaics/shrouded wind turbine power system for thermal pyrolysis of plastic waste, **Case Stud. Therm. Eng.**, v.22, p.100773, 2020.

GOLD ENERGY – Combustíveis Sólidos – Disponível em: <https://goldenergy.pt/glossario/combustiveis-solidos/>. Acesso em: 08 de março de 2022.

GONÇALVES, J.E.; SARTORI, M.M.P.; LEÃO, A.L. - Energia de briquetes produzidos com rejeitos de resíduos sólidos urbanos e madeira de *Eucalyptus grandis* - **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.13, n.5, p.657–661, 2009.

GONULTAS, O.; CANDAN, Z. Chemical characterization and FTIR spectroscopy of thermally compressed eucalyptus wood panels. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v.20, n.3, p.431 - 442, 2018. DOI: 10.4067/S0718-221X2018005031301

GRIGIANTE, M. et al. - Pyrolysis Analysis and Solid Residue Stabilization of Polymers, Waste Tryes, Spruce Sawdust and Sewage Sludge. **Waste Biomass Valor**, v.1, p.381–393, 2010.

Grupo UNIMETAL Indústria Comércio e Empreendimentos. Sobre o coque. Disponível em: <https://www.grupounimetal.com.br/pt/produtos-e-servicos/certificacoes/>. Acesso em: 03 de março de 2019.

GUAN, Y; et al. Co-pyrolysis behaviors of energy grass and lignite. **Energy Convers. Manage**, v.93, p.132-140, 2015.

GUERTA, A.C.; PAULA, I.; MARTINEZ, R.M. Comparison of Eucalypt, Pine and Sugarcane Cellulose Fibers used for Paper Production. **Revista Árvore**, v.43, n.4, p.e430411, 2019.

HABITZREITER, T.L.; ADAMI, P.F.; BRUN, E.J.; BATISTA, V.V.; FERREIRA, L.; GIACOMEL, C.L. Poder calorífico e análise econômica do uso total ou parcial da biomassa de eucaliptos. **Scientia Agraria Paranaensis**, v. 18, n. 3, 2019.

HALIM, S.A.; SWITHEBBANK, J. Characterisation of Malaysian wood pellets and rubberwood using slow pyrolysis and microwave technology. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.122, p.64–75, 2016.

HARTMANN, A.A. **A Gestão de Resíduos da Madeira: estudo de uma madeireira no município de Salvador das Missões**. Orientador: Carlos Eduardo Ruschel Anes. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Administração) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo, 2017.

HE, Q.; WANG, W.; XU, R.; HU, B. Effect of particle size distribution of petroleum coke on the properties of petroleum coke–oil slurry. **Fuel**, v.90, p.2896–2901, 2011.

HENRICH, E.; DAHMEN, N.; WEIRICH, F.; REIMERT, R.; KORNMEYER, C. Fast pyrolysis of lignocellulosics in a twin screw mixer reactor. **Fuel Process Technol**, v.143, p.151–161, 2016.

HILLIG, E.; SCHNEIDER, V.E.; WEBER, C.; TECCHIO, R.D. “Resíduos de madeira da indústria madeireira – caracterização e aproveitamento”. Trabalho apresentado no XXVI ENEGEP, Fortaleza, CE, 9 a 11 de Outubro de 2006.

INAYAT, A.; MENESES, L.R.; GHENAI, C.; ABDALLAH, M.; SHANABLEH, A.; AL-ALI, K.; ALGHFELI, A.; ALSUWAIDI, R. - Co-pyrolysis for bio-oil production via fixed bed reactor using date seeds and plastic waste as biomass. **Case Studies in Thermal Engineering**, v.31, p.101841, 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.csite.2022.101841>

INCEOGLU, D.N.; OZBAY, I.; KARADEMIR, A. VOC and PAH characterization of petroleum coke at maximum thermal decomposition temperature. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. 41, n.11, p. 1305-1314, 2019. <https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1548509>

ISMAIL, A. F.; KHULBE, K. C.; MATSURA, T. RO membrane characterization. *Reverse Osmosis*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, p.57-90, 2019.
JARDINEIRO.NET - Cedrinho – Cupressus lusitânica – Disponível em: <https://www.jardineiro.net/plantas/cedrinho-cupressus-lusitanica.html/>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2022.

JESUS, M.S.; COSTA, L.J.; FERREIRA, J.C.; FREITAS, F.P.; SANTOS, L.C.; ROCHA, M.F.V. Caracterização energética de diferentes espécies de *Eucalyptus*. **Floresta**, Curitiba, PR, v. 47, n. 1, p. 11 - 16, 2017.

JIANG, G.; WANG, J.; ALSALEM, S.M.; LEEKE, G.A. Molten solar salt pyrolysis of mixed plastic waste: process simulation and technoeconomic evaluation. **Energy Fuel**, v.34, p.7397–7409, 2022.

KALAIVANAN, R.; GANESH, N.V.; AL-MDALLAL, Q.M., An investigation on Arrhenius activation energy of second grade nanofluid flow with active and passive control of nanomaterials. *Case Studies in Thermal Engineering*, v.22, p.100774, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2020.100774>

KAUR, R.; GERA, P.; JHA, M. K.; BHASKAR, T. Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor (*Ricinus communis*) residue using thermogravimetric analysis. **Bioresour. Technol.**, v. 250, p. 422–428, 2018.

KHAN, N.S.; KUMAM, P.; THOUNTHONG, P. Second law analysis with effects of Arrhenius activation energy and binary chemical reaction on nanofluid flow. **Scientific Reports**, v.10, p.1226, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-57802-4>

KLONNE, D. R.; BURNS, J. M.; HALDER, C. A.; HOLDSWORTH, C. E.; ULRICH, C. E. Two Year Inhalation Study of Petroleum Coke in Rats and Monkeys. **American Journal of Industrial Medicine**, v.11, p.375-389, 1987.

KNIESS, C.T.; COSTA, P.R.; QUONIAM, L.; SANTOS, A.M. – Utilização do resíduo resultante da combustão do carvão mineral em usinas termelétricas na produção de novos materiais: uma análise a partir de artigos científicos e de patentes. **Revista de Gestão Social e Ambiental – RGSA**, São Paulo, SP, v. 13, n.1, p. 76-93, 2019.

KONWAR, K.; NATH, H.P.; BHUYAN, N.; SAIKIA, B.K.; BORAH, R.C.; KALITA, A.C.; SAIKIA, N. Effect of biomass addition on the devolatilization kinetics, mechanisms and thermodynamics of a northeast Indian low rank sub-bituminous coal. **Fuel**, v.256, p.115926, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115926>.

KUMAR, M.; SHUKLA, S.K.; UPADHYAY, S.N.; MISHRA, P.K. Analysis of thermal degradation of banana (*Musa balbisiana*) trunk biomass waste using iso-conversional models. **Bioresource Technology**. v. 310, p.123393, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123393>

KUMARI, N.; SAHA, S.; SAHU, G.; CHAUHAN, V.; ROY, R.; DATTA, S.; CHAVAN, P.D. Comparison of CO₂ Gasification Reactivity and Kinetics: Petcoke, Biomass and High Ash Coal. **Biomass Conv. Bioref**, v.12, p.2277-2290, 2022. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00882-z>

KUPPENS, T.; TUPPENS, T.; CORNELISSEN, R. *et al.*, Economic assessment of flash co-pyrolysis of short rotation coppice and biopolymer waste streams, **J. Environ Manage**, v.91, p. 2736-2747, 2010.

LEE, B-H.; TRINH, V.T.; MOON, H-B.; LEE, J-H.; KIM, H-T.; LEE, J-W.; JEON, C-H. Physicochemical properties and pyrolysis behavior of petcoke with artificial neural network modeling. **Fuel**, v.331, p.125735, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125735>

LIMA, L.S. Energia de ativação. **Rev. Ciência Elem.**, v.3, n.2, p.35, 2015, DOI: <http://doi.org/10.24927/rce2015.035>

LU, J.S.; CHANG, Y.; POON, C.S.; LEE, D.J. Slow pyrolysis of municipal solid waste (MSW): a review. **Bioresour. Technol.**, v.312, p.123615, 2020.

LIU, T.; MIAO, P.; SHI, Y.; TANG, K.H.D.; YAP, P.S. Recent advances, current issues and future prospects of bioenergy production: A review. **Science of the Total Environment**, v. 810, p.152181, 2022.

LIU, X.; ZHOU, Z.; HU, Q.; DAI, Z.; WANG, F. Experimental Study on Co-gasification of Coal Liquefaction Residue and Petroleum Coke. **Energy & Fuels**, v.25, n.8, p.3377–3381, 2011.

LIU, Z.; WANG, Q.; ZHANG, B.; WU, T.; LI, Y. Efficient Removal of Bisphenol A Using Nitrogen-Doped Graphene-Like Plates from Green Petroleum Coke. **Molecules**, v.25, n.15, p.3543, 2020. <https://doi.org/10.3390/molecules25153543>

LIU, Z. Review and prospect of thermal analysis technology applied to study thermal properties of energetic materials. **FirePhysChem**, v.1, p.129–138, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fpc.2021.05.002>

MA, J.; LUOC, H.; LID, Y.; LIUA, Z.; LIA, D.; GAIA, C.; JIAO, W. Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of the hydrochars derived from co-hydrothermal carbonization of sawdust and sewage sludge using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 282, p.133–141, 2019.

MADEIRA SÃO PAULO – Cedrinho – Disponível em: <http://www.madsaopaulo.com.br/madeira-cedrinho/>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2022.

MAIA, A. A. D.; MORAIS, L. C.; GUANDIQUE, M. E. G.; ROSA, A. H. Pyrolysis and combustion of sugarcane bagasse. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 129, p. 1813-1822, 2017.

MAIA, A. A. D. **A biomassa Capsicum spp. como fonte de bioenergia e adsorção de metais**. Orientador: Leandro Cardoso de Moraes. 2017. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais) – ICTS, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2017.

MAIA, A. A. D.; ENRIQUEZ, Y.A.M.; MORAIS, L. C. Experimental investigation of the delignification process influence on thermochemical and kinetic properties of biomass. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.146, p.881–891, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10061-x>

MAIA, R.B.; SANTOS, S.M.F.; QUEIROZ, J.S.; RODOVALHO, R.S.; SILVA, P.D. Drying kinetics and thermodynamic properties of pigeon pea beans. **Científica**, Jaboticabal, SP, v.47, n.2, p.164-174, 2019. <http://dx.doi.org/10.15361/1984-5529.2019v47n2p164-174>

MALAQUIAS, B.S. **Efeito da adição de coque verde de petróleo na microestrutura e características metalúrgicas do coque**. Orientador: : Maurício Covcevich Bagatini. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

MALAQUIAS, B.S. **Efeito da adição de coque verde de petróleo na microestrutura e características metalúrgicas do coque**. 1. ed. São Paulo: Editora Dialética, 2022.

MANASRAH, A.D.; NASSAR, N.N.; ORTEGA, L.G. Conversion of petroleum coke into valuable products using oxy-cracking technique. **Fuel**, v.215, p.865-878, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.103>

MANNHEIMER W.A; SCHMIDT P.F.; VANDER VOORT G.F.; WILLIAMS D.B. **Microscopia dos Materiais: Uma Introdução**. Sociedade Brasileira de Microscopia. Rio de Janeiro: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.

MANTOVANI, P. R. A.; NEUMANN, P. N.; EDLER, M. A. R. Matriz Energética Brasileira: Em busca de uma nova alternativa. **Revista Interdisciplinar de Ensino, Pesquisa e Extensão**, v. 4, n. 1, 2017.

MEHMOOD, M. A.; YE, G.; LUO, H.; LIU, C.; MALIK, S.; AFZAL, I.; XU, J.; AHMAD, M. S. Pyrolysis and kinetic analyses of Camel grass (*Cymbopogon schoenanthus*) for bioenergy. **Bioresour. Technol.**, v. 228, p. 18–24, 2017.

