

NATÁLIA DA SILVA RIBEIRO

**ESTUDO TERMOGRAVIMÉTRICO DA COMBUSTÃO
E OXICOMBUSTÃO DE MISTURAS CARVÃO
MINERAL-BIOMASSA**

GUARATINGUETÁ
2017

NATÁLIA DA SILVA RIBEIRO

**ESTUDO TERMOGRAVIMÉTRICO DA COMBUSTÃO
E OXICOMBUSTÃO DE MISTURAS CARVÃO
MINERAL-BIOMASSA**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Energia.

Orientadora: Profa. Dra. Ivonete Ávila

Co-orientador: Dr. Carlos Manuel Romero Luna

GUARATINGUETÁ
2017

Ribeiro, Natália da Silva
R484e Estudo termogravimétrico da combustão e oxidação de misturas
carvão mineral-biomassa / Natália da Silva Ribeiro – Guaratinguetá, 2017.
97 f : il.

Bibliografia: f. 86-96

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade
de Engenharia de Guaratinguetá, 2017

Orientador: Profª Drª Ivonete Ávila

Co-orientador: Carlos Manuel Romero Luna

1. Combustão. 2. Biomassa. 3. Termogravimetria. I. Título

CDU 662.611(043)

**ESTUDO TERMOGRAVIMÉTRICO DA COMBUSTÃO E OXICOMBUSTÃO DE
MISTURAS CARVÃO MINERAL-BIOMASSA**

NATÁLIA DA SILVA RIBEIRO

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: ENERGIA

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. IVONETE ÀVILA
Orientadora / UNESP-FEG


Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO PERRELLA BALESTIERI
UNESP-FEG


Prof.ª. Dr.ª. PAULA CRISTINA GARCIA
MANOEL CRNKOVIC
USP/SÃO CARLOS

MARÇO DE 2017

DADOS CURRICULARES
NATÁLIA DA SILVA RIBEIRO

NASCIMENTO 22.11.1991 – GUARATINGUETÁ / SP

FILIAÇÃO Hervaldo Ribeiro
 Marilsa Aires da Silva Ribeiro

2010/2012 Curso de graduação
 Logística - FATEC

Aos meus pais Marilsa e Hervaldo e ao meu
noivo Fernando pelo incentivo e apoio nos
momentos mais difíceis desta caminhada.

AGRADECIMENTOS

A Deus que me permitiu concluir esta etapa: “Tudo posso Naquele que me fortalece”.

Agradeço à Professora Dra. Ivonete Ávila pela orientação e ao Dr. Carlos Manuel Romero Luna pela co-orientação, a disponibilidade e aos ensinamentos que a mim foram transmitidos por ambos.

Aos Professores da pós-graduação, João Andrade de Carvalho Júnior, José Antônio Perrella Balestieri, Luís Rogerio de Oliveira Hein, Pedro Magalhães Sobrinho e Teófilo Miguel de Souza, pelos ensinamentos que contribuíram para a minha formação no mestrado.

Aos colegas do laboratório de Combustíveis e Captura de Carbono (LC₃) Dra. Gretta L. A. F. Arce, Kely Regina M. Vieira, Fábio Roberto Vieira e Luis C. R. Quiroga.

Aos colegas de faculdade Lucas W. N. Gonçalves, João Vitor A. Miranda, Renan Luiz Corrêa e Giseli Gonçalves, pelo apoio e compreensão em todos os momentos.

Aos técnicos da FEG/UNESP, Rodolfo dos Santos, Antônio Augusto Moretti Rizzato, Antônio Roberto de Freitas, Denílson Santos e Domingos Hasmann Netto, pelo apoio e ajuda na parte experimental.

Às empresas que forneceram material para o estudo: Grupo Cosan e EMBRAPA Milho e Sorgo.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela concessão da bolsa de mestrado (134366/2015-8) e ao CNPq pelo apoio financeiro dos materiais necessários ao desenvolvimento deste trabalho.

“Por vezes, sentimos que aquilo que fazemos não é, senão, uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

Madre Teresa de Calcutá

RIBEIRO, N. S. **Estudo termogravimétrico da combustão e oxidação de misturas carvão mineral-biomassa**. 2017, 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Câmpus Guaratinguetá, 2017.

RESUMO

Nesta dissertação, investiga-se através da análise termogravimétrica o comportamento da combustão de amostras de carvão mineral, bagaço de cana-de-açúcar, bagaço de sorgo biomassa e das misturas de carvão-biomassa. A biomassa e o carvão possuem propriedades físico-químicas diferentes que proporcionam comportamento térmico diferente durante o processo de co-combustão, desta forma o objetivo desta pesquisa é caracterizar o comportamento térmico de misturas de carvão mineral com bagaço de cana-de-açúcar e bagaço de sorgo em atmosferas simuladas de combustão (O_2/N_2) e oxidação (O_2/CO_2). Os experimentos foram realizados em duplicata em um analisador termogravimétrico utilizando uma razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}C/min$. Foi considerada uma granulometria uniforme para todos os materiais ($63\text{ }\mu m$) com a finalidade de garantir uma mistura homogênea. Foram estudadas quatro proporções de biomassa na mistura (10, 25, 50 e 75%). A partir das técnicas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) foram determinados parâmetros tais como Índice de combustão, sinergismo e energia de ativação, bem como avaliada a influência da atmosfera de combustão sobre esses parâmetros. Os resultados indicam que o bagaço de cana-de-açúcar apresenta valor de energia de ativação inferior ao registrado para o bagaço de sorgo e desempenho de combustão superior ao do bagaço de sorgo. Para as misturas, os melhores resultados foram registrados até a proporção de 25% de biomassa na mistura. Avaliando individualmente cada material, quando se substitui o N_2 por CO_2 pode-se observar um aumento na reatividade da reação, uma maior oxidação dos materiais e uma melhora nos parâmetros avaliados. Para ambas as misturas não foram observadas mudanças significativas no perfil de combustão quando o N_2 é substituído por CO_2 . No entanto, a presença da biomassa na co-combustão com o carvão, além dos benefícios econômicos e ambientais, aumentou o desempenho da combustão do carvão mineral em ambas as atmosferas.

PALAVRAS-CHAVE: Combustão. Oxidação. Co-combustão. Carvão mineral. Biomassa.

RIBEIRO, N. S. **Thermogravimetric study of combustion and oxycombustion of coal-biomass blends**. 2017, 97 f. Dissertation (Master in Mechanical Engineering) - São Paulo State University (Unesp), Faculty of Engineering, Campus Guaratinguetá, 2017.

ABSTRACT

This dissertation investigates by thermogravimetric analysis the behavior of the combustion of coal, sugarcane bagasse, sorghum biomass bagasse and coal-biomass blends. The biomass and coal have different physicochemical properties that provide different thermal behavior during the process of co-combustion, thus the aim of this research is to characterize the thermal behavior of coal mixed with sugarcane bagasse and sorghum bagasse in simulated atmospheres of combustion (O_2/N_2) and oxycombustion (O_2/CO_2). The experiments were performed in duplicate in a thermogravimetric analyzer using a heating rate of $10^\circ C/min$. A uniform particle size for all materials ($63\ \mu m$) in order to ensure a homogeneous mixture was considered. Four biomass ratios were studied in the blend (10, 25, 50 and 75%). From the techniques of Thermogravimetry (TG) and Derivative Thermogravimetry (DTG) curves were determined parameters such as: Combustion index, synergism and activation energy and evaluated the influence of combustion atmosphere on these parameters. The results indicate that the sugarcane bagasse presents a lower activation energy value than sorghum bagasse and combustion performance higher than sorghum bagasse. For mixtures, best results were recorded up to 25% proportion of biomass in the blend. Individually evaluating each material, when replacing N_2 by CO_2 can be seen an increase in the reactivity of the reaction, the increased oxidation of the materials and an improvement in the evaluated parameters. For both blends, no significant changes in combustion profile when N_2 substituted by CO_2 . However, the presence of biomass in co-combustion with coal in addition to economic and environmental benefits increased the combustion performance of coal in both atmospheres.