MELO, F. C. A. C.; SOUZA, P. A. B. F.; SÁ, M. V. V. A.; NÓBREGA, A. K. C.; PEREIRA, K. L. Análise da resistência mecânica e da porosidade de concreto produzido com adição de cinza residual de eucalipto. **Anais do 53º Congresso Brasileiro do concreto – IBRACON**, Florianópolis, SC, 2011.

MENEZES, F.; POPOWICZ, G.M. Acid Rain and Flue Gas: Quantum Chemical Hydrolysis of NO₂. **ChemPhsChem**, v.23, issue 21, 2022. <https://doi.org/10.1002/cphc.202200395>.

MOHIT, A.; REMYA, N. Pyrolysis characteristics and kinetics study of native polyculture microalgae using thermogravimetric analysis. **Biomass Conversion and Biorefnery**, 2023. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04175-z>

MORAIS, E.K.L. **Co-pirólise catalítica de resíduos de polietileno e biomassa de eucalipto para obtenção de bio-óleo**. Orientador: Antonio Souza de Araujo. 2018. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia do Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

MORAIS, L.C.; MAIA, A.A.D.; GUANDIQUE, M.E.G.; ROSA, A.H. Pyrolysis and combustion of sugarcane bagasse. **J. Therm Anal Calorim**, v.129, p.1813–1822, 2017. DOI 10.1007/s10973-017-6329-x

MORAIS, L.C.; MAIA, A.A.D.; YAMAJI, F.M.; VIANA, S.R.F.; RESENDE, P. Energy analysis of sugarcane bagasse after enzymatic catalysis process. **Biomass**

Conversion and Biorefinery, v.13, p. 603-617, 2020. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01097-y>.

MORAIS, L.C.; MAIA, A.A.D.; YAMAJI, F.M.; VIANA, S.R.F.; RESENDE, P. Energy analysis of sugarcane bagasse after enzymatic catalysis process. **Biomass Conv. Bioref.**, v.13, p.603–617, 2023.

NAHIEH, I.; RUBENS, R.M., Sugarcane bagasse pyrolysis: a review of operating conditions and products properties. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, v.149, p.111394, 2021.

NAKASHIMA, G. T. et al., Materiais Lignocelulósicos: Caracterização e Produção de Briquetes. **Rev. Virtual Quim.**, v. 9 (1), p.150-162, 2017. Data de publicação na Web: 21 de novembro de 2016. Disponível em: <http://static.sites.s bq.org.br/rvq.s bq.org.br/pdf/v9n1a12.pdf/>. Acesso em: 25 de fevereiro de 2022.

NAQVI, S.R.; ALIB, I.; NASIR, S.; TAQVI, S.A.A.; ATABANI, A.E.; CHEN, W-H. Assessment of agro-industrial residues for bioenergy potential by investigating thermo-kinetic behavior in a slow pyrolysis process. **Fuel**, v. 278, p.118259, 2020.

NASCIMENTO, T.; MENDONÇA, A. T. B. B.; CUNHA, S. Inovação e sustentabilidade na produção de energia: o caso do sistema setorial de energia eólica no Brasil. **Cadernos EBAPE. BR**, v. 10, n. 3, p. 630-651, 2012.

NASRULLAH, A.; KHAN, A.S.; KHAN, S.Z.; INAYAR, A.; FAGIEH, T.M.; BAKHSH, E.M.; AKHTAR, K.; KHAN, S.B.; DIN, I.U. Kinetics and thermodynamic study of Calligonum polygonoides pyrolysis using model-free methods. **Process Safety and Environmental Protection**, v.160, p.130–138, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.01.084>

NETO, A. B. F.; CORRÊA, W. L. R.; PEROBELLI, F. S. Consumo de Energia e Crescimento Econômico: uma Análise do Brasil no período 1970-2009. **Análise Econômica**, v. 34, n. 65, 2016.

NEVES, T. A.; PROTÁSIO, T. P.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; SILVA, V. O.; VIEIRA, C. M. M. Avaliação de clones de *Eucalyptus* em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 68, p. 319-330, 2011. DOI:10.4336/2011.pfb.31.68.319

NONES, D.L.; BRAND, M.A.; CUNHA, A.B.; CARVALHO, A.F.; WEISE, S.M. Determinação das propriedades energéticas da madeira e do carvão vegetal produzido a partir de *Eucalyptus bethamii*. **FLORESTA**, Curitiba, PR, v. 45, n. 1, p. 57 – 64, 2015.

NUNES, T.G.; VERSIANI, M.J.S.; BORSAGLI, F.G.L.M.; MARTINEZA, C.L.M.; ROCHA, E.P.A. Estudo da decomposição térmica da madeira do cafeeiro Study of the thermal decomposition of coffee wood. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, PR, v.7, n.4, p. 39874-39884, 2021. DOI:10.34117/bjdv7n4-445

NYONI, B.; DUMA, S.; BOLO, L.; SHABANGU, S.; HLANGOTHI, S.P. Co-pyrolysis of South African bituminous coal and *Scenedesmus* microalgae: kinetics and synergistic effects study. **Int. J. Coal Sci. Technol.**, v.7, p.807–815, 2020.
<https://doi.org/10.1007/s40789-020-00310-7>.

ODETOYE, T.E., et al. - Pyrolysis and Characterization of *Jatropha Curcas* Shell and Seed Coat. **Nigerian Journal of Technological Developmet**, v. 16, n.2, 2019.

OLIVEIRA, C.M. **Biomassa Briquete Wood Pellets**. Curitiba: Associação Brasileira das Indústrias de Biomassa e Energia Renovável, 2015.

OLIVEIRA, C.J. et al. Comparação da variação do índice de peróxido e massa específica das misturas de ésteres a partir do óleo de Pequi após diferentes tempos de fritura. **Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental**, v.4, p. 482, 2015.

ONG, H.C.; CHEN, W.-H.; FAROOQ, A.; GAN, Y.Y.; LEE, K.T.; ASHOKKUMAR, V. 2019. Catalytic thermochemical conversion of biomass for biofuel production: a comprehensive review. **Renew. Sustain. Energy Rev.** v.113, p.109266, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109266>

OSMAN, A.I.; MEHTA, N.; ELGARAHY, A.M.; AL-HINAI, A.; AL-MUHTASEB, A.H.; ROONEY, D.W., Conversion of biomass to biofuels and life cycle assessment: a review. **Environ. Chem. Lett**, v.19 , p.4075–4118, 2021.

PAGLIUSO, J.V. **Combustíveis e Combustão**. São Paulo: Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Engenharia Mecânica, 1984.

PASTORE, T.C.M.; OLIVEIRA, C.C.K.; RUBIM, J.C. Efeito do intemperismo artificial em quatro madeiras tropicais monitorado por espectroscopia de infravermelho (DRIFT). **Quim. Nova**, v. 31, n. 8, p.2071-2075, 2008.

PAULA, R.T.; ROCHA, G.C. Caracterização Física e Mineralógica de Materiais Intempéricos na Área Urbana de Juiz de Fora, MG, através de Análise Macroscópica, Difratômetro de Raios-X (DRX) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). **Revista Brasileira de Geografia Física**, v.14, n.3, p.1787-1804, 2021.

PEDROSA, O; CORRÊA, A. - A Crise do petróleo e os desafios do pré-sal – fev.2016, Disponível em:
https://bibliotecadigital.fgv.br/dspace/bitstream/handle/10438/19208/Oswaldo_Pedrosa_Petr%C3%B3leo.pdf. Acesso em: 08 de março de 2022.

PEREIRA, D.H.; GROTO, C.G.L. Produção e Análises de Combustíveis Sólidos Alternativos Obtidos a partir de Resíduos Agroindustriais. **Revista Desafio**, 2018.

PEREIRA JÚNIOR, V. B. Alternativas para a co-geração de energia de uma indústria de chapas de fibra de madeira. **Energia na Agricultura**, v.17, n.1, p.34-37, 2001.

PERES, C.B. **Captura de CO₂ em carvões ativados derivados da biomassa de bagaço de cana-de-açúcar**. Orientador: Leandro Cardoso de Moraes. 2020.

Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – ICTS, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2020.

PERES, C.B.; ROSA, A.H.; MORAIS, L.C. Investigation of pyrolysis kinetics parameters and thermal behavior of thermochemically modified bagasse for bioenergy potencial. **SN Applied Sciences**, v.3, p. 337, 2021.

PERKINS, G.; BHASKAR, T.; KONAROVA, M. Process development status of fast pyrolysis technologies for the manufacture of renewable transport fuels from biomass. **Renew Sustain Energy Ver.**, v.90, p.292–315, 2018.

PETROBRAS. Gerência de Desenvolvimento de Produto. Coque verde de petróleo: Informações técnicas. Rio de Janeiro, 2019. Disponível em: <http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/public/downloads/Coque-Informacoes-Tecnicas.pdf/>. Acesso em: 10 de janeiro de 2019.

PETROBRAS – Coque Verde do Petróleo – Disponível em: <https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/produtos/industriais/coque-verde-de-petroleo/>. Acesso em: 02 de fevereiro de 2022.

PETROBRAS – ASSISTÊNCIA TÉCNICA (versão 2019) – Disponível em: <https://prd.hotsitespetrobras.com.br/data/files/D9/72/D8/98/C942C710670F7FA70000000/Coque-Informacoes-Tecnicas.pdf/>. Acesso em: 24 de fevereiro de 2022.

PETROENERGIA. Coque Verde de Petróleo. Disponível em: <http://www.petroenergia.com.br/coque.html/>. Acesso em: 25 de janeiro 2020.

PIMENTEL, F.S.; XAVIER, T.P.; LIRA, T.S. - Uma revisão bibliométrica sobre a co-pirólise de biomassa e resíduo plástico. **Res.Soc. Dev.**, v.8, n.2, p.e1282585, 2019.

PINTO, L.F.T.; TUCCI, H.N.P.; MUMMOLO, G.; NETO, G.C.O.; FACCHINI, F. Circular Economy Approach on Energy Cogeneration in Petroleum Refining. **Energies**, v.15, p.1713, 2022.

PLIS, A.; MORANSKA, M.K.; KOPCZYNSKI, M.; LABOJKO, G. Furniture wood waste as a potential renewable energy source. A thermogravimetric and kinetic analysis. **J. Therm Anal Calorim**, v.125, p.1357–1371, 2016. DOI 10.1007/s10973-016-5611-7

POLYCHEM. Ensaio Sobre Briquetagem. Disponível em: www.polychem.com.br/. Acesso em: 10 de fevereiro de 2022.

PORTAL ENERGIA, ENERGIAS RENOVÁVEIS - O que é a energia da Biomassa? Tudo sobre Biomassa. Disponível em: <https://www.portal-energia.com/o-que-e-energia-biomassa/>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2022.

PORTAL SÃO FRANCISCO, Pinheiro-do-Paraná - Disponível em: <https://www.portalsaofrancisco.com.br/biologia/pinheiro-do-parana/>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2022.

POTENCIAL FLORESTAL. Disponível em:

<https://potencialflorestal.com.br/plantacao-de-eucalipto-negocio/>. Acesso em: 02 de março de 2022.

POURREZAEI, P.; ALPATOVA, A.; AYALA, P.C.; ESTRADA, A.A.P.; FONTAINE, M.J.; LE, X.C.; EL-DIN, G. Impact of petroleum coke characteristics on the adsorption of the organic fractions from oil sands process-affected water. **Int. J. Environ. Sci. Technol**, v.11, p.2037–2050, 2014. DOI 10.1007/s13762-013-0406-x

PROTÁSIO, T.P.; BUFALINO, L.; TRUGILHO, P.F.; TONOLI, G.H.D.; COUTO, A.M.; GUIMARÃES JUNIOR, M. Relação entre poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira - Brazilian Journal of Forestry Research**, v. 31, n. 66, p. 113-122, 2011.

PROTÁSIO, T.P.; TRUGILHO, P.F.; SIQUEIRA, H.F.; MELO, I.C.N.A.; ANDRADE, C.R.; GUIMARÃES JUNIOR, J.B. Caracterização energética de pellets in natura e torreficados produzidos com madeira residual de Pinus. **Pesquisa Florestal Brasileira - Brazilian Journal of Forestry Research**, v. 35, n. 84, p. 435-442, 2015.

QUAN, C.; GAO, N., 2016. Copyrolysis of biomass and coal: a review of effects of copyrolysis parameters, product properties, and synergistic mechanisms. **Bio Med Research International**, p.1–11, 2016.

RAHMATI, S.; DOHERTY, W.; DUBAL, D.; ATANDA, L.; MOGHADDAM, L.; SONAR, P.; HESSEL, V.; OSTRIKOVO, K. Pretreatment and fermentation of lignocellulosic biomass: reaction mechanisms and process engineering. **React. Chem. Eng.** v.5, p.2017–2047, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0RE00241K>

RANAA, R.; NANDA, S.; MACLENNAN, A.; HUC, Y.; KOZINSKI, J.A.; DALAI, A. Comparative evaluation for catalytic gasification of petroleum coke and asphaltene in subcritical and supercritical water. **Journal of Energy Chemistry**, v.31, p.107–118, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.05.012>

RASOOL, T.; SRIVASTAVA, V.C.; TOSHNIWAL, P.; NAJAR, I.; SINGH, V. Co-pyrolysis of petroleum coke and wood pellet blend: Kinetic and Thermodynamic Evaluation using Thermogravimetric Analysis. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v.56, p.103117, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2023.103117>

RAZA, M.; INAYAT, A.; AHMED, F.; JAMIL, C.; GHENAI, S.R.; NAQVI, A.; SHANABLEH, M.; AYOUB, A.; WARIS, Y.K. Park, Progress of the pyrolyzer reactors and advanced technologies for biomass pyrolysis processing. **Sustainability**, v.13, p.11061, 2021.

REIS, A.A.; PROTÁSIO, T.P.; MELO, I.C.N.A.; TRUGILHO, P.F.; CARNEIRO, A.C.O. Composição da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus urophylla* em diferentes locais de plantio. **Pesquisa Florestal Brasileira**. Colombo, v. 32, n. 71, p. 277-290, 2012.

RESENDE, D.S. **Estudo do efeito da incorporação de cinzas de cavaco de eucalipto como material cimentício suplementar**. Orientador: Antonio Maria

Claret de Gouveia. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2013.

REVELES, M.A.Q.; GARCIA, V.M.R.; VARGAS, S.R.; LARRETA, B.V.; CERUTTI, O.M.; HEYA, M.N.; PARRA, A.C. Assessment of Pellets from Three Forest Species: From Raw Material to End Use. **Forests**, v.12, p.447, 2021. <https://doi.org/10.3390/f12040447>

REZENDE CARPINTARIA – Disponível em: <https://www.carpintariarezende.com.br/madeira-garapeira/>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2022.

RIEGEL, I.; MOURA, A.B.D.; MORISSO, F.D.P.; MELLO, F.S. Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acacia mearnsii* de Wild) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. **R. Árvore**, v.32, n.3, p.533-543, 2008.

RODRIGUES, R.C.L.B.; RODRIGUES, B.G.; CANETTIERI, E.V. et al.- Comprehensive approach of methods for microstructural analysis and analytical tools in lignocellulosic biomass assessment . A review. **Bioresource Technology**, v.348, p.126627, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126627>

RODRIGUES, L.R.; SAGRILLO, V.P.; REIS, A.S. Effect of firing conditions on stabilization of a waste rich in CaCO_3 in clayey mass. **Cerâmica**, v.66, p.314-320, 2020.

RUIZ, E. T. N. F. Análise de Investimento em projetos Greenfield de Bioenergia. Alínea. Campina, SP, 2015.

SAAD, M. B. W. **Avaliação técnica e econômica preliminar da produção de etanol via hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar**. Orientador: Adilson Roberto Gonçalves. 2010. Dissertação (Mestrado em Conversão de Biomassa) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

SAKULKIT, P.; PALAMANIT, A.; DEJCHANHAIWONG, R.; REUBROYCHAROEN, P., 2020. Characteristics of pyrolysis products from pyrolysis and co-pyrolysis of rubber wood and oil palm trunk biomass for biofuel and value-added applications. **J. Env. Chem. Eng.**, v.8, p.104561.

SANT'ANNA, C. S., et al. – Caracterização de briquetes obtidos de resíduos da agroindústria. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, PB, v.14, n.3, p.289-294, ISSN 1517-8595, 2012.

SANTOS, M.C.; MORAIS, L.C., Parâmetros termodinâmicos da casca da laranja desidratada. **Quim. Nova**, v.38, n.4, p.488-492, 2015. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150026>

SANTOS, A. R; Silva, R. J.; RENÓ, M. L. G. Analysis of Petroleum Coke Consumption in Some Industrial Sectors. **Journal of Petroleum Science Research**, v.4, n.1, 2015.

SANTOS, R.M.; RODRIGUES, M.S.; CARNIELLO, M.F. Energia e sustentabilidade, um panorama da matriz energética brasileira. **Revista Scientia**, Salvador, v. 6, n. 1, p. 13-33, 2021.

SATHIYA, P.S.P.; SWAMINATHAN, G.; VIRAJ, V.J. Thermogravimetric analysis of hazardous waste: Pet-coke, by kinetic models and Artificial neural network modeling. **Fuel**, v.287, 119470, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119470>

SCHEIRS, J. **Overview of commercial pyrolysis processes for waste plastics**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.

SCHWALM, P.C.; RANGEL, N.L.S.V.; MACIEL, G.P.S. - Pirólise de pneus inservíveis para fins energéticos: uma revisão dos produtos de pirólise e suas aplicações. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, RS, v. 21, n. 36, p. 101-204, 2020.

SEIFI, H.; GHOLAMI, T.; SEIFI, S.; GHOREISHIA, S.M.; NIASSARIB, M.N. A review on current trends in thermal analysis and hyphenated techniques in the investigation of physical, mechanical and chemical properties of nanomaterials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v.149, p.104840, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104840>

SETTLE, F. A. **Handobook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**. New Jersey: Prentice Hall, 1997.

SHETTY, T. *Cupressus lusitanica*. [S.l.]: Alchetron, 2022. Disponível em: <https://alchetron.com/Cupressus-lusitanica/>. Acesso em: 10 de abril 2023.

SILVA, A. M. **Estudo da combustão dos carvões e misturas com coque verde de petróleo injetados em Alto-forno**. Orientador: Roberto Carlos Costa Leis. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SILVA, A. M.; MEDRADO, S. B.; NOBLAT, S. J. X.; JÚNIOR, J. A. C. Utilização do coque verde de petróleo da Petrobras em substituição parcial ao carvão mineral das misturas injetadas em altos fornos. **Boletim Técnico da Petrobras**, Rio de Janeiro, RJ, v. 53, n. 1/3, p. 123-133, 2010.

SILVA, D.A.; DA ROZ, A.L.; PIRES A.A.F.; CARVALHO, A.M.; NAKASHIMA, G.T.; PÁDUA, F.A.; YAMAGI, F.A. A Influência da Umidade em Propriedades Mecânicas de Briquetes Produzidos com Resíduos de Madeira (*Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.*). **Rev. Virtual Quim**, v.9, n.3, p.1078-1086, 2017.

SILVA, D.A.; ALMEIDA, V.C.; VIANA, L.C.; KLOCK, U.; MUNIZ, G.I.B. Avaliação das Propriedades Energéticas de Resíduos de Madeiras Tropicais com Uso da Espectroscopia NIR. **Floresta e Ambiente**, v.21, n.4, p.561-568, 2014.

SILVA, D.A.; MULLER, B.V.; KUIASKI, E.L.; LOOY, E.; BEHHLING, COLAÇO, C.M. Propriedades da madeira de *Eucalyptus benthamii* para produção de energia. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v.35, p.481–485, 2015.

SILVA, F.T.M. **Valorização da madeira *Eucalyptus* sp. via pirólise: caracterização e rendimento dos produtos**. Orientador: Carlos Henrique Ataíde. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

SILVA, K.G. **Caracterização de Combustíveis Sólidos Pulverizados para Injeção em Alto-forno**. Orientador: Paulo Santos Assis. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2018.

SILVA, K.G.; ASSIS, P.S. Combustibility behavior of PCI coals, green petroleum coke and charcoal fines used as fuel for injection into blast furnace tuyeres. **REM. Int. Eng. J.**, v.72, n.1, p.125-131, 2019. <http://dx.doi.org/10.1590/0370-44672018720068>

SILVA, M. B.; MORAES, A. S. – Avaliação energética do bagaço de cana em diferentes níveis de umidade e graus de compactação- XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção - A integração de cadeias produtivas com a abordagem da manufatura sustentável. 2008, Rio de Janeiro. Avaliação Energética [...]. Rio de Janeiro: Enegep 2008.. Disponível em: <
<http://www.lippel.com.br/dados/download/05-05-2014-10-07avaliacao-energetica-dobagaco-de-cana-em-diferentes-niveis-de-umidade-e-graus-de-compactacao.pdf/>. Acesso em: 08 de março de 2022.

SILVA, R.B.; FONTES, C.M.A.; LIMA, P.R.L.; GOMES, O.F.M.; LIMA, L.G.L.M.; MOURA, R.C.A.; FILHO, R.D.T. Cinzas de biomassa geradas na agroindústria do cacau: caracterização e uso em substituição ao cimento. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, RS, v.15, n.4, p. 321-334, 2015. ISSN 1678-8621.
<http://dx.doi.org/10.1590/s1678-86212015000400053>

SILVA, S.P. *et al.* A importância da biomassa na matriz energética brasileira. **Pensar Acadêmico**, Manhuaçu, MG, v. 19, n. 2, p. 557-583, 2021.

SILVA, T.E.P. “Enxofre: um poluente em potencial na composição do óleo diesel brasileiro”. Trabalho apresentado no IV Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental Salvador, BA, 25 a 28 de novembro de 2013.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J.; BRYCE, D.L. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2017.

SINGH, R.K.; PATIL, T.; PANDEY, D.; TEKADE, S.P.; SAWAKAR, A.N. Co-pyrolysis of petroleum coke and banana leaves biomass: Kinetics, reaction mechanism, and thermodynamic analysis. **Journal of Environmental Management**, v.301, p.113854, 2022.

SINGH, R.K.; VERMA, A.; TEKADE, S.P.; PATIL, T.; SAWARKAR, A.N. Insights into kinetics, reaction mechanism, and thermodynamic analysis of pyrolysis of rice straw from rice bowl of India. **Bioresour. Technol. Rep.**, v.12, p.100558, 2021a.

SINGH, R.K.; PANGEY, D.; PATIL, T.; SAWARKAR, A.N. Pyrolysis of banana leaves biomass: Physico-chemical characterization, thermal decomposition behavior, kinetic and thermodynamic analyses. **Bioresour. Technol.** v.310, p.123464, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123464>.

SÍTIO DA MATA, Bambus – Disponível em:
<https://www.sitiodamata.com.br/garapeira-apuleia-ieiocarpa/>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2022.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Principles of Instrumental Analysis** 7. ed. Boston: CENGAGE, 2017.

SRIRAM, A.; SWAMINATHAN, G. Pyrolysis of Musa balbisiana flower petal using thermogravimetric studies. **Bioresour. Technol.** v. 265, p. 236–246, 2018.

STOLF, D.O.; BERTOLINI, M.S.; FERRO, F.S.; CHRISTOFOR, A.L.; LAHR, F.A.R. Influência do Teor de Umidade na Propriedade de Tenacidade de Espécies Florestais. **Floresta e Ambiente**, v.21, n.4, p.501-508, 2014.
<http://dx.doi.org/10.1590/2179-8087.067014>

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. England: John Wiley & Sons. West Sussex, 2004.