KEYWORDS: Combustion. Oxy-combustion. Co-combustion. Coal. Biomass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Qualidade e disponibilidade de carvão mineral	28
Figura 2 - Esquematização do princípio fundamental do processo de oxidação.....	30
Figura 3 - Amostras recebidas: (a) Carvão CE4500, (b) bagaço de cana-de-açúcar e (c) bagaço de sorgo biomassa.....	36
Figura 4 - Moinho de jarro Solab SL-35 e bolas de alumina, disponível no Laboratório de cerâmicos do Departamento de Materiais, FEG/UNESP.	37
Figura 5 - Amostras preparadas na granulometria média de 63 µm: (a) Carvão CE4500, (b) bagaço de cana-de-açúcar e de (c) bagaço de sorgo biomassa.	38
Figura 6 – Análise de poder: (a) Bomba calorimétrica IKA C2000; (b) Cadinho de inox e (c) vaso pressurizado de inox da bomba calorimétrica.	39
Figura 7 – Porosímetro de Adsorção de N ₂ (ASAP 2020), disponível no LETeF-USP/EESC.	40
Figura 8 - Sistema simultâneo de análise térmica disponível no LC ₃ , FEG/UNESP.....	42
Figura 9 - Configuração do sistema para atmosfera de oxidação.....	42
Figura 10 - Microscopias por MEV da amostra de carvão, com amplitude de 70 (200 µm), 1.000 (10 µm) e 5.000 (2 µm) vezes.....	51
Figura 11 - Microscopias por MEV da amostra de bagaço de cana-de-açúcar, com amplitude de 70 (200 µm), 1.000 (10 µm) e 5.000 (2 µm) vezes.	51
Figura 12 - Microscopias por MEV da amostra de bagaço de sorgo, com amplitude de 70 (200 µm), 1.000 (10 µm) e 5.000 (2 µm) vezes.	51
Figura 13 - Isoterma de adsorção e dessorção do (a) bagaço de cana-de-açúcar e (b) bagaço de sorgo biomassa.	53
Figura 14 - Distribuição do diâmetro de poros do bagaço de cana-de-açúcar (BC) e bagaço de sorgo biomassa (BS).	53
Figura 15 - Curvas TG/DTG para o (a) carvão mineral e (b) bagaço de cana-de-açúcar.	55

Figura 16 - Curvas TG/DTG do carvão mineral na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, identificando as temperaturas de interesse.	55
Figura 17 - Curvas TG, DTG e DTA do carvão mineral em atmosfera de combustão e oxicomustão e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	57
Figura 18 - Curvas TG, DTG e DTA do bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera de combustão e oxicomustão e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	58
Figura 19 - Curvas TG, DTG e DTA do bagaço de sorgo biomassa em atmosfera de combustão e oxicomustão e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	59
Figura 20 - Curvas TG de misturas carvão-BC em (a) atmosfera de combustão e (b) oxicomustão e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	62
Figura 21 - Curvas DTG de misturas carvão-BC em (a) atmosfera de combustão e (b) oxicomustão e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	62
Figura 22 - Curvas TG de misturas carvão-BS em (a) atmosfera de combustão e (b) oxicomustão e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	63
Figura 23 - Curvas DTG de misturas carvão-BS em (a) atmosfera de combustão e (b) oxicomustão e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	64
Figura 24 – Curvas DTG teórica e DTG experimental da mistura carvão-BC em atmosfera de (a) combustão e (b) oxicomustão.....	66
Figura 25 - Curvas DTG teórica e DTG experimental da mistura carvão-BS em atmosfera de (a) combustão e (b) oxicomustão.....	67
Figura 26 - Índice de combustão de misturas carvão-BC em atmosfera de combustão e oxicomustão.....	69
Figura 27 - Índice de combustão de misturas carvão-BS em atmosfera de combustão e oxicomustão.....	69
Figura 28 – Conversão (α) versus temperatura para o carvão em atmosfera de (a) combustão e (b) oxicomustão	72
Figura 29 – Conversão (α) versus temperatura para o bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera de (a) combustão e (b) oxicomustão.....	72
Figura 30 – Conversão (α) versus temperatura para o bagaço de sorgo em atmosfera de (a) combustão e (b) oxicomustão	73

Figura 31 - Energia de ativação (E_a) versus conversão (α) da decomposição térmica do carvão em atmosfera de combustão e oxicomustão.	74
Figura 32 - Energia de ativação (E_a) versus conversão (α) da decomposição térmica do BC em atmosfera de combustão e oxicomustão.	74
Figura 33 - Energia de ativação (E_a) versus conversão (α) da decomposição térmica do BS em atmosfera de combustão e oxicomustão.	75
Figura 34 - Energia de ativação (E_a) versus conversão (α) da decomposição térmica de misturas carvão-BC em atmosfera de combustão e oxicomustão.	79
Figura 35 - Energia de ativação (E_a) versus conversão (α) da decomposição térmica de misturas carvão-BS em atmosfera de combustão e oxicomustão.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise imediata, elementar e poder calorífico superior (PCS) dos materiais.	48
Tabela 2 - Análise FRX do bagaço de cana-de-açúcar (BC) e bagaço de sorgo (BS)	50
Tabela 3 - Parâmetros obtidos no porosímetro por adsorção de N ₂ para amostras as amostras de biomassa.	52
Tabela 4 - Parâmetros de combustão para os materiais puros.	60
Tabela 5 - Parâmetros de combustão das misturas carvão-BC.....	63
Tabela 6 - Parâmetros de combustão das misturas carvão-BS	64
Tabela 7 - Erro relativo entre as curvas teórica e experimental.	68
Tabela 8 - Intervalo de temperatura utilizado no estudo cinético do carvão, BC e BS.....	71
Tabela 9 - Valores de energia de ativação e desvio padrão dos materiais puros em atmosfera de combustão e oxidação.	73
Tabela 10 - Energia de ativação (kJ mol ⁻¹) entre 10 e 90 % de conversão em atmosfera de combustão (CB) e oxidação (O-CB).	76
Tabela 11 - Intervalo de temperatura utilizado no estudo cinético das misturas carvão-BC em atmosfera de combustão e oxidação	77
Tabela 12 - Intervalo de temperatura utilizado no estudo cinético das misturas carvão-BS em atmosfera de combustão e oxidação.	77
Tabela 13 - Valores de energia de ativação e desvio padrão das misturas em atmosfera de combustão e oxidação.....	78
Tabela 14 - Energia de ativação entre 10 e 90% de conversão para misturas carvão-BC em atmosfera de combustão e oxidação.	81
Tabela 15 - Energia de ativação entre 10 e 90% de conversão para misturas carvão-BS em atmosfera de combustão e oxidação.	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
BC	Bagaço de cana-de-açúcar
BEN	Balanço Energético Nacional
BET	Método de adsorção e dessorção de Brunauer, Emmett e Teller
BS	Bagaço de sorgo
BJH	Método para determinação do diâmetro e distribuição de poros de Barret, Joyner and Halenda
CCS	Carbon Capture and Storage
CONAB	Companhia nacional de abastecimento
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
GEE	Gases de efeito estufa
GWh	Giga-watt-hora
ICTAC	Confederação internacional de análise térmica e calorimetria
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MW	Megawatt
TG	Termogravimetria
TGA	Análise Termogravimétrica

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔM_{erro}	Erro relativo entre os perfis teórico e experimental	
α	Grau de conversão	
DP_{Ads}	Diâmetro médio de poros na etapa de adsorção	[Å]
DP_{Ds}	Diâmetro médio de poros na etapa de dessorção	[Å]
$DTG_{\text{máx}}$	Máximo de perda de massa	[% min ⁻¹]
$DTG_{\text{médio}}$	Média de perda de massa	[% min ⁻¹]
E_{α}	Energia de ativação	[kJ mol ⁻¹]
PCS	Poder calorífico superior	[MJ kg ⁻¹]
S	Índice de combustão	
S_{BET}	Área superficial específica BET	[m ² /g]
Tb	Temperatura de <i>burnout</i>	[°C]
Ti	Temperatura de ignição	[°C]
Tmáx	Temperatura máxima de perda de massa	[°C]
VP_{Ads}	Volume médio de poros na etapa de adsorção	[cm ³ /g]
VP_{Ds}	Volume médio de poros na etapa de dessorção	[cm ³ /g]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
1.1	DESCRIÇÃO DO PROBLEMA	19
1.2	MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA	22
1.3	OBJETIVO GERAL	23
1.3.1	Objetivos Específicos	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	BIOMASSA.....	24
2.2	BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E DE SORGO BIOMASSA.....	25
2.3	CARVÃO MINERAL	27
2.4	COMBUSTÃO E OXICOMBUSTÃO.....	28
2.5	CO-COMBUSTÃO DE CARVÃO E BIOMASSA	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1	MATÉRIAS PRIMAS	36
3.2	PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS.....	36
3.3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	38
3.4	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	41
3.4.1	Sinergismo	43
3.4.2	Índice de combustão	44
3.4.3	Energia de Ativação.....	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1	CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS MATERIAIS	48
4.1.1	Análise imediata, elementar, FRX e poder calorífico superior	48
4.1.2	Análise estrutural e morfológica	50
4.1.3	Porosimetria	52
4.2	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	54
4.2.1	Características da decomposição térmica dos combustíveis.....	54
4.2.2	Influência da atmosfera na combustão dos materiais puros	56
4.2.3	Influência da atmosfera na combustão de misturas	61
4.2.4	Sinergismo	65
4.2.5	Índice de combustão	68
4.3	DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO	71