SUKARTA, I.N.; SASTRAWIDANA, D.K.; AYUN, N.P.S. Proximate Analysis and Calorific Value of Pellets in Biosolid Combined with Wood Waste Biomass. **Journal of Ecological Engineering**, v. 19, n.3, 2018.
<https://doi.org/10.12911/22998993/86153>

TAHIRA, M.H.; ZHAOB, Z.; RENC, J.; RASOOLD, T.; NAQVIE, S.R. Thermo-kinetics and gaseous product analysis of banana peel pyrolysis for its bioenergy potential. **Biomass and Bioenergy**, v.122, p.193–201, 2019.

TEIXEIRA, M. G. **Aplicação de conceitos da ecologia industrial para a produção de materiais ecológicos: o exemplo do resíduo de madeira**. Orientador: Sandro Fábio Cesar. 2005. Dissertação (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologia Ambiental no Processo Produtivo) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2005.

TOLMASQUIM, M. T. **Energia Renovável: Hidráulica, Biomassa, Eólica, Solar, Oceânica**. Rio de Janeiro: EPE, 2016.

TORRETTA, V. *et al.* - Treatment and disposal of tyres: two EU approaches: a review. **Waste Management**, v. 45, p. 152-160, 2015.
 TOSTA, R. J.; INZUNZ, E. M. Structural evaluation of coke of petroleum and coal tar pitch for the elaboration of anodes in the industry of the aluminum. **Light Metals**, v.2, p. 887-892, 2008.

TURAN, V. Potential of pistachio shell biochar and dicalcium phosphate combination to reduce Pb speciation in spinach, improved soil enzymatic activities, plant

nutritional quality, and antioxidant defense system. **Chemosphere**. v.245, p.125611, 2020.

TURMANOVA, S.C.; GENIEVA, S.D.; DIMITROVA, A.S., VLAEV, L.T. Non-isothermal degradation kinetics of filled with rise husk ash polypropylene composites. **Express Polymer Letters**. v.2, n.2, p.133–146, 2008. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2008.18

VASSILEV, S.V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L.K.; VASSILEVA, C.G. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges. **Fuel**, v.105, p.19–39, 2013.

VERMA, K.; GAJERA, Z.R.; SAWAKAR, A.N. 2020. Kinetics of gasification and co-gasification petcoke and coal. **J. Inst. Eng. India Ser. E.**, v.103, Issue 1, p.31-39, 2022.

VIEIRA, G. E. G. *et al.* Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato**, v. 15, p. 105- 212, 2014.

VIEIRA, M.E.M.; SILVA, M.L.S.; OLIVEIRA, L.F.C.; PERRONE, I.T.; STEPHANI, R. - Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV): fundamentos e aplicações em produtos lácteos. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 10, p.e262101018622, 2021.

VIVEIRO LOF. Disponível em: <https://mudasnativaslof.com.br/especies/detalhes/cambara>, 2022/. Acesso em: 10 de abril de 2022.

VO, T.A.; TRAN, Q.K.; LY, H.V.; KWON, B.; HWANG, H.T.; KIM, J.; KIM, S.S. Co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and plastics: A comprehensive study on pyrolysis kinetics and characteristics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.163, p.105464, 2022.

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 thermal analysis data. **Thermochim. Acta**. v. 520, p. 1– 19, 2011.

VYAZOVKIN, S.; CHISSAFIS, K.; LORENZO, M.L.; KOGA, N.; PIJOLAT, M.; RODUITF, B.; SBIRRAZZUOLI, N.; SUNOL, J.J. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. **Thermochimica Acta**, v.590, p.1–23, 2014.

WANG, M.; WAN, Y.; GUO, Q.; BAI, Y.; YU, G.; LIU, Y.; ZHANG, H.; ZHANG, S.; WEI, J. , Brief review on petroleum coke and biomass/coal co-gasification: Syngas production, reactivity characteristics, and synergy behavior. **Fuel**, v.304, p.121517, 2021.

WEI, J.; GUO, Q.; DING, L.; YOSHIKAWA, K.; YU, G. Synergy mechanism analysis of petroleum coke and municipal solid waste (MSW)-derived hydrochar co-gasification. **Applied Energy**, v.206, p.1354-1363, 2017. <https://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.10.005>.

WERKELIN, J.; SKRIFVARS, B. J.; ZEVENHOVEN, M.; HOLMBOM, B.; HUPA, M. Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels. **Fuel**, v.89, n.2, p. 481–493, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.09.005>.

WYLEN, G.V.; SONNTAG, R.; BORGNAKKE, C. **Fundamentos da Termodinâmica Clássica**. 11. ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 2017.

XIAO, J.; ZHONG, Q.; LI, F.; HUANG, J.; ZHANG, Y.; WANG, B. Modeling the Change of Green Coke to Calcined Coke Using Qingdao High-Sulfur Petroleum Coke. **Energy & Fuels**, v.29, p.3345–3352, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00021>

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v.86, p.1781–1788, 2007.

YU, X.; YU, D.; LIU, F. et al. - High-temperature pyrolysis of petroleum coke and its correlation to in-situ char-CO₂ gasification reactivity. **Proceedings of the Combustion Institute**, v.38, p.3995–4003, 2021.

YU, X.; YU, D.; YU, G.; LIU, F.; HAN, J.; WU, J.; XU, M. Temperature-resolved evolution and speciation of sulfur during pyrolysis of a high-sulfur petroleum coke. **Fuel**, v.295, p.120609, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120609>

YU, X.; YU, D.; LIU, F.; WU, J.; XU, M. High-temperature pyrolysis of petroleum coke and its correlation to in-situ char-CO₂ gasification reactivity. **Proceedings of the Combustion Institute**, v.38, p.3995–4003, 2021.

ZANUNCIO, A.J.V.; CARVALHO, A.G.; CARNEIRO, A.C.O.; COLODETTE, J.L.; ROCHA, M.F.V. Chemical and energetic characterization of *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* clones subject to wind damage. **Revista Árvore**, v. 43, n.4, p. e430401, 2019. <http://dx.doi.org/10.1590/1806-90882019000400001>.

ZEMADMADEIRAS – Madeira Crambá é uma das mais Resistentes – Disponível em: <http://www.zemad.com.br/madeira-cambara-e-uma-das-mais-resistentes/>. Acesso em: 15 de março de 2022.

ZHANG, J.L.; GUO, J.; WANG, G.-W.; XU, T.; CHAI, Y.-F.; ZHENG, C.-L.; XU, R.-S. Kinetics of petroleum coke/biomass blends during co-gasification. **Int. J. Miner. Metall. Mater.**, v. 23, n. 9, 2016.

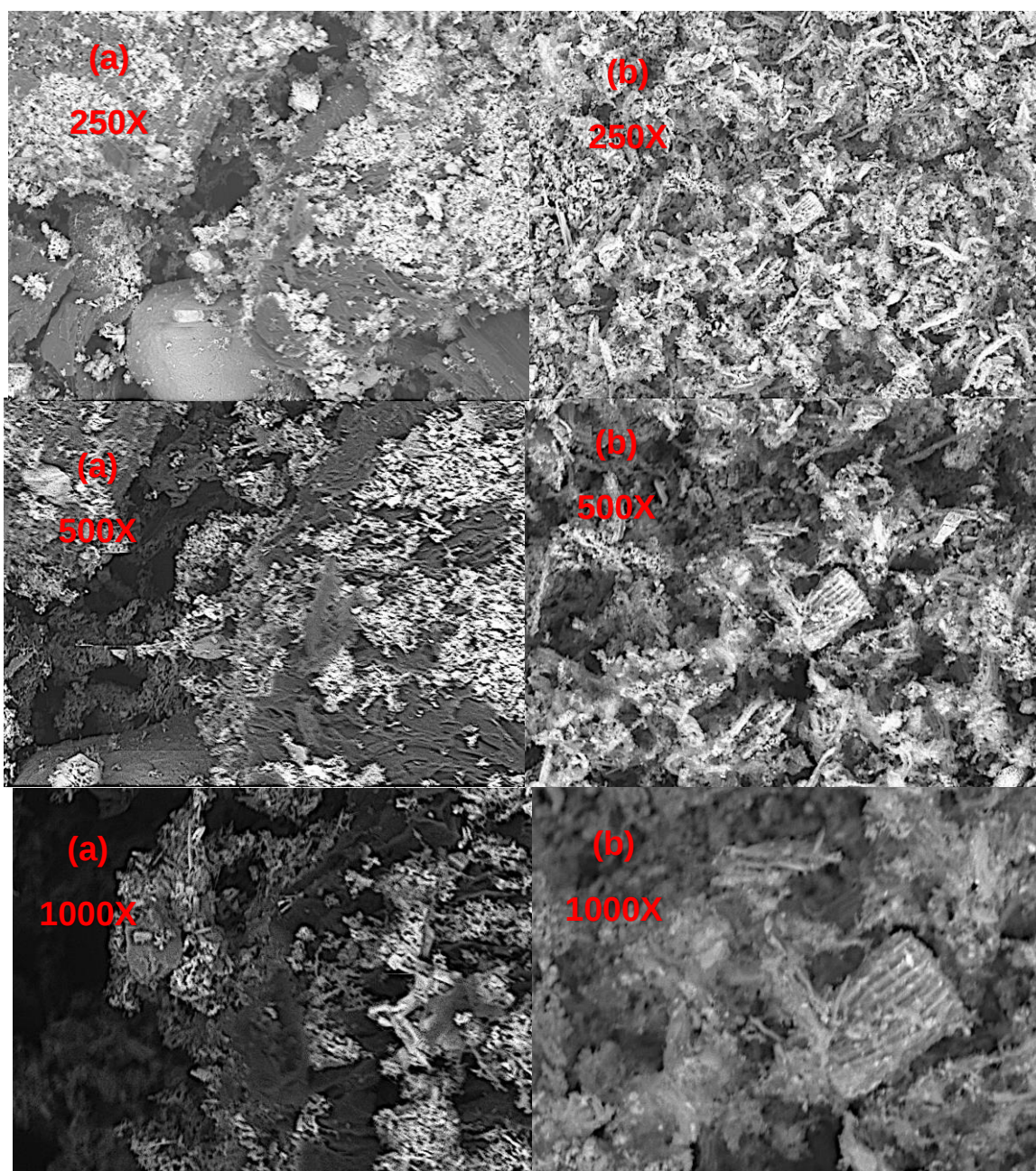
ZHANG, J.; GUO, Y.; SHI, L.; LIU, Q.; JIANG, S.; LI, Y.; LI, Y. Pyrolysis of transformer insulating paperboard: determining kinetics, reaction mechanism, thermodynamic characteristics and volatile products using TG-FTIR and Py-GC/MS analyses. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** .v.147, p.12201–12216, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11385-6>

ZHANG, J-L.; GUO, J.; WANG, G.-W.; XU, T.; CHAI, Y.-F.; CHENG, C-L.; XU, R-S. Kinetics of petroleum coke/biomass blends during co-gasification. **Int. J. Miner. Metall. Mater**, v.23, n.9, p.1001-1010, 2016. [https://doi.org/ 10.1007/s12613-016-1317-x](https://doi.org/10.1007/s12613-016-1317-x)

ZHONG, Q.; MAO, Q.; XIAO, J.; VAN DUIN, A.C.T; MATHEWS, J.P. ReaxFF simulations of petroleum coke sulfur removal mechanisms during pyrolysis and combustion. **Combustion and Flame**, v.198, p.146–157, 2018.