4.3.1	Energia de ativação dos materiais puros em atmosfera de combustão e oxicombustão	71
4.3.2	Energia de ativação das misturas em atmosfera de combustão e oxicombustão ..	76
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	83
5.1	CONCLUSÕES	83
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
	REFERÊNCIAS	86
	APÊNDICE A: Curvas TG obtidas na análise imediata do (a) Carvão, (b) Bagaço de cana-de-açúcar e (c) Bagaço de sorgo.....	97

1 INTRODUÇÃO

1.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

O Brasil apresenta um dos maiores potenciais hidrelétricos do mundo, sendo as usinas hidrelétricas a principal fonte geradora de energia, a oferta de energia no país é dependente das condições hidrológicas (CORRÊA DA SILVA; DE MARCHI NETO; SILVA SEIFERT, 2016). O aumento gradativo do consumo de energia elétrica associado à gestão ineficiente dos estoques de água, falta de investimentos no setor e a escassez de chuvas em 2014 estabeleceu uma crise energética no Brasil. Com a baixa na produção de energia nas usinas hidrelétricas houve um aumento da produção de energia elétrica em centrais termoeletricas. A energia térmica é resultante da combustão em grande maioria de combustíveis não renováveis como o carvão, petróleo e gás natural (CORRÊA DA SILVA; DE MARCHI NETO; SILVA SEIFERT, 2016; DE QUEIROZ et al., 2016).

De acordo com o Balanço Energético Nacional de 2016 (ano base 2015), 58,8 % da oferta de energia no Brasil foi proveniente de fontes não renováveis (EPE, 2016). Os combustíveis fósseis são fontes finitas e a queima destes para a produção de energia aumenta a concentração de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, que é um dos gases de efeito estufa (GEE), promovendo o agravamento dos problemas ambientais do planeta.

Com a redução da oferta de energia proveniente das usinas hidrelétricas em 2014, houve um aumento na produção de energia derivada de termelétricas, aumentando assim as emissões de CO_2 . Em junho de 2015 a concentração de CO_2 na atmosfera atingiu a média global de 400,11 ppm, sendo o maior nível registrado nos últimos 100 anos (NOAA, 2015). Comparado a outros combustíveis fósseis, como o petróleo e o gás natural, o carvão mineral detém as maiores reservas disponíveis no mundo, tornando-o um combustível de baixo custo. A utilização do carvão na co-combustão com combustíveis renováveis tende a aumentar nos próximos anos devido à demanda por combustíveis que reduzem as emissões de CO_2 , óxidos de nitrogênio (NO_x) e óxidos de enxofre (SO_x) (FRAU et al., 2014; MORÓN; RYBAK, 2015).

De acordo com o Plano Nacional de Energia 2030 (MME, 2007), o Brasil recebe intensa radiação solar durante todo o ano, sendo esta a fonte de energia fundamental para a produção de biomassa. Consequentemente, o Brasil possui condições naturais e geográficas favoráveis para o uso da biomassa como recurso energético.

O Brasil dispõe de uma variedade significativa de biomassas, dentre as quais podem-se citar o bagaço e palha derivados da cana-de-açúcar e recentemente a inserção de uma variedade de sorgo biomassa desenvolvida pela EMBRAPA para o uso na geração de energia. A área cultivada no Brasil com cana-de-açúcar que deverá ser colhida e destinada à atividade sucroalcooleira na safra 2015/16 é de 8.954,8 mil hectares, sendo o estado de São Paulo o maior produtor nacional (CONAB, 2015). A projeção para 2020 é que o Brasil irá produzir 119 milhões de toneladas de bagaço de cana-de-açúcar, que podem ser destinados à produção de energia limpa (MME, 2007).

A combustão de combustíveis fósseis intensifica os problemas relacionados ao aquecimento global e, desta forma, estudos em bioenergia são realizados em todo o mundo com o objetivo de superar os desafios do uso da biomassa para a produção de energia (VASSILEV; VASSILEVA; BAXTER, 2014). A geração de energia a partir da biomassa também libera CO₂, contudo parte do CO₂ liberado é absorvido pelo processo de fotossíntese das plantas (MASNADI et al., 2014). A utilização da biomassa possui algumas desvantagens, tais como a disponibilidade sazonal, alto teor de umidade, baixo poder calorífico e baixa massa específica. Uma maneira de superar as deficiências na aplicação da biomassa em processos de geração de energia é utilizar a técnica de co-combustão, ou seja, utilizar misturas de carvão e biomassa (LI et al., 2015).

Comparado à queima de carvão puro, a presença da biomassa reduz as emissões de CO₂ e outros GEE, como NO_x e SO_x (ZHOU et al., 2016a). Ressalta-se, entretanto, que mesmo em menores proporções, durante a co-combustão de misturas carvão e biomassa, os GEE ainda são lançados na atmosfera. Desta forma, a tecnologia de oxidação surge como uma técnica promissora para reduzir ainda mais as emissões, uma vez que permite a captura do CO₂ proveniente do processo de combustão (FARROW; SUN; SNAPE, 2015; MORÓN; RYBAK, 2015; NUNES, 2012; WALL et al., 2009).

A combustão convencional do carvão e suas misturas com biomassa é realizada em atmosfera de ar, o qual é composto principalmente por oxigênio e nitrogênio. Na oxidação a queima dos combustíveis ocorre em uma mistura de oxigênio puro e gases da combustão (principalmente CO₂) que são recirculados para a câmara de combustão, desta forma a concentração do CO₂ no gás de combustão pode chegar até 95%, facilitando a sua separação do processo (NIU; HAN; LU, 2011a).

A biomassa e o carvão possuem propriedades físicas e químicas diferentes que proporcionam comportamento térmico diferente durante o processo de co-combustão (PARK et al., 2010). A proporção de cada matéria prima utilizada na mistura e a temperatura do processo afetam diretamente o rendimento dos produtos (MORITA; PÉCORA; RAMIREZ-BEHAINNE, 2013). Além da complexidade no comportamento da queima na co-combustão, em função das propriedades físicas e químicas diferentes de cada material na mistura de carvão-biomassa, a atmosfera diferenciada na oxidação afeta as características de queima da mistura e os rendimentos da reação (GUO et al., 2015). Neste contexto, conhecer o comportamento térmico do carvão mineral, biomassa e suas misturas é fundamental para avaliar o desempenho em processos de combustão, oxidação, gaseificação e pirólise, sendo essencial para o desenvolvimento de projetos de reatores em escala industrial (FERRARA et al., 2014).

A literatura apresenta diferentes trabalhos que avaliam o comportamento térmico de misturas de carvão-biomassa em processos de combustão e oxidação (AL-NAIEMA et al., 2015; HOFFMANN; SZKLO; SCHAEFFER, 2012; JURADO et al., 2014; RIAZA et al., 2012; SAHU; CHAKRABORTY; SARKAR, 2014; ZHOU et al., 2015). Nestes trabalhos, foram utilizadas diferentes proporções de misturas e diferentes condições experimentais, sendo que as matérias primas utilizadas possuem características próprias do local onde são produzidas. Em consequências disso, os resultados destes estudos divergem, impossibilitando afirmar quais as melhores condições experimentais para a queima das misturas, tais como taxa de aquecimento e temperatura do processo. Assim, são necessários estudos específicos para diferentes biomassas, considerando-se suas propriedades físico-químicas e térmicas em misturas com o carvão para as diferentes atmosferas de processo (LI et al., 2015).

1.2 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA

O Brasil possui grande disponibilidade de recursos renováveis e não renováveis para geração de energia elétrica, contudo o setor energético do país é ineficiente devido à falta de investimento e gestão deficiente dos recursos. A principal fonte de oferta de energia no Brasil são as hidrelétricas. A energia hídrica é uma fonte de energia renovável, mas em caso de escassez de chuvas não atende à demanda de consumo do país. Aumentar o uso de energias renováveis para a produção de energia é uma solução para amenizar a crise e os impactos negativos no meio ambiente gerados pela produção de energia através da queima de carvão em termoeletricas. Dentre os recursos renováveis disponíveis, a biomassa possui grande potencial para a produção de energia devido a condições climáticas favoráveis no país.

O método mais comum para produção de energia elétrica em usinas termoeletricas, seja o combustível carvão ou a biomassa, é a queima em câmaras de combustão. A biomassa e o carvão possuem comportamento de queima distintos e a co-combustão de misturas de carvão-biomassa surge como uma tecnologia para aumentar o aproveitamento de ambos os combustíveis. A biomassa possui maior concentração de material volátil e em misturas com o carvão, reduz a energia necessária para a ativação da reação de combustão do carvão. A co-combustão de carvão e biomassa possui um baixo custo de produção, sendo também uma fonte sustentável que reduz as emissões de GEE. Similar ao processo de combustão, a oxidação é uma tecnologia que permite a captura e armazenamento de CO₂ gerado no processo de combustão, podendo reduzir as emissões de CO₂ do processo.

A utilização de misturas de carvão-biomassa para a produção de energia através dos processos de combustão e oxidação apresenta como principal vantagem a redução das emissões de CO₂. A literatura apresenta estudos que utilizam diferentes configurações de processo para investigar a influência da presença de biomassa na co-combustão com o carvão em diferentes atmosferas (ABOYADE et al., 2013; BHAGAVATULA et al., 2014; GIL et al., 2010; LÓPEZ et al., 2014b; MORÓN; RYBAK, 2015). Contudo, para a implantação eficiente da co-combustão de misturas de carvão-biomassa em sistemas industriais são necessários mais estudos para que seja possível definir a melhor configuração do processo de combustão ou oxidação. Assim, a presente pesquisa contribui para esclarecer alguns aspectos técnicos da co-combustão de misturas de carvão e duas biomassas brasileiras e investiga a influência da presença do CO₂ no processo de oxidação.

1.3 OBJETIVO GERAL

O objetivo desta pesquisa é caracterizar o comportamento térmico de misturas de carvão mineral com bagaço de cana-de-açúcar e bagaço de sorgo biomassa em atmosferas simuladas de combustão e oxidação, utilizando-se técnicas de análise térmica.

1.3.1 Objetivos Específicos

1. Preparar e caracterizar, através de análises físico-químicas, as biomassas de interesse determinando-se o poder calorífico, análise imediata e análise elementar da mesma;
2. Avaliar o comportamento térmico de misturas de carvão mineral com bagaço de cana-de-açúcar e bagaço de sorgo para aplicação em processos de geração de energia;
3. Proceder ensaios em sistemas de análise térmica em atmosferas típicas de combustão e oxidação;
4. Investigar o efeito da atmosfera (combustão e oxidação) na decomposição térmica do carvão mineral e biomassa;
5. Determinar a energia de ativação, sinergismo e reatividade das misturas de carvão-biomassa para as diferentes atmosferas estudadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMASSA

Biomassa é termo dado ao combustível proveniente de fontes renováveis, sendo definida por matéria orgânica não fóssil, de origem animal ou vegetal, que pode ser utilizada na produção de calor e geração de eletricidade (ANEEL, 2008; PORTAL BRASIL, 2014).

A biomassa é oriunda de florestas, culturas e resíduos agrícolas, dejetos animais e a matéria orgânica que é contida nos rejeitos industriais e urbanos. É um combustível com energia solar armazenada, que através da fotossíntese é convertida em energia química. Esta energia acumulada pode ser liberada através de processos de combustão (ANEEL, 2008).

No caso de biomassa vegetal, a estrutura principal é formada por hemicelulose, celulose e lignina. As proporções de cada componente variam de acordo com o tipo de biomassa. A celulose é o principal componente da parede celular da biomassa, representa de 30-60% do peso da biomassa. É um polissacarídeo à base de glicose com fórmula química $C_6H_{10}O_5$. Dos componentes lignocelulósicos que constituem a biomassa, a decomposição térmica da celulose é a melhor compreendida, sendo as reações de degradação da celulose, despolimerização, hidrólise, desidratação, oxidação e descarboxilação (DEMIRBAŞ, 2000; VAN DE VELDEN et al., 2010). A hemicelulose representa de 20-30% do peso da biomassa, tem baixa estabilidade térmica e a menor energia de ativação (CHEN et al., 2015; VAN DE VELDEN et al., 2010). A lignina representa de 15-30% do peso da biomassa, sendo um componente de reforço da parede da célula. A lignina é um polímero de estrutura complexa, termicamente mais estável e produz uma fração mais elevada de compostos aromáticos do que a celulose e a hemicelulose.

A biomassa pode ser utilizada de forma direta pela queima ou indiretamente após a sua conversão, através de processos físicos, bioquímicos e termoquímicos, em combustíveis sólidos, líquidos e gasosos, para uso em sistemas motores automotivos ou estacionários, sendo esses processos de conversão objeto de vários estudos (AL-SHEMMERI; YEDLA; WARDLE, 2015; KUMAR et al., 2015; KWON et al., 2011; PEREGO; BOSETTI, 2011).

A composição química da biomassa e seu comportamento em processos de conversão é altamente variável, porque cada tipo de biomassa tem uma origem e condições de formação específica (VASSILEV; BAXTER; VASSILEVA, 2014). Como apontado por Vassilev et al. (2013), cerca de 95 % da bioenergia produzida no mundo é oriunda da combustão direta da biomassa e a co-combustão de misturas de biomassa e combustíveis fósseis surge como um propulsor para aumentar a produção de biocombustíveis em larga escala. Algumas vantagens sobre a utilização da biomassa em processos de conversão em bioenergia são descritos por (VASSILEV; VASSILEVA; VASSILEV, 2015):

- Geração de energia renovável disponível em grandes quantidades e com custo relativamente baixo;
- Emissão de CO₂ de forma sustentável;
- Baixo teor de cinzas;
- Elevadas quantidades de matéria volátil;
- Alta reatividade e baixa temperatura de ignição;
- Diversificação do abastecimento de combustível e segurança energética.

2.2 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E DE SORGO BIOMASSA

O bagaço de cana-de-açúcar é o resíduo sólido resultante do processo de moagem da cana-de-açúcar. As principais fontes geradoras de bagaço de cana no Brasil são as usinas de açúcar e destilarias de álcool. Como o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, consequentemente, é o maior gerador de bagaço de cana-de-açúcar, o qual é a biomassa de maior representatividade na matriz energética brasileira (FAO, 2013). Do total de bagaço gerado na usina, cerca de 90 % é queimado em caldeiras para a geração de vapor (CONAB, 2011).

Na safra de 2015/2016, o Brasil deverá produzir 655,16 milhões de toneladas de cana-de-açúcar em uma área cultivada de 8.954,8 mil hectares. O estado de São Paulo é o maior produtor de cana-de-açúcar, responsável por 51% do total da safra, sendo que expectativa da produtividade média da safra 2015/16 no estado será de 74.945 kg/ha, 2,8 % superior à safra

2014/15, mas 8,5% menor do que a produtividade obtida na safra 2013/14. Essa redução é reflexo da forte restrição hídrica na safra passada (CONAB, 2015).

O bagaço de cana é um importante resíduo para a geração de bioenergia, podendo ser facilmente convertido através da combustão direta em sistema de geração de energia elétrica (LOPES SILVA et al., 2014). No processo de combustão, a energia química do bagaço é transformada em calor, por meio da oxidação completa do material, e através de uma máquina motriz é convertido em energia mecânica, podendo esta energia acionar geradores de energia elétrica (LOPES SILVA et al., 2014).

A energia obtida através da conversão do bagaço de cana-de-açúcar é utilizada para suprir a demanda da própria usina de açúcar ou etanol, o excedente de energia elétrica pode ser comercializado nas distribuidoras. A capacidade instalada para a geração de eletricidade a partir do bagaço de cana em 2014 foi de 9.881 MW, o que representou 10,8 % do consumo final de energia no país e 18,5 % do consumo das indústrias (EPE, 2015).