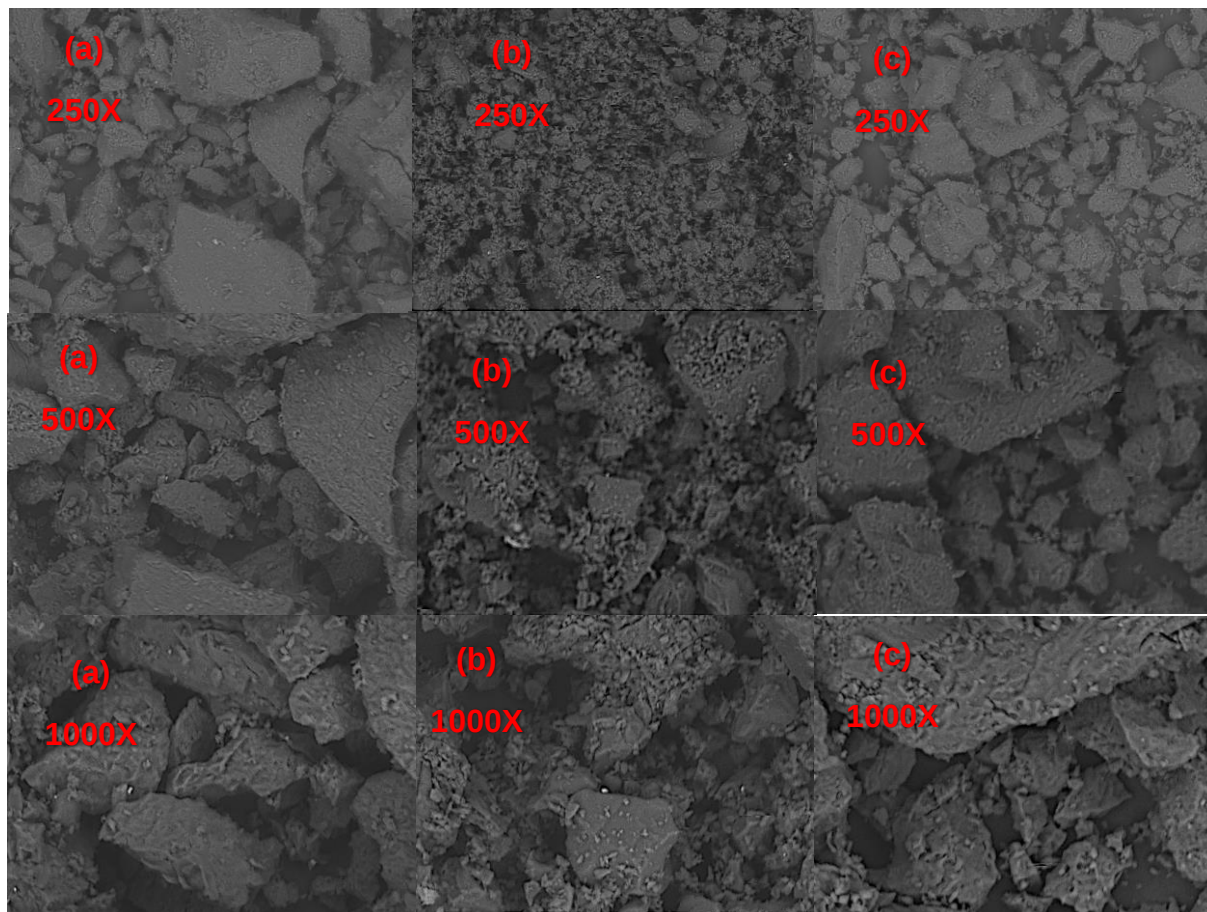
ZHU, Q. Coal sampling and analysis standards. **IEA Clean Coal Centre**, n. 2014, p. 123, 2010.

Apêndice A- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para cinzas de: (a) coque verde de petróleo (CVP); (b) serragem (SE).



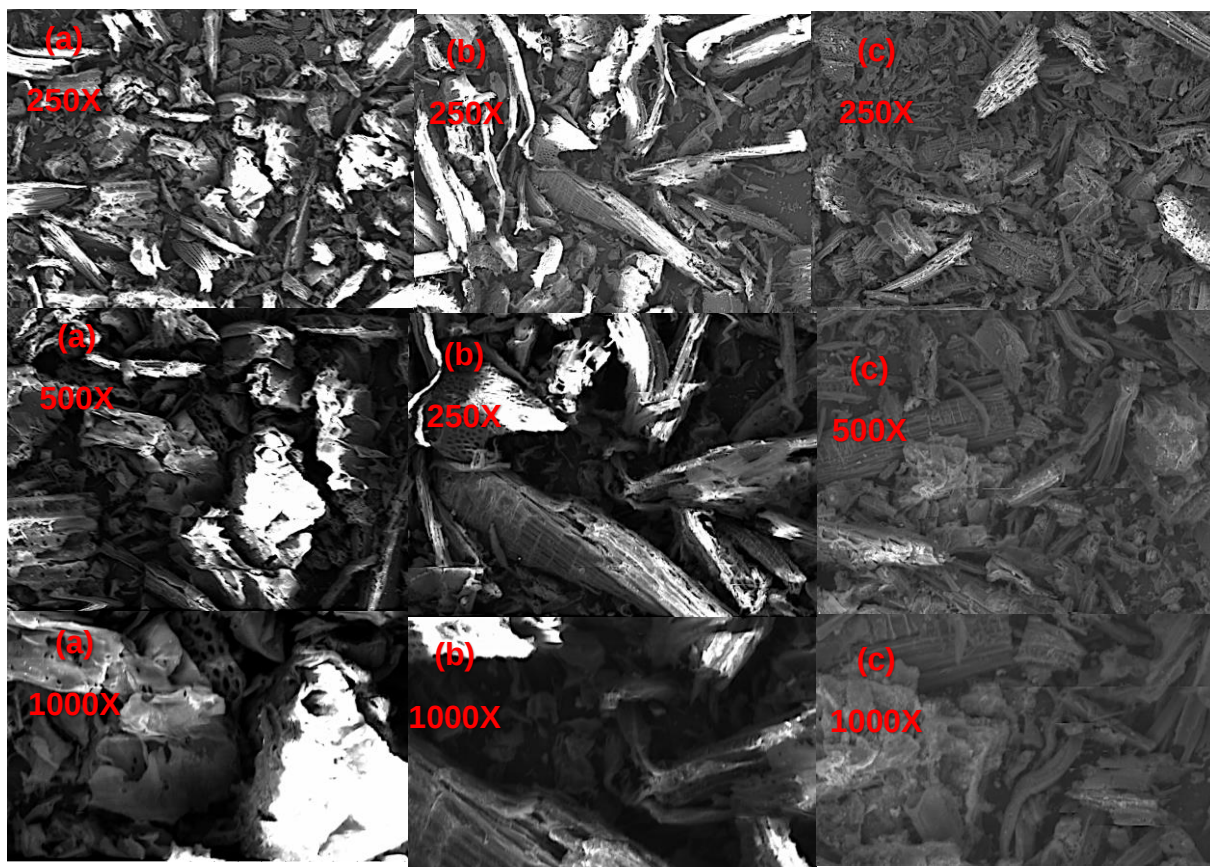
Fonte: Autoria própria.

Apêndice B - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após processo de pirólise para CVP (a) 350°C, (b) 400°C, (c) 450°C.



Fonte: Autoria própria.

Apêndice C - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após processo de pirólise para SE (a) 350°C, (b) 400°C, (c) 450°C.



Fonte: Autoria própria.

Apêndice D - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para CVP *in natura*.

Grau de Conversão (α)	KAS		OFW		Friedman	
	Ea (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
10%	50,7	237,4	79,5	371,5	83,3	390,0
15%	64,8	303,4	83,9	392,3	95,5	447,4
20%	73,0	341,9	81,2	379,7	78,0	365,2
25%	82,1	384,6	80,6	376,9	52,7	246,7
30%	95,2	446,0	84,2	393,5	36,0	168,5
35%	99,2	464,5	99,7	466,2	44,4	207,7
40%	101,6	475,7	136,9	640,2	102,5	480,3
45%	103,7	485,6	147,3	688,8	127,9	599,7
50%	105,3	493,2	152,5	713,2	137,7	646,0
55%	106,2	497,6	158,5	741,2	128,1	600,9
60%	107,4	503,2	166,6	779,0	138,9	651,4
65%	107,2	502,0	173,9	813,1	152,3	714,6
70%	106,9	500,9	178,1	832,7	182,3	856,1
75%	107,2	502,1	171,5	801,5	126,9	595,2
80%	107,7	504,2	155,1	725,1	90,5	424,1
85%	105,9	496,1	90,9	425,1	77,0	360,8
90%	91,5	428,2	21,9	102,5	29,2	136,7
95%	30,4	142,0	1,1	4,9	9,8	45,7
Média	87,5	409,7	109,5	511,8	90,5	424,3

Fonte: Autoria própria.

Apêndice E - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para SE *in natura*.

Grau de Conversão (α)	KAS		OFW		Friedman	
	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
5%	1,6	7,6	34,9	163,2	1,3	6,2
10%	64,3	301,1	72,8	340,2	75,9	355,3
15%	70,2	328,6	88,0	411,5	108,5	508,1
20%	75,1	351,9	96,6	451,4	95,6	447,7
25%	66,9	313,5	103,7	484,8	56,6	264,7
30%	73,2	342,8	109,3	511,0	28,9	135,1
35%	89,2	418,0	113,1	529,0	36,8	172,1
40%	126,7	594,3	115,5	539,8	86,7	406,0
45%	137,2	643,7	117,5	549,3	102,9	482,1
50%	142,5	668,6	119,0	556,5	107,8	505,2
55%	148,6	697,1	119,9	560,4	98,7	462,4
60%	156,8	735,6	121,0	565,6	103,7	485,6
65%	164,1	770,2	120,6	564,0	108,1	506,3
70%	168,4	790,4	120,3	562,4	111,2	521,1
75%	161,9	759,6	120,4	563,0	109,6	513,3
80%	145,7	683,4	120,7	564,4	116,4	545,3
85%	81,8	383,0	118,8	555,5	123,5	578,8
90%	30,6	143,2	104,1	486,7	100,7	471,7
95%	5,4	25,1	42,4	198,2	21,2	99,3
Média	105,8	471,5	103,1	481,9	83,9	393,3

Fonte: Autoria própria.

Apêndice F - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para CVP pirolisado à 350°C.

Grau de Conversão (α)	KAS		OFW		Friedman	
	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
5%	13,1	61,1	32,7	153,0	103,1	482,6
10%	41,8	195,4	64,3	300,6	68,2	319,3
15%	69,1	323,6	93,3	436,1	93,1	435,9
20%	73,7	344,9	97,6	456,2	90,8	425,0
25%	53,3	249,5	99,8	466,6	75,5	353,6
30%	89,7	419,9	103,4	483,2	61,6	288,3
35%	93,4	437,2	106,9	499,9	65,3	305,6
40%	94,7	443,7	108,2	506,0	75,7	354,4
45%	95,4	446,8	108,8	508,7	102,2	478,9
50%	96,6	452,5	110,0	514,1	100,9	472,8
55%	99,1	464,3	112,4	525,5	96,2	450,4
60%	102,6	480,4	115,8	541,2	102,8	481,7
65%	106,3	498,0	119,4	558,3	109,1	511,1
70%	110,0	515,4	123,0	575,1	107,9	505,6
75%	113,3	530,7	126,2	589,8	121,3	568,4
80%	117,8	551,8	130,5	610,0	136,3	638,6
85%	111,4	521,9	123,9	579,0	132,0	618,6
90%	69,8	326,7	81,8	382,4	87,3	409,1
95%	9,4	43,9	0,0	0,2	13,7	64,2
Média	82,1	384,6	97,8	457,2	91,7	429,7

Fonte: Autoria própria.

Apêndice G - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para CVP pirolisado à 400°C.

Grau de Conversão (α)	KAS		OFW		Friedman	
	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
10%	102,6	480,4	126,6	591,9	133,3	624,7
15%	156,7	734,7	120,7	564,1	172,6	809,1
20%	145,1	680,2	110,4	516,3	92,8	434,6
25%	44,3	207,3	148,0	692,1	143,9	674,3
30%	91,4	427,8	104,9	490,4	112,5	526,9
35%	90,5	423,7	112,7	526,8	122,4	573,5
40%	91,1	426,6	113,2	529,2	150,8	707,0
45%	91,7	429,4	108,1	505,4	89,5	418,9
50%	94,5	442,5	100,5	469,6	93,3	437,1
55%	95,3	446,1	106,0	495,6	83,6	391,2
60%	100,9	472,7	111,9	523,1	94,6	443,2
65%	107,0	501,0	122,7	573,4	103,7	485,8
70%	117,6	551,0	130,1	608,2	102,6	480,6
75%	142,1	666,0	119,6	559,1	143,5	672,7
80%	144,4	676,5	115,4	539,6	32,6	152,5
85%	40,9	191,2	40,7	190,4	44,6	208,6
90%	59,7	279,5	48,3	225,9	46,3	216,4
95%	12,4	57,8	5,2	24,2	6,6	31,0
Média	90,9	426,0	97,1	454,0	93,1	436,2

Fonte: Autoria própria.

Apêndice H - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para CVP pirolisado à 450°C.

Grau de Conversão (α)	KAS		OFW		Friedman	
	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
5%	39,9	186,5	59,7	279,1	39,5	184,7
10%	54,2	253,6	74,3	347,2	77,6	363,2
15%	60,9	285,1	79,5	371,7	96,1	450,1
20%	72,9	341,3	83,6	391,1	82,4	385,6
25%	178,1	835,5	89,3	417,4	50,3	235,3
30%	82,0	383,9	95,4	446,2	28,3	132,2
35%	86,6	405,7	100,0	467,7	35,1	164,4
40%	90,9	425,9	104,3	487,4	77,5	362,7
45%	94,4	442,0	107,6	503,2	95,2	445,9
50%	97,4	456,0	110,5	516,8	100,2	469,4
55%	100,4	470,3	113,5	530,6	93,4	437,4
60%	103,9	486,8	116,9	546,7	99,8	467,4
65%	107,9	505,5	120,8	564,8	107,7	504,7
70%	113,2	530,2	126,0	588,8	118,7	556,4
75%	121,9	571,0	134,5	628,7	118,6	555,9
80%	136,9	641,7	149,3	698,0	137,4	644,2
85%	178,3	836,2	190,4	890,0	197,3	926,0
90%	102,9	481,9	91,6	428,3	54,5	255,0
95%	11,9	55,4	4,9	22,9	10,9	50,9
Média	96,6	452,3	102,7	480,4	85,3	399,5

Fonte: Autoria própria.

Apêndice I - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para SE pirolisada à 350°C.

Grau de Conversão (α)	KAS		OFW		Friedman	
	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
10%	72,7	340,9	110,5	516,5	113,7	532,9
15%	100,6	471,4	163,7	765,3	229,8	1079,2
20%	12,7	59,5	170,5	797,1	177,2	831,3
25%	102,8	481,7	168,9	789,6	62,1	290,7
30%	152,6	715,6	165,2	772,2	4,3	20,1
35%	148,9	698,1	161,4	754,4	6,0	28,2
40%	144,7	678,7	157,1	734,6	128,1	600,4
45%	139,8	655,6	152,1	711,1	131,0	613,8
50%	133,9	627,7	146,1	682,8	129,4	606,7
55%	51,1	239,1	63,4	296,2	54,9	257,1
60%	116,5	545,9	128,3	600,0	101,0	473,0
65%	105,4	493,7	117,1	547,3	99,2	464,7
70%	91,4	428,3	102,9	481,0	112,8	528,7
75%	73,3	343,0	84,4	394,6	56,6	265,0
80%	47,7	223,1	58,4	273,2	29,5	138,0
85%	13,8	64,6	23,9	111,6	21,3	99,6
90%	3,9	18,2	4,0	18,7	2,2	10,5
95%	3,0	14,2	8,7	40,9	31,8	148,8
Média	84,2	394,4	110,4	515,9	82,8	388,3

Fonte: Autoria própria.

Apêndice J - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para SE pirolisada à 400°C.

Grau de Conversão (α)	KAS		OFW		Friedman	
	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
15%	148,2	695,2	191,8	896,5	285,6	1342,2
20%	115,8	542,9	185,3	866,2	196,1	920,2
25%	158,8	744,7	178,9	836,5	53,5	250,3
30%	160,3	751,9	173,0	808,8	28,2	131,8
35%	156,5	734,1	169,1	790,7	20,8	97,3
40%	153,6	720,4	166,1	776,6	141,8	664,6
45%	149,2	699,7	161,6	755,7	136,2	638,4
50%	145,0	679,7	157,3	735,3	137,3	643,6
55%	139,3	653,0	151,5	708,3	109,2	511,5
60%	126,3	592,1	138,4	647,1	100,5	470,8
65%	104,6	490,2	116,5	544,9	92,3	432,2
70%	63,9	299,1	75,6	353,5	108,4	507,8
75%	3,7	17,2	15,1	70,8	22,2	103,7
80%	30,7	143,7	19,8	92,8	40,7	190,5
85%	15,0	70,1	6,1	28,7	7,0	32,6
90%	9,2	43,0	2,7	12,7	3,7	17,5
95%	17,0	79,7	11,6	54,4	30,0	140,7
Média	99,8	468,0	113,0	472,6	89,0	417,4

Fonte: Autoria própria.

Apêndice K - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para SE pirolisada à 450°C.

Grau de Conversão (α)	KAS		OFW		Friedman	
	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
15%	30,2	141,3	66,5	311,0	90,6	424,4
20%	8,1	38,1	5,0	23,5	5,2	24,3
25%	36,4	170,3	58,8	275,1	14,2	66,6
30%	62,4	292,3	75,2	351,4	7,6	35,6
35%	84,0	393,2	96,6	451,7	0,6	3,0
40%	86,9	406,9	99,4	464,9	81,1	379,7
45%	88,1	412,4	100,5	469,9	79,5	372,3
50%	87,7	410,7	100,1	467,7	89,0	416,9
55%	85,5	400,3	97,7	456,8	76,2	356,7
60%	81,9	383,6	94,0	439,6	76,2	356,6
65%	75,6	354,1	87,6	409,4	75,9	355,2
70%	64,6	302,2	76,3	356,6	77,9	364,8
75%	46,0	215,3	57,4	268,2	45,1	210,9
80%	17,3	81,1	27,9	130,6	20,9	97,6
85%	1,3	5,9	7,0	32,7	6,8	32,0
90%	4,1	19,0	10,0	46,8	8,5	39,8
95%	30,9	144,7	36,2	169,2	66,8	313,3
Média	52,4	245,4	64,5	269,7	48,4	226,4

Fonte: Autoria própria.

Apêndice L - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para 25SE75CVP pirolisada à 350°C.

Grau de Conversão (α)	KAS		OFW		Friedman	
	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
5%	54,1	253,2	77,4	361,9	21,1	98,7
10%	54,5	254,9	76,9	359,7	80,2	375,5
15%	57,3	268,2	79,3	370,7	99,0	463,8
20%	60,6	283,5	81,6	381,4	81,3	380,5
25%	79,2	370,8	84,5	394,8	43,9	205,3
30%	74,1	346,8	87,6	409,5	19,6	91,6
35%	78,1	365,5	91,5	427,7	27,6	128,9
40%	82,1	384,4	95,4	446,1	71,8	336,1
45%	85,8	401,9	99,1	463,2	86,9	406,8
50%	88,9	416,4	102,1	477,3	92,5	433,0
55%	91,5	428,7	104,6	489,2	85,7	401,5
60%	94,0	440,0	106,9	500,0	90,7	424,6
65%	95,8	448,8	108,7	508,2	96,4	451,4
70%	97,8	458,0	110,5	516,8	106,7	499,6
75%	100,1	468,9	112,7	526,9	95,5	447,2
80%	102,7	480,8	115,0	537,7	97,4	456,2
85%	106,4	498,3	118,4	553,6	118,7	556,5
90%	117,9	552,2	129,3	604,6	113,9	533,9
95%	8,6	40,0	0,8	3,6	21,5	100,4
Média	80,5	376,9	93,8	438,6	76,3	357,4

Fonte: Autoria própria.

Apêndice M - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para 25SE75CVP pirolisada à 400°C.

Grau de Conversão (α)	KAS		OFW		Friedman	
	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
20%	11,8	55,1	46,3	216,5	52,0	243,2
25%	19,2	89,9	71,6	334,9	13,3	62,1
30%	65,2	305,2	78,8	368,4	24,3	113,9
35%	69,0	322,8	82,4	385,3	19,5	91,4
40%	72,5	339,6	85,9	401,4	74,8	350,1
45%	79,8	373,5	93,0	434,6	67,4	315,6
50%	88,4	413,9	101,5	474,3	89,3	418,3
55%	96,3	451,2	109,3	511,0	83,5	390,9
60%	101,5	475,5	114,4	534,7	91,4	428,2
65%	103,6	485,1	116,3	543,8	100,2	469,3
70%	103,9	486,6	116,5	544,7	120,7	565,5
75%	101,3	474,2	113,7	531,7	87,6	410,1
80%	92,2	432,0	104,5	488,5	76,1	356,4
85%	71,4	335,2	83,3	389,3	81,2	380,4
90%	20,4	95,5	31,0	145,2	25,6	120,0
95%	6,2	29,0	12,0	56,2	27,7	129,9
Média	68,9	322,8	85,0	397,5	64,7	302,8

Fonte: Autoria própria.

Apêndice N - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para 25SE75CVP pirolisada à 450°C.

Grau de Conversão (α)	KAS		OFW		Friedman	
	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
10%	10,9	50,8	30,6	143,2	31,7	148,4
15%	23,8	111,3	30,6	143,2	72,4	338,8
20%	7,7	35,8	49,6	231,8	74,3	348,0
25%	51,3	239,9	71,2	332,7	26,1	122,0
30%	62,9	294,2	75,6	353,4	7,4	34,5
35%	64,4	301,4	76,3	356,8	4,4	20,7
40%	68,5	320,7	77,7	363,3	68,5	320,4
45%	75,3	352,5	81,7	382,0	67,2	314,7
50%	81,3	380,8	88,4	413,1	83,5	391,0
55%	83,9	393,1	94,3	440,9	74,5	349,0
60%	83,9	393,0	96,8	452,6	77,2	361,2
65%	85,4	399,9	96,7	451,9	84,5	395,6
70%	85,0	398,0	98,0	458,1	100,3	470,0
75%	81,8	383,0	97,4	455,5	73,5	344,0
80%	72,3	338,3	94,0	439,7	62,4	292,0
85%	44,3	207,1	84,2	393,6	53,7	251,5
90%	2,5	11,5	55,5	259,6	8,2	38,1
95%	34,6	162,2	10,8	50,4	74,2	348,1
Média	56,6	265,2	72,7	322,2	58,0	271,6

Fonte: Autoria própria.

Apêndice 1 - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para 50SE50CVP pirolisada à 350°C.

Grau de Conversão (α)	KAS		OFW		Friedman	
	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
5%	5,7	26,6	23,0	107,5	43,0	201,2
10%	43,0	201,1	61,8	288,9	81,1	379,9
15%	7,6	35,4	9,9	46,2	50,8	237,8
20%	71,2	333,2	82,7	386,5	28,5	133,4
25%	85,9	402,4	89,1	416,6	36,8	172,3
30%	82,6	387,0	96,0	448,9	89,9	420,8
35%	93,4	437,2	106,6	498,3	115,7	542,1
40%	106,1	497,0	119,2	557,4	126,7	593,9
45%	118,0	552,7	131,0	612,4	115,9	543,2
50%	127,9	599,5	140,8	658,5	118,8	556,9
55%	131,8	617,6	144,6	676,1	124,4	583,1
60%	130,3	610,4	143,0	668,5	140,8	659,9
65%	128,8	603,4	141,4	660,8	121,4	569,0
70%	130,9	613,7	143,4	670,3	123,0	576,6
75%	134,3	629,5	146,6	685,2	159,1	746,1
80%	142,3	666,9	154,2	721,1	55,7	260,8
85%	154,1	722,3	165,6	774,3	11,2	52,2
90%	51,5	241,0	40,7	190,4	85,0	398,3
95%	12,7	59,6	6,3	29,4	43,0	201,2
Média	92,5	433,5	102,4	478,8	81,1	379,9

Fonte: Autoria própria.

Apêndice P - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para 50SE50CVP pirolisada à 400°C.