Com características físico-químicas semelhantes ao bagaço da cana-de-açúcar, o bagaço de sorgo é uma cultura bastante versátil que pode ser utilizada para alimentação animal e humana e produção de álcool e açúcar, sendo o quinto cereal mais produzido no mundo. Os maiores produtores de sorgo são os Estados Unidos e México. A produção mundial estimada de sorgo na safra de 2015/2016 é de 67 milhões de toneladas. No Brasil, o estado de Goiás é o maior produtor da cultura, com 851 mil toneladas (CONAB, 2015b).

O uso e aplicação do sorgo depende de sua variedade, sendo que no Brasil são cultivados o sorgo granífero, forrageiro, sacarino e vassoura (CONAB, 2015b). Uma variedade de sorgo, denominado por sorgo lignocelulósico ou sorgo biomassa, foi desenvolvido no Brasil pela EMBRAPA Milho e Sorgo para a produção de etanol de segunda geração e uso na geração de energia elétrica por meio da queima da biomassa. O sorgo biomassa apresenta menor conteúdo de lignina quando comparado com outras variedades de sorgo, isso facilita a hidrólise da celulose e hemicelulose para a fermentação e produção de etanol (MAY; SOUZA; GRAVINA, 2014). Esta variedade possui poder calorífico similar ao da cana-de-açúcar, rápido crescimento e produtividade¹ 2,5 vezes maior do que a cana ou milho. A colheita do sorgo plantado entre outubro e novembro ocorre entre março e abril,

¹ Produtividade mensurada em toneladas/ha.

sendo uma alternativa a ser utilizada na entressafra da cana-de-açúcar, período no qual há uma redução na quantidade de bagaço de cana utilizado para a geração de energia (CARVALHO et al., 2015; EMBRAPA, 2014; OLIVEIRA, 2012).

2.3 CARVÃO MINERAL

O carvão mineral é um combustível fóssil formado a partir da matéria orgânica transformada através da ação do tempo, temperatura e pressão, sendo sua principal aplicação a geração de energia térmica e elétrica em usinas termelétricas. Ele é constituído de materiais orgânicos e inorgânicos, sendo a matéria orgânica o principal constituinte e o que determina a quantidade de energia do combustível (SARKI YANDOKA et al., 2015). Os elementos C, H, O e N são os principais constituintes do carvão mineral e a concentração desses elementos depende do ambiente de sedimentação, processo de diagênese e condições hidrogeológicas do local (SIA; ABDULLAH, 2011).

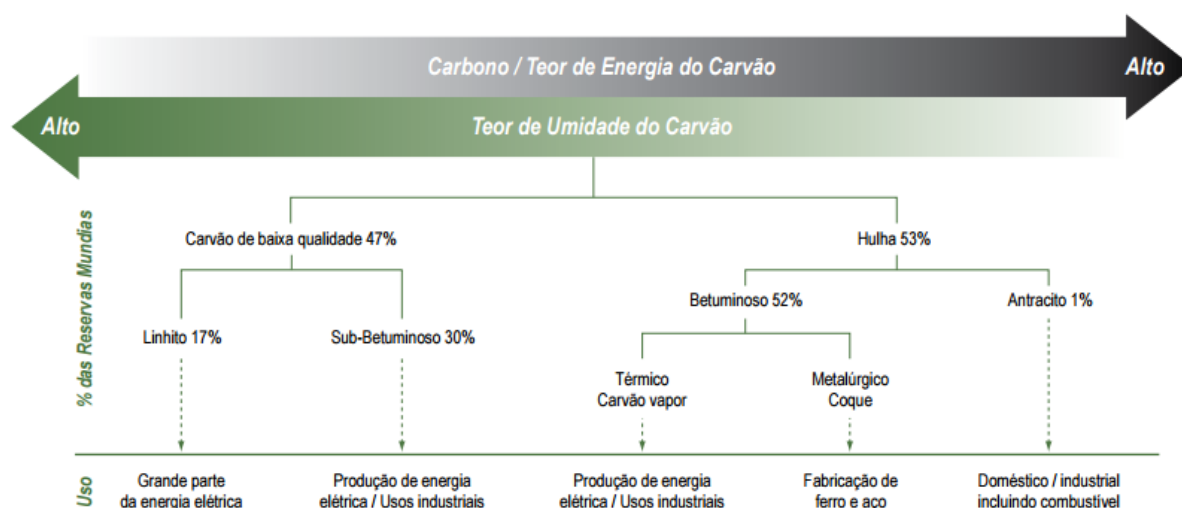
A qualidade do carvão mineral é definida pela sua maturidade geológica, denominada *rank*, que é o estágio de carbonificação. A classificação do *rank* é diretamente proporcional ao teor de carbono, seguindo a classificação crescente de linhito, sub-betuminoso, betuminoso a antracito (ROBBINS et al., 2016). Do total de reservas de carvão mineral, 47 % são de baixo teor de carbono e 53% com alto teor de carbono, considerados de melhor qualidade. A classificação do carvão mineral, sua disponibilidade e principais usos estão ilustrados na Figura 1.

O carvão mineral é o combustível fóssil com as maiores reservas no Brasil e no mundo. As reservas disponíveis no mundo, registradas em 2014, são suficientes para atender à demanda de produção global dos próximos 110 anos (RODRIGUEZ-IRURETAGOIANA et al., 2015). No Brasil, as reservas de carvão mineral são da ordem de 32×10^9 toneladas, compostas principalmente por linhito e sub-betuminoso, localizadas em sua maioria no sul do país (BRITISH PETROLEUM, 2015; KALKREUTH et al., 2010).

Na matriz energética brasileira, o carvão mineral representa 5,7 % da oferta interna de energia. Em 2014, a demanda por carvão mineral para a geração de energia aumentou 9,4% em relação ao ano anterior, sendo responsável pela geração de 18.385 GWh de energia (EPE, 2015). No processo de geração de energia elétrica, a energia química contida no carvão

mineral é transformada em calor através da queima do combustível. Esse calor é utilizado para produzir vapor, o qual gera energia mecânica através da turbina, a mesma está acoplada a um gerador o qual transforma a energia mecânica em energia elétrica (FU et al., 2015).

Figura 1- Qualidade e disponibilidade de carvão mineral



Fonte: ANEEL (2008)

Considerando as reservas disponíveis, o carvão mineral é um combustível que possui potencial para ser utilizado por muitos anos na geração de energia elétrica. Contudo, a produção de energia a partir do carvão mineral gera impactos negativos no meio ambiente, desde a extração até a liberação de gases poluentes do processo de combustão (DU; MAO, 2015).

2.4 COMBUSTÃO E OXICOMBUSTÃO

Dentre os GEE, o vapor d'água, seguido pelo CO_2 , são os principais gases que contribuem para o efeito estufa, e na sequência vêm os gases metano (CH_4), óxido nitroso (NO), ozônio (O_3) e vários outros gases presentes na atmosfera em pequenas quantidades. As atividades antropogênicas, principalmente a queima de combustíveis fósseis e desmatamento de florestas, intensificaram o efeito estufa natural, causando o aquecimento global (IPCC, 2014; SATHRE, 2014).

No processo de combustão, o combustível reage com o oxidante, que na maior parte das aplicações industriais é o ar atmosférico, e libera grandes quantidade de energia através de uma reação exotérmica. O ar atmosférico é constituído, em volume, por 78,08% de nitrogênio, 20,95% de oxigênio, 0,93% de argônio, 0,03% de dióxido de carbono e 0,01% de outros gases (neônio, hélio, metano, etc.) (CARVALHO JUNIOR; MACQUAY, 2007). Porém, apenas o O_2 é elemento ativo no processo de combustão para a produção de calor. O N_2 não participa ativamente no processo de combustão, sendo o elemento responsável pela formação dos NO_x (DE LAS OBRAS-LOSCERTALES et al., 2015).

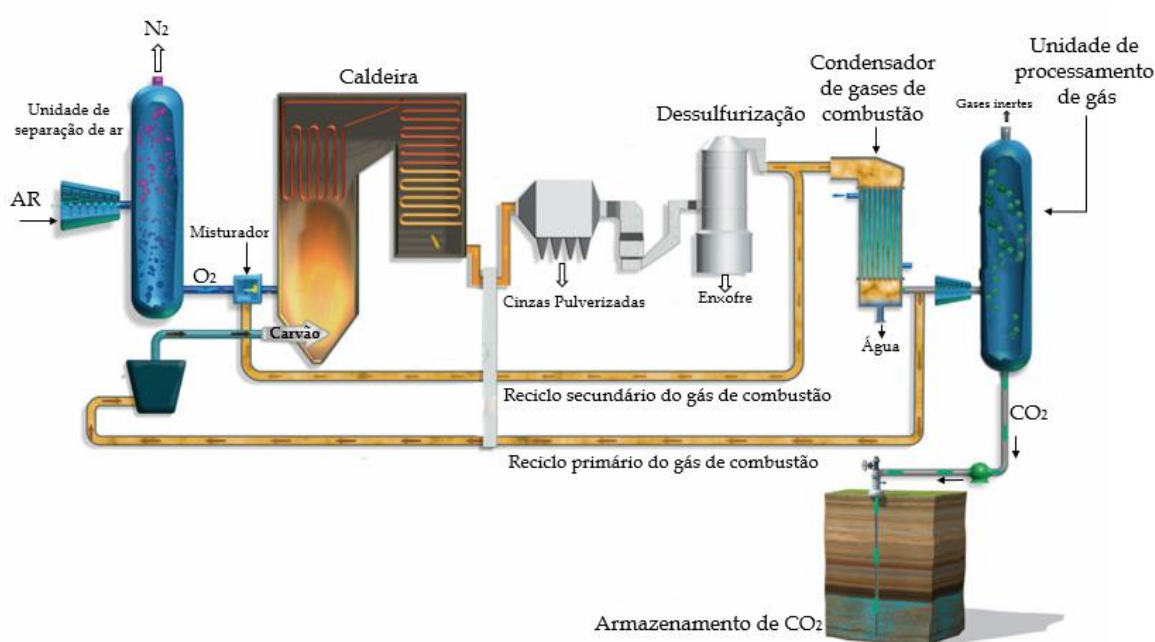
Desde o início da década de 1990 a redução das emissões de CO_2 tem sido uma prioridade em indústrias de geração de energia (SCHEFFKNECHT et al., 2011). Neste cenário, novas tecnologias vêm sendo desenvolvidas para aplicação nestas indústrias de forma a reduzir às emissões de CO_2 no meio ambiente, sendo denominadas por Tecnologias de Captura e Armazenamento de Carbono (CCS – *Carbon Capture and Storage*). Dentre as tecnologias CCS, a oxidação vem ganhando destaque e se desenvolvendo rapidamente (SCHEFFKNECHT et al., 2011).

No processo de oxidação, o combustível é queimado na presença de oxigênio puro ou uma mistura de oxigênio e CO_2 capturado e reintroduzido no processo de combustão (HEIL et al., 2011). O conceito de oxidação surgiu por volta de 1980 com o objetivo de produzir um gás com alta concentração de CO_2 para ser utilizado na recuperação de petróleo (CHEN; YONG; GHONIEM, 2012; WALL et al., 2009). No início da década de 1990, devido à crescente preocupação com as emissões de GEE, o conceito de oxidação foi aplicado em processo de combustão do carvão mineral com o objetivo de capturar e reintroduzir no ciclo o CO_2 proveniente do processo de queima (NUNES, 2012; WALL et al., 2009).

A tecnologia da oxidação tem como objetivo tornar o processo de queima mais eficiente e reduzir os impactos gerados pela emissão de gases poluentes (HECHT et al., 2011). A tecnologia reduz os impactos ambientais pois permite a captura do CO_2 , sendo esta a principal diferença entre a combustão e oxidação (MACKRORY; TREE, 2012). A oxidação pode ser aplicada a qualquer tipo de combustível para a produção de calor, porém o foco principal das pesquisas é o carvão mineral devido à disponibilidade desse combustível (TOFTEGAARD et al., 2010). A concentração de CO_2 no gás de combustão do carvão mineral em ar (O_2/N_2) é apenas de 14-16%, o que torna o processo de sequestro de

CO₂ caro e desvantajoso. No entanto, na oxidação, com a recirculação dos gases de combustão, a concentração de CO₂ no gás de combustão pode chegar a até 95% e este gás pode ser sequestrado e armazenado diretamente (NIU; HAN; LU, 2011a). Nas usinas termoeletricas, uma elevada concentração de CO₂ no gás de combustão altera as características de combustão do carvão mineral (GUO et al., 2015). O processo de oxidação é ilustrado na Figura 2.

Figura 2 - Esquematização do princípio fundamental do processo de oxidação.



Fonte: Adaptado de Ruscio (2013).

O gás proveniente do processo de combustão é constituído principalmente de CO₂ e vapor de água. A água é facilmente separada do CO₂ e o fluxo de CO₂ é capturado, comprimido e transportado para armazenamento geológico adequado (BLACK et al., 2013). A composição do gás de combustão no processo de oxidação é diferente do processo de combustão na presença de ar. A presença de CO₂ no processo de oxidação altera os processos de transferência de calor, propriedades como o ponto de ignição e características das cinzas (IRFAN et al., 2012; LÓPEZ et al., 2014a).

Para a avaliação do comportamento de combustão e oxidação de combustíveis sólidos, uma das técnicas mais utilizadas na literatura é a análise termogravimétrica (TGA). A TGA ou termogravimetria (TG) é uma técnica na qual a variação da massa de uma substância é medida em função da temperatura ou do tempo em ambiente com temperatura e atmosfera

controlada. Através da TGA é possível estudar e comparar o comportamento térmico entre diferentes amostras e atmosferas e determinar de maneira eficiente parâmetros térmicos, tais como temperatura de ignição, temperatura de queima, reatividade térmica (SLOPIECKA; BARTOCCI; FANTOZZI, 2012; XIE; MA, 2013).

Alguns trabalhos na literatura tratam da aplicação da TGA para avaliar o comportamento de combustão e oxidação de biomassas. Da Silva et al. (2015) realizou um estudo sobre a caracterização térmica de diferentes biomassas em atmosfera de pirólise, combustão e oxidação. TGA foi utilizada para a avaliação do comportamento térmico das amostras. Para o estudo da oxidação utilizou-se a proporção em volume de 80% de CO_2 e 20% de O_2 . Amostras de 6 mg de biomassa foram aquecidas até a temperatura de 1000 °C com razão de aquecimento de 30 °C/min. Os resultados demonstram que a atmosfera afeta os parâmetros de combustão e a cinética da reação, este efeito depende das características da biomassa, podendo ser favorável ou não. Cruz e Crnkovic (2016) investigaram o comportamento cinético da combustão (N_2/O_2) e oxidação (CO_2/O_2) do bagaço de cana-de-açúcar e outras biomassas. O modelo *free kinetics* foi utilizado para determinar a energia de ativação dos materiais nas diferentes atmosferas. Os resultados dos experimentos demonstram que a variação da atmosfera pode reduzir ou aumentar a energia de ativação das biomassas. Para os autores, mesmo sendo diferentes as propriedades do N_2 e CO_2 , a variação na energia de ativação está relacionada ao tipo de biomassa e não com a atmosfera de combustão.

2.5 CO-COMBUSTÃO DE CARVÃO E BIOMASSA

A combustão direta é o modo mais utilizado para a transformação do carvão mineral e da biomassa em energia. Assim como os combustíveis fósseis, a combustão da biomassa também libera GEE na atmosfera como CO_2 , NO_x , SO_x , hidrocarbonetos aromáticos e compostos orgânicos voláteis (MORÓN; RYBAK, 2015; SAHU; CHAKRABORTY; SARKAR, 2014). Contudo, o CO_2 liberado na combustão da biomassa possui um ciclo sustentável, uma vez que grande parte é absorvido durante o crescimento da biomassa (MASNADI et al., 2014). Os demais poluentes são produzidos em quantidade líquida menor que os combustíveis fósseis (LIM et al., 2015).

A combustão do carvão mineral e da biomassa possuem comportamentos térmicos bastante diferenciados, dificultando a substituição de combustíveis fósseis por renováveis em sistemas de conversão de energia já instaladas. Entretanto, a utilização de misturas de carvão-biomassa surge como uma alternativa prática para reduzir as emissões de CO₂ provenientes de combustíveis fósseis utilizando os sistemas convencionais de geração de energia. Quando aplicada a co-combustão de carvão e biomassa, ocorre uma redução em média de 18% das emissões de CO₂ ao se adicionar 20% de biomassa na mistura, podendo este valor variar com o tipo de carvão utilizado no processo (ANDRIĆ et al., 2015).