Grau de Conversão (α)	KAS		OFW		Friedman	
	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
10%	58,1	272,0	80,8	377,9	84,3	394,6
15%	63,9	299,3	87,8	410,4	111,0	520,0
20%	63,3	296,1	98,4	460,1	98,2	460,1
25%	36,1	168,9	104,2	487,1	54,9	256,7
30%	95,2	445,8	108,8	508,5	27,6	129,1
35%	99,6	466,5	113,0	528,5	39,2	183,3
40%	104,3	488,5	117,6	549,7	86,5	405,3
45%	108,1	506,2	121,3	566,8	110,4	517,4
50%	110,8	519,3	123,9	579,4	113,3	530,7
55%	112,4	526,6	125,4	586,3	106,1	496,8
60%	112,4	526,8	125,3	586,0	110,0	515,6
65%	113,1	530,0	117,6	549,9	114,2	535,1
70%	111,3	521,3	123,9	579,4	111,2	520,9
75%	106,3	498,0	118,8	555,4	109,0	510,4
80%	94,3	441,8	106,6	498,2	108,6	508,8
85%	66,1	309,6	78,0	364,5	82,9	388,4
90%	11,6	54,4	22,3	104,2	22,6	105,5
95%	1,6	7,6	8,1	37,8	5,7	26,8
Média	81,6	362,0	99,0	462,8	83,1	389,2

Fonte: Autoria própria.

Apêndice Q - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para 50SE50CVP pirolisada à 450°C.

Grau de Conversão (α)	KAS		OFW		Friedman	
	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
10%	99,7	467,3	132,4	619,0	137,7	645,4
15%	91,1	426,7	127,9	598,2	166,2	779,3
20%	30,2	141,3	128,2	599,2	130,2	610,2
25%	90,0	421,6	126,0	589,2	53,5	250,2
30%	109,5	512,9	123,2	575,8	3,1	14,3
35%	106,0	496,7	119,6	559,2	5,9	27,7
40%	101,7	476,2	115,1	538,2	94,4	442,1
45%	97,4	456,1	110,7	517,6	95,0	444,7
50%	94,2	441,2	107,4	502,2	94,9	444,6
55%	93,0	435,6	106,1	495,9	80,8	378,4
60%	91,5	428,4	104,4	488,1	82,5	386,4
65%	88,5	414,4	101,3	473,5	86,3	404,3
70%	84,9	397,4	97,5	455,7	104,1	487,6
75%	79,8	373,4	92,2	430,8	67,0	313,7
80%	67,4	315,4	79,5	371,6	50,4	235,9
85%	36,8	172,1	48,3	225,9	45,0	210,6
90%	5,8	1,8	8,7	40,5	6,1	28,6
95%	26,0	121,5	31,4	146,7	39,2	654,8
Média	77,1	342,1	97,8	457,1	80,1	375,5

Fonte: Autoria própria.

Apêndice R - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para 75SE25CVP pirolisada à 350°C.

Grau de Conversão (α)	KAS		OFW		Friedman	
	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
10%	40,1	187,5	60,4	282,5	63,5	297,1
15%	50,7	237,4	71,7	335,1	76,0	355,8
20%	49,7	232,5	71,9	336,3	66,2	309,8
25%	49,3	230,7	67,5	315,8	59,1	276,4
30%	53,3	249,6	66,9	312,7	58,8	275,2
35%	59,1	276,4	72,4	338,6	69,3	324,4
40%	71,2	333,2	84,4	394,4	51,9	242,8
45%	81,8	383,0	94,8	443,3	100,5	470,9
50%	89,1	417,2	102,0	476,8	95,9	449,2
55%	94,5	442,3	107,2	501,2	97,9	458,7
60%	96,2	450,4	108,8	508,5	103,1	482,8
65%	96,7	453,1	109,2	510,4	103,6	485,4
70%	94,8	444,2	107,1	500,8	82,4	385,9
75%	90,5	423,8	102,5	479,3	111,8	523,7
80%	84,8	397,1	96,5	451,2	120,2	563,3
85%	82,3	385,4	93,5	437,0	102,9	482,2
90%	77,9	364,8	87,5	409,0	81,8	383,3
95%	43,8	205,3	49,3	230,6	105,1	493,8
Média	72,5	321,8	86,3	403,5	81,6	403,4

Fonte: Autoria própria.

Apêndice S - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para 75SE25CVP pirolisada à 400°C.

Grau de Conversão (α)	KAS		OFW		Friedman	
	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
10%	77,0	360,6	103,5	483,9	108,0	505,6
15%	46,5	217,8	71,3	333,5	78,5	367,5
20%	36,6	171,4	67,6	315,8	63,0	294,7
25%	50,1	234,4	67,9	317,5	54,6	255,6
30%	58,9	275,6	72,4	338,3	52,5	245,5
35%	67,2	314,8	80,6	376,7	63,0	295,0
40%	75,1	351,6	88,3	412,8	57,6	269,7
45%	80,0	374,4	93,1	435,0	94,0	440,4
50%	82,4	385,7	95,3	445,8	88,8	415,7
55%	84,1	393,7	96,9	453,1	86,0	402,6
60%	85,3	399,2	98,0	458,1	89,8	420,6
65%	85,6	400,6	98,1	458,8	91,0	426,4
70%	85,2	399,0	97,6	456,2	82,5	386,2
75%	83,4	390,5	95,6	447,0	93,6	438,5
80%	78,5	367,3	90,4	422,5	93,1	436,2
85%	66,8	312,7	78,3	366,0	81,4	381,1
90%	29,5	137,8	39,7	185,6	34,9	163,5
95%	17,2	80,4	23,0	107,4	66,8	313,3
Média	62,6	293,0	76,7	358,6	72,6	339,9

Fonte: Autoria própria.

Apêndice T - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial calculados considerando razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante para 75SE25CVP pirolisada à 450°C.

Grau de Conversão (α)	KAS		OFW		Friedman	
	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
5%	29,6	138,7	50,0	233,9	43,5	203,7
10%	43,0	201,4	64,0	299,0	66,8	312,8
15%	52,8	247,1	74,7	349,0	91,0	426,3
20%	56,3	263,7	80,8	377,9	80,2	375,7
25%	52,0	243,3	84,6	395,6	42,8	200,2
30%	78,2	366,3	91,5	428,0	14,0	65,6
35%	84,3	394,8	97,5	455,9	17,2	80,5
40%	88,0	412,3	101,1	472,8	80,1	374,9
45%	90,6	424,5	103,6	484,5	90,0	421,5
50%	92,2	431,6	105,1	491,1	93,6	438,3
55%	93,0	435,6	105,8	494,7	82,3	385,3
60%	93,9	439,7	106,6	498,2	86,0	402,7
65%	94,1	440,9	106,7	498,8	92,2	431,8
70%	94,2	441,2	106,6	498,4	109,8	514,3
75%	93,1	436,0	105,3	492,5	81,7	382,6
80%	89,2	417,6	101,2	473,0	73,5	344,2
85%	75,6	354,0	87,2	407,7	83,9	393,0
90%	25,7	120,0	36,3	169,7	24,6	115,0
95%	5,9	4,3	5,2	24,1	25,0	116,8
Média	69,8	327,0	84,9	397,1	67,3	315,0

Fonte: Autoria própria.

Apêndice U - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante do CVP *in natura*.

Grau de Conversão (α)	ΔH (kJ mol⁻¹)	ΔG (kJ mol⁻¹)	ΔS (kJ mol⁻¹)
5%	12,08	220,44	-225,13
10%	63,83	252,78	-214,06
15%	74,18	259,10	-212,72
20%	70,24	253,62	-212,96
25%	64,70	247,30	-213,68
30%	64,75	246,54	-214,15
35%	74,09	253,75	-212,94
40%	106,70	282,51	-209,62
45%	119,37	293,37	-208,70
50%	124,94	297,54	-208,30
55%	124,09	295,57	-208,31
60%	130,84	300,74	-207,86
65%	137,73	305,98	-207,43
70%	149,09	315,35	-206,80
75%	128,59	294,00	-207,82
80%	111,23	275,60	-208,93
85%	84,83	248,26	-210,78
90%	41,23	206,26	-217,63
95%	7,77	175,16	-231,74
Média	88,96	264,41	-212,61

Fonte: Autoria própria.

Apêndice V - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante da SE *in natura*.

Grau de Conversão (α)	ΔH (kJ mol⁻¹)	ΔG (kJ mol⁻¹)	ΔS (kJ mol⁻¹)
5%	5,72	201,84	-236,81
10%	64,70	225,86	-212,63
15%	82,78	237,78	-210,63
20%	83,17	233,22	-210,28
25%	70,02	215,52	-211,55
30%	64,98	205,31	-212,67
35%	74,44	207,88	-211,00
40%	104,52	232,15	-207,37
45%	114,14	239,91	-206,54
50%	118,07	242,81	-206,21
55%	117,41	241,36	-206,27
60%	122,21	245,01	-205,89
65%	126,02	247,53	-205,58
70%	128,45	248,41	-205,34
75%	125,85	243,99	-205,36
80%	122,91	238,75	-205,32
85%	103,46	217,08	-206,59
90%	74,13	183,62	-209,81
95%	19,91	101,31	-218,64
Média	90,68	221,54	-210,24

Fonte: Autoria própria.

Apêndice W - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante do CVP-350°C.

Grau de Conversão (α)	ΔH (kJ mol⁻¹)	ΔG (kJ mol⁻¹)	ΔS (kJ mol⁻¹)
5%	16,65	216,42	-219,92
10%	55,91	243,21	-215,60
15%	78,90	259,19	-212,13
20%	76,14	253,63	-211,78
25%	61,71	238,36	-213,04
30%	69,54	243,72	-211,99
35%	74,79	247,29	-211,56
40%	95,07	266,08	-211,02
45%	104,00	273,42	-210,11
50%	108,10	276,63	-210,04
55%	106,57	274,17	-210,00
60%	112,51	278,76	-209,59
65%	119,46	284,20	-209,18
70%	131,95	295,09	-208,96
75%	115,72	276,64	-208,39
80%	106,61	264,76	-207,75
85%	97,90	252,96	-207,96
90%	54,30	205,95	-211,24
95%	1,43	145,79	-241,34
Média	83,54	252,44	-212,72

Fonte: Autoria própria.

Apêndice X - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante do CVP-400°C.

Grau de Conversão (α)	ΔH (kJ mol⁻¹)	ΔG (kJ mol⁻¹)	ΔS (kJ mol⁻¹)
10%	113,61	295,50	-209,37
15%	142,87	321,00	-207,52
20%	109,02	287,63	-209,63
25%	105,04	283,23	-210,83
30%	95,96	272,61	-210,41
35%	101,60	276,75	-209,95
40%	111,48	284,96	-209,28
45%	89,59	263,15	-210,79
50%	89,31	261,59	-210,73
55%	88,22	259,24	-210,80
60%	95,78	264,72	-210,07
65%	104,52	271,20	-209,32
70%	110,22	274,65	-208,83
75%	128,61	289,86	-207,50
80%	91,12	252,74	-211,52
85%	35,89	197,10	-216,81
90%	45,68	194,24	-214,59
95%	4,34	106,05	-226,92
Média	92,38	258,68	-211,38

Fonte: Autoria própria.

Apêndice Y - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante do CVP-450°C.

Grau de Conversão (α)	ΔH (kJ mol⁻¹)	ΔG (kJ mol⁻¹)	ΔS (kJ mol⁻¹)
5%	39,19	227,05	-217,409
10%	61,69	242,03	-213,88
15%	71,91	249,10	-212,67
20%	72,77	248,06	-212,38
25%	99,10	271,83	-211,02
30%	61,81	236,22	-214,53
35%	67,18	239,88	-213,60
40%	84,22	253,99	-211,11
45%	92,42	260,65	-210,30
50%	96,09	263,09	-209,95
55%	95,87	261,77	-209,94
60%	100,35	264,70	-209,51
65%	105,67	268,24	-209,03
70%	112,90	273,35	-208,43
75%	118,69	276,70	-207,94
80%	135,00	289,38	-206,77
85%	182,63	330,85	-204,13
90%	77,36	220,40	-210,70
95%	5,89	96,25	-224,90
Média	93,05	251,24	-211,48

Fonte: Autoria própria.