A biomassa contém de 70-85% de voláteis em sua composição, enquanto que o carvão mineral possui menos de 40%. Quanto maior a quantidade de voláteis no material menor é sua temperatura de ignição, desta forma, a presença da biomassa reduz a energia necessária para ativar a reação de combustão do carvão (FARROW, 2013).

A co-combustão é uma das técnicas mais vantajosas para utilização da biomassa e redução do uso de combustíveis fósseis. Entre as principais vantagens pode-se destacar o baixo custo e a redução das emissões de CO₂, SO_x e NO_x pela combustão e redução das emissões de CH₄, NH₃, H₂S e outros gases resultantes da decomposição anaeróbia da biomassa. Além disso, a co-combustão da mistura de carvão e biomassa oferece também como vantagem o aumento a participação de fontes renováveis na geração de energia (SAHU; CHAKRABORTY; SARKAR, 2014; TABET; GÖKALP, 2015).

Quanto maior a proporção de biomassa, menor a emissão de GEE. Contudo, a co-combustão de misturas de carvão-biomassa apresenta os melhores resultados para um máximo de 20% em massa de biomassa. Estima-se que a utilização de 10% de biomassa na co-combustão com o carvão mineral poderá reduzir de 45 a 450 milhões de toneladas as emissões de CO₂ até 2035 (SAHU; CHAKRABORTY; SARKAR, 2014).

O conhecimento das características térmicas e cinéticas de combustão da biomassa em misturas com carvão é fundamental para a modelagem de projetos de forno de combustão em escala industrial (GIL et al., 2010). Diferentes métodos e biomassas foram utilizados em pesquisas recentes para avaliação do comportamento térmico de misturas de carvão-biomassa em atmosfera de combustão. A literatura indica que o uso da mistura de carvão e biomassa reduz as emissões de GEE e reduz a energia de ativação necessária para iniciar a reação de

combustão. Entretanto, os resultados e conclusões sobre o sinergismo das reações não são conclusivos, devidos às diferentes composições das biomassas e carvão utilizados.

Gil et al. (2010) apresentam um estudo sobre o comportamento térmico e cinético de misturas de carvão mineral e biomassa em atmosfera de combustão utilizando um método termogravimétrico não-isotérmico. Os resultados indicaram a ausência de efeito sinérgico durante o processo de combustão. Porém, a presença de 5 a 20% de biomassa reduziu a energia de ativação, facilitando o processo de combustão e volatilização do carvão.

Idris; Rahman; Ismail (2012) desenvolveram um estudo sobre as características de combustão da mistura de carvão sub-betuminoso e biomassa através da TGA. A biomassa foi adicionada ao carvão nas proporções de 20, 40, 50, 60 e 80% e cerca de 20 mg das misturas foram aquecidas até a temperatura de 1100 °C com razões de aquecimento de nas faixas de 10, 20, 40 e 60 °C/min. Os autores concluem que não há sinergismo entre a mistura. Durante a co-combustão o rendimento das cinzas foi linear com a proporção de biomassa na mistura. A cinética foi avaliada para a proporção de 50% de biomassa e os autores concluíram que a presença de biomassa melhora a reatividade termoquímica e reduz o consumo do carvão.

Hoffmann; Szklo; Schaeffer (2012) estimaram o potencial de co-combustão do carvão brasileiro com biomassa em centrais térmicas. Os limites técnicos da adição da biomassa em uma caldeira de leito fluidizado operando com o carvão foi avaliado juntamente com a disponibilidade de biomassa na região estudada. Os resultados indicaram que o fator técnico principal para caldeiras operarem com misturas de carvão-biomassa é o volume de gases de escape, que variam de acordo com a porcentagem de biomassa na mistura. Com relação à disponibilidade de biomassa, os resultados indicaram que para ser viável a utilização na co-combustão com o carvão, a biomassa deve estar disponível em um raio de 120 km da usina.

Zhou et al. (2015) realizaram um estudo sobre as características térmicas da co-combustão de biomassa e carvão mineral usando a TGA. As biomassas utilizadas foram caule de soja e serragem. As biomassas foram secas, trituradas e adicionadas ao carvão nas proporções 10, 20, 30 e 50 %. Cerca de 20 mg das misturas foram dispersas uniformemente em um cadinho e aquecidas até a temperatura de 1000 °C. Os autores observaram que para as biomassas utilizadas os melhores resultados em termos de redução da temperatura de ignição e melhoria da reatividade térmica foram obtidos na proporção de 20-30% de biomassa na mistura.

Buratti et al. (2015), através de TGA, estudaram o comportamento térmico da co-combustão de carvão sub-betuminoso e resíduo da produção de etanol. As amostras foram moídas e peneiradas para obter uma granulometria menor que 500 μm . As misturas foram preparadas nas proporções 5%, 10%, 15%, e 20% de resíduo. As características de combustão do carvão e suas misturas foram avaliadas com razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 1000 $^{\circ}\text{C}$. Os resultados indicaram que com uma proporção de 20% de resíduo, o índice de combustão obteve o melhor desempenho, e a energia de ativação da reação, para a mesma proporção, foi menor.

Os trabalhos acima descritos relatam estudos realizados com misturas de carvão-biomassa em atmosfera de combustão. Estudos sobre a misturas de carvão-biomassa em atmosfera de oxidação demonstram os efeitos da presença do CO_2 no processo de queima, como demonstra a revisão a seguir.

Arias et al. (2008) apresentam um estudo sobre o efeito da presença de biomassa na ignição do carvão em atmosfera de oxidação. Durante o processo de oxidação a composição do gás afeta as características de queima. Com base nos resultados obtidos através do experimento realizado em um reator de fluxo arrastado (EFR) os autores concluíram que uma concentração de CO_2 maior que 70% afeta negativamente o processo de queima, sendo que a temperatura de ignição atinge seu ponto ótimo quando a concentração de O_2 é maior que 30%.

Haykiri-acma et al. (2010) apresentam um estudo sobre as características de combustão e reatividade térmica de misturas de biomassa e carvão em atmosfera de oxidação. As biomassas utilizadas foram a casca de semente de girassol e casca de avelã. Utilizaram-se partículas de biomassa e carvão de 250 μm para preparar amostras com 5, 10 e 20% em massa de biomassa na mistura. A TGA foi realizada com cerca de 10 mg de amostra desde a temperatura ambiente até 900 $^{\circ}\text{C}$ com razão de aquecimento de 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Os autores concluíram que em atmosfera de oxidação a reação exotérmica do carvão pode ser controlada com a presença da biomassa até a proporção de 20%, sendo a oxidação um método alternativo para a captura de CO_2 .

Niu; Han e Lu (2011) investigaram as características da oxidação do carvão betuminoso através de TGA. Os resultados demonstraram que as características de combustão do carvão são semelhantes em atmosfera O_2/N_2 e O_2/CO_2 para uma concentração de 20% de

O₂. Com o aumento da concentração de O₂ para 40 %, as propriedades de combustão do carvão são melhoradas. Porém, os autores concluíram que esta melhora nos parâmetros de combustão não compensa economicamente.

Irfan et al. (2012) avaliaram a cinética de reação de misturas de carvão e diferentes biomassas através de TGA em atmosferas de combustão e oxidação. Os experimentos foram realizados com 10 mg de amostra com partícula de 100-300 µm de diâmetro. Os ensaios foram realizados considerando uma razão de aquecimento de 10 °C/min deste a temperatura ambiente até 1000 °C. Os resultados demonstraram que a mistura (carvão e biomassa) melhora as propriedades de ignição do carvão tanto em atmosfera de combustão convencional quanto em oxidação, sendo que em atmosfera de oxidação a reatividade e os parâmetros da combustão foram melhorados.

Riaza et al. (2013) estudaram o comportamento da ignição e as emissões de NO_x na co-combustão de carvão e biomassa em atmosfera de oxidação. A biomassa e o carvão foram moídos e peneirados para obter partículas de 75-150 µm. Os experimentos foram realizados em um reator de fluxo arrastado (EFR) considerando três proporções de CO₂ (79%; 70% e 65%). Os resultados indicaram que a presença da biomassa reduz a temperatura de ignição do carvão mineral, porém, quando a concentração de O₂ é de 30% na mistura de O₂ e CO₂, as propriedades de ignição são semelhantes a combustão com ar. As emissões de NO foram menores na proporção 21% O₂/79% CO₂, sendo que o aumento da concentração de O₂ aumenta proporcionalmente a emissão de NO.