Apêndice Z - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante da SE-350°C.

Grau de Conversão (α)	ΔH (kJ mol⁻¹)	ΔG (kJ mol⁻¹)	ΔS (kJ mol⁻¹)
10%	92,41	258,34	-210,34
15%	158,22	319,05	-206,30
20%	113,71	278,02	-212,57
25%	104,89	265,67	-209,65
30%	101,04	265,37	-215,95
35%	99,16	261,52	-215,08
40%	137,08	291,80	-206,69
45%	134,80	288,17	-206,74
50%	130,36	282,32	-206,92
55%	50,43	205,94	-214,19
60%	109,31	258,41	-208,15
65%	101,38	248,42	-208,60
70%	96,62	240,93	-208,83
75%	65,84	208,44	-211,69
80%	39,80	179,74	-215,41
85%	14,64	148,83	-221,64
90%	2,45	109,65	-234,23
95%	11,65	88,07	-222,78
Média	86,71	233,26	-213,10

Fonte: Autoria própria.

Apêndice AA - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante da SE-400°C.

Grau de Conversão (α)	ΔH (kJ mol⁻¹)	ΔG (kJ mol⁻¹)	ΔS (kJ mol⁻¹)
15%	202,02	362,08	-204,23
20%	159,28	319,31	-205,98
25%	123,99	284,98	-208,75
30%	114,14	275,37	-210,53
35%	109,15	269,94	-211,44
40%	147,56	303,22	-206,16
45%	142,77	297,38	-206,37
50%	140,36	293,71	-206,43
55%	127,22	279,66	-207,20
60%	115,69	266,89	-207,86
65%	98,50	248,43	-208,98
70%	76,78	225,37	-210,95
75%	7,97	163,98	-227,49
80%	24,97	167,86	-218,77
85%	4,75	131,29	-227,56
90%	1,98	91,16	-229,90
95%	16,84	87,15	-216,90
Média	94,94	239,28	-212,68

Fonte: Autoria própria.

Apêndice AB - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante da SE- 450°C.

Grau de Conversão (α)	ΔH (kJ mol⁻¹)	ΔG (kJ mol⁻¹)	ΔS (kJ mol⁻¹)
15%	55,74	228,87	-214,99
20%	37,65	184,61	-233,56
25%	29,95	202,29	-219,72
30%	41,97	211,44	-219,16
35%	54,03	226,12	-224,43
40%	82,81	243,14	-210,78
45%	83,10	242,05	-210,70
50%	86,05	243,38	-210,34
55%	80,31	236,51	-210,83
60%	77,94	232,54	-210,96
65%	73,69	226,44	-211,28
70%	67,03	217,48	-211,88
75%	43,76	192,11	-214,89
80%	16,63	160,46	-221,22
85%	3,60	125,34	-233,76
90%	4,46	87,89	-225,87
95%	41,97	109,12	-209,78
Média	49,39	198,22	-217,30

Fonte: Autoria própria.

Apêndice AC - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante da 25SE75CVP- 350°C.

Grau de Conversão (α)	ΔH (kJ mol⁻¹)	ΔG (kJ mol⁻¹)	ΔS (kJ mol⁻¹)
5%	43,60	233,87	-217,67
10%	63,44	245,94	-213,78
15%	71,54	250,68	-212,85
20%	67,58	244,98	-213,07
25%	62,35	238,73	-213,86
30%	53,64	230,36	-216,11
35%	58,99	233,31	-214,84
40%	76,40	247,11	-211,87
45%	83,95	252,90	-211,06
50%	87,89	255,45	-210,65
55%	87,37	253,83	-210,66
60%	90,68	255,66	-210,31
65%	93,84	257,15	-209,97
70%	98,60	259,86	-209,50
75%	96,45	255,65	-209,57
80%	98,83	255,00	-209,25
85%	108,46	259,79	-208,29
90%	114,63	257,78	-207,45
95%	6,29	117,50	-230,57
Média	43,60	233,87	-217,67

Fonte: Autoria própria.

Apêndice AD - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante da 25SE75CVP- 400°C

Grau de Conversão (α)	ΔH (kJ mol⁻¹)	ΔG (kJ mol⁻¹)	ΔS (kJ mol⁻¹)
20%	29,68	216,00	-220,54
25%	27,79	212,12	-221,63
30%	49,26	227,14	-216,21
35%	50,20	226,48	-216,45
40%	71,03	242,29	-212,40
45%	73,43	242,78	-212,12
50%	86,49	253,20	-210,73
55%	89,85	254,90	-210,41
60%	95,97	259,24	-209,82
65%	100,29	261,84	-209,39
70%	107,35	266,84	-208,78
75%	94,60	252,78	-209,70
80%	84,78	240,68	-210,43
85%	72,67	224,40	-211,32
90%	20,26	163,40	-219,91
95%	12,33	91,23	-220,65
Média	66,62	227,21	-213,78

Fonte: Autoria própria.

Apêndice AE - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante da 25SE75CVP- 450°C.

Grau de Conversão (α)	ΔH (kJ mol⁻¹)	ΔG (kJ mol⁻¹)	ΔS (kJ mol⁻¹)
10%	16,91	218,51	-223,81
15%	35,15	222,52	-218,93
20%	36,90	221,68	-220,49
25%	42,66	222,13	-217,01
30%	41,84	221,43	-219,68
35%	41,65	220,29	-220,91
40%	64,92	235,41	-213,01
45%	68,15	236,66	-212,58
50%	77,87	243,98	-211,48
55%	77,77	242,35	-211,45
60%	79,56	242,39	-211,20
65%	82,53	243,28	-210,81
70%	88,18	246,43	-210,20
75%	78,08	234,37	-211,05
80%	70,23	223,19	-211,74
85%	55,04	201,16	-213,38
90%	17,80	133,63	-225,38
95%	37,19	105,70	-212,59
Média	56,25	217,51	-215,32

Fonte: Autoria própria.

Apêndice AF - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante da 50SE50CVP-350°C.

Grau de Conversão (α)	ΔH (kJ.mol⁻¹)	ΔG (kJ.mol⁻¹)	ΔS (kJ.mol⁻¹)
5%	16,16	226,51	-225,83
10%	54,81	240,15	-215,08
15%	15,92	202,00	-225,90
20%	53,92	232,39	-215,45
25%	63,81	238,65	-213,90
30%	82,79	253,38	-211,23
35%	98,59	266,25	-209,81
40%	110,75	276,19	-208,82
45%	115,10	279,04	-208,45
50%	122,68	285,00	-207,90
55%	127,16	287,98	-207,55
60%	131,65	290,84	-207,20
65%	124,21	282,09	-207,59
70%	126,19	281,87	-207,36
75%	140,53	292,93	-206,38
80%	111,40	262,13	-208,80
85%	104,51	252,55	-212,54
90%	53,68	191,82	-213,24
95%	17,45	102,57	-219,89
Média	87,96	249,70	-212,26

Fonte: Autoria própria.

Apêndice AG - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante da 50SE50CV-400°C.

Grau de Conversão (α)	ΔH (kJ mol⁻¹)	ΔG (kJ mol⁻¹)	ΔS (kJ mol⁻¹)
10%	67,01	256,92	-213,66
15%	80,44	262,41	-212,10
20%	79,63	258,24	-212,01
25%	58,16	236,72	-214,90
30%	70,38	245,92	-213,90
35%	77,19	249,64	-212,60
40%	96,13	264,65	-210,07
45%	106,67	272,80	-209,13
50%	109,45	274,06	-208,86
55%	108,13	271,60	-208,91
60%	109,45	271,54	-208,75
65%	108,57	269,20	-208,73
70%	109,14	267,89	-208,61
75%	105,14	261,68	-208,79
80%	97,07	250,65	-209,25
85%	69,79	219,41	-211,54
90%	13,59	154,08	-222,50
95%	1,99	89,08	-230,29
Média	81,55	243,14	-212,48

Fonte: Autoria própria.

Apêndice AH - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante da 50SE50CVP-450°C.

Grau de Conversão (α)	ΔH (kJ mol⁻¹)	ΔG (kJ mol⁻¹)	ΔS (kJ mol⁻¹)
10%	116,11	296,26	-209,17
15%	121,34	298,88	-208,88
20%	89,20	268,21	-212,54
25%	82,89	259,94	-211,96
30%	71,72	253,43	-219,34
35%	70,34	249,09	-217,61
40%	96,97	268,00	-210,08
45%	94,33	263,86	-210,21
50%	92,20	260,13	-210,31
55%	86,73	253,33	-210,74
60%	86,15	254,93	-210,88
65%	85,61	248,55	-210,64
70%	89,16	249,64	-210,24
75%	73,43	232,29	-211,65
80%	59,68	215,83	-213,11
85%	37,56	188,48	-216,09
90%	20,46	131,95	-237,09
95%	62,81	131,31	-208,82
Média	78,70	240,23	-213,30

Fonte: Autoria própria.

Apêndice AI - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante da 75SE25CVP-350°C.

Grau de Conversão (α)	ΔH (kJ mol⁻¹)	ΔG (kJ mol⁻¹)	ΔS (kJ mol⁻¹)
10%	47,55	232,50	-215,97
15%	59,13	239,57	-214,21
20%	55,70	233,94	-214,52
25%	51,82	227,98	-214,92
30%	52,95	226,51	-214,63
35%	60,30	230,77	-213,56
40%	62,62	230,79	-213,32
45%	85,89	250,17	-210,69
50%	89,25	251,54	-210,29
55%	93,52	253,78	-209,85
60%	96,42	254,66	-209,52
65%	96,97	253,12	-209,38
70%	88,66	242,94	-210,00
75%	95,61	246,38	-209,24
80%	94,68	241,26	-209,16
85%	87,34	227,38	-209,37
90%	77,63	197,66	-209,07
95%	63,29	132,42	-207,05
Média	75,52	231,85	-211,38

Fonte: Autoria própria.

Apêndice AJ - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante da 75SE25CVP-400°C.

Grau de Conversão (α)	ΔH (kJ mol⁻¹)	ΔG (kJ mol⁻¹)	ΔS (kJ mol⁻¹)
10%	88,72	278,27	-211,57
15%	58,37	240,63	-214,44
20%	48,84	227,83	-215,67
25%	50,75	226,28	-215,05
30%	54,57	227,35	-214,43
35%	63,64	233,61	-213,16
40%	67,10	235,24	-212,78
45%	82,52	247,91	-211,03
50%	82,37	246,35	-210,97
55%	82,60	245,00	-210,88
60%	84,69	245,34	-210,61
65%	85,30	244,04	-210,47
70%	82,25	239,03	-210,66
75%	84,78	238,89	-210,29
80%	81,39	231,86	-210,43
85%	69,78	215,18	-211,33
90%	29,54	164,37	-216,98
95%	32,76	107,42	-213,41
Média	68,33	227,48	-212,45

Fonte: Autoria própria.

Apêndice AK - Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante da 75SE25CVP-450°C.

Grau de Conversão (α)	ΔH (kJ mol⁻¹)	ΔG (kJ mol⁻¹)	ΔS (kJ mol⁻¹)
5%	33,33	236,27	-219,03
10%	50,73	237,60	-215,57
15%	65,84	245,45	-213,47
20%	65,56	241,91	-213,28
25%	53,02	228,37	-215,00
30%	54,53	229,22	-216,65
35%	59,70	231,88	-215,62
40%	83,15	250,30	-211,07
45%	88,20	253,65	-210,53
50%	90,49	254,48	-210,27
55%	87,27	250,17	-210,52
60%	89,13	250,43	-210,28
65%	91,35	250,87	-209,99
70%	97,29	254,50	-209,41
75%	87,22	242,71	-210,18
80%	81,94	234,61	-210,53
85%	76,40	224,22	-210,76
90%	23,54	163,80	-218,84
95%	7,36	90,00	-228,66
Média	67,69	230,02	-213,67

Fonte: Autoria própria.