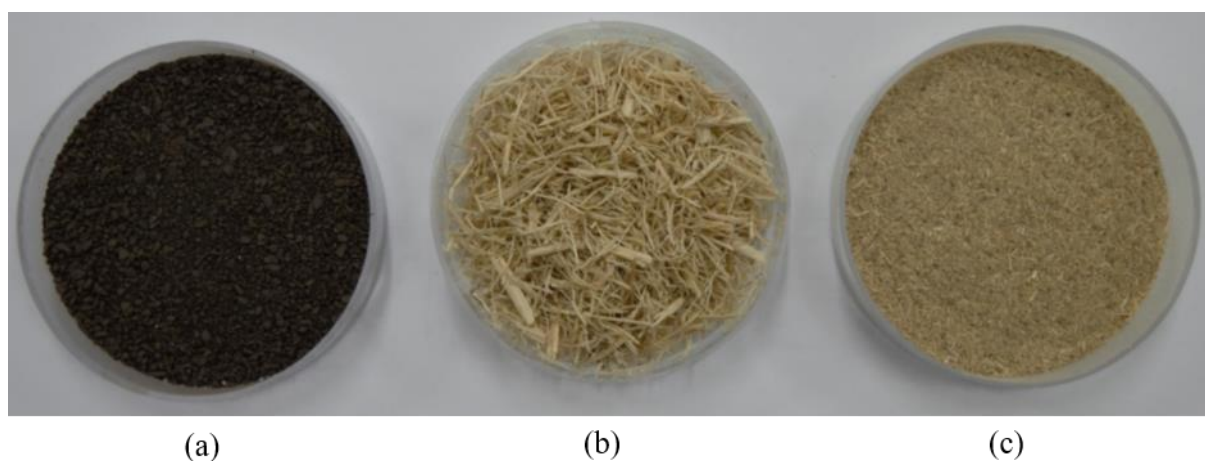
López et al. (2014a) estudaram por meio da TGA o comportamento térmico de misturas de quatro biomassas em atmosfera de oxidação. Para a análise do efeito da mistura os autores consideram a proporção 50% em peso de cada biomassa. Os experimentos foram realizados utilizando cerca de 10 mg da mistura em atmosfera de 21% O₂ e 79% CO₂. Os resultados demonstraram que a atmosfera de oxidação pode reduzir ou aumentar a energia de ativação da reação, dependendo da composição físico-química da biomassa. Contudo, mesmo com o aumento da energia de ativação na atmosfera de oxidação para algumas biomassas, o benefício de reduzir as emissões de CO₂ na atmosfera compensa a perda de eficiência.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATÉRIAS PRIMAS

A Figura 3 apresenta as amostras das matérias primas utilizadas nesta pesquisa. Serão avaliados três combustíveis: um combustível fóssil, o carvão mineral (C), e duas biomassas, o bagaço de cana-de-açúcar (BC) e bagaço de sorgo biomassa (BS).

Figura 3 - Amostras recebidas: (a) Carvão CE4500, (b) bagaço de cana-de-açúcar e (c) bagaço de sorgo biomassa



Fonte: Autoria própria

O carvão mineral utilizado é procedente de Criciúma-SC, fornecido pela Carbonífera Metropolitana S.A., classificado como betuminoso e com poder calorífico entre 4500 a 4800 kcal/kg (CE4500). O bagaço de cana-de-açúcar foi fornecido pela Usina Açucareira da Serra S.A., do Grupo Cosan, localizada na cidade de Ibaté-SP. O bagaço de sorgo biomassa foi fornecido pela EMBRAPA Milho e Sorgo, localizada na cidade de Sete Lagoas-MG.

3.2 PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

Para realizar as análises propostas neste trabalho, fez-se a preparação prévia das matérias primas. O carvão é fornecido seco e britado. As amostras de biomassa foram previamente secas em estufa por 12 horas na temperatura de 70 °C. Este procedimento tem como finalidade evitar a degradação e/ou oxidação do material, devido ao elevado teor de umidade.

Ambos os materiais foram fornecidos com uma ampla faixa granulométrica; com o objetivo de uniformizar a granulometria dos materiais, fez-se a moagem das amostras de biomassa e carvão, durante o tempo médio de 10 horas, em um moinho de jarro da marca Solab SL-35, com bolas de alumina de três diferentes tamanhos, como apresentado na Figura 4. O moinho foi disponibilizado pelo Laboratório de Cerâmicos do Departamento de Materiais da FEG/UNESP.

Figura 4 - Moinho de jarro Solab SL-35 e bolas de alumina, disponível no Laboratório de cerâmicos do Departamento de Materiais, FEG/UNESP.

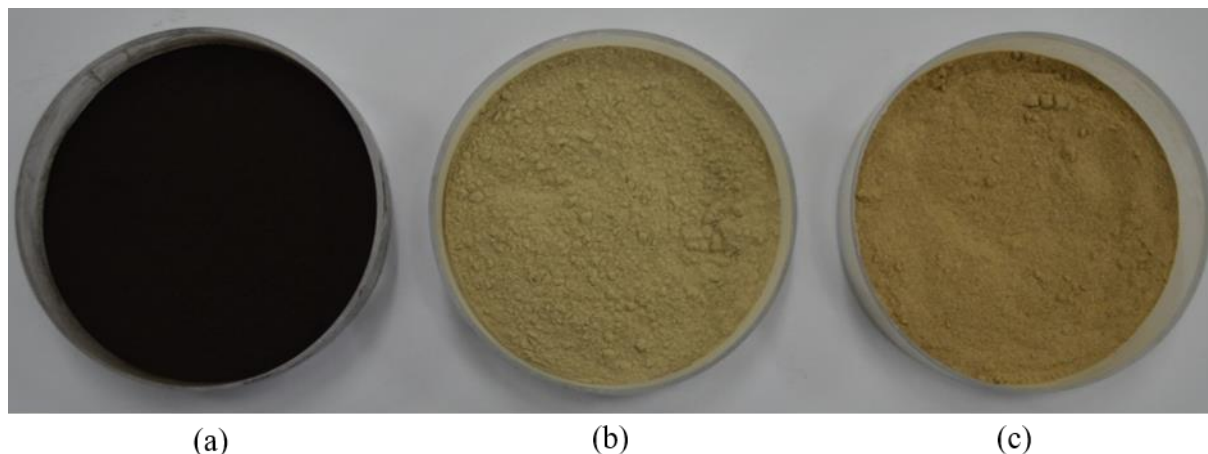


Fonte: Autoria própria.

Após a moagem foram utilizadas peneiras padrão ASTM para selecionar a granulometria média de 63 μm , obtida pela passagem pela peneira de 75 μm e retenção na peneira de 63 μm . Esta granulometria média foi escolhida com o objetivo de evitar a decrepitação do carvão, ou seja, micro explosões que ocorrem dentro das partículas de carvão (CRNKOVIC et al., 2004) e garantir a homogeneização da mistura. A preparação da amostra de carvão e biomassa para a análise seguiu o padrão ASTM D346 e E1757-01, respectivamente.

Na Figura 5 apresentam-se as imagens das amostras de carvão, bagaço de cana-de-açúcar e bagaço de sorgo biomassa, preparadas na granulometria média de 63 μm .

Figura 5 - Amostras preparadas na granulometria média de 63 μm : (a) Carvão CE4500, (b) bagaço de cana-de-açúcar e de (c) bagaço de sorgo biomassa.



Fonte: Autoria Própria.

3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Diferentes técnicas de análise foram utilizadas para a caracterização dos combustíveis. Na sequência são apresentadas cada uma delas.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): A estrutura e morfologia das amostras foram determinadas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV-EDS da Oxford Instruments, modelo Carl Zeiss EVO MA15 disponível no Laboratório de Microscopia e Microestruturas (LAIMat) do Departamento de Engenharia de Materiais (FEG/UNESP). As partículas de carvão, bagaço de cana-de-açúcar e bagaço de sorgo biomassa foram avaliados *in natura* com amplitude de 70, 1000 e 5000 vezes.

Análise elementar: A Análise Elementar é uma técnica utilizada para determinar as porcentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) de uma amostra. A análise foi realizada pela Central Analítica da Universidade de São Paulo/SP em um Analisador elementar - Perkin Elmer 2400 series ii.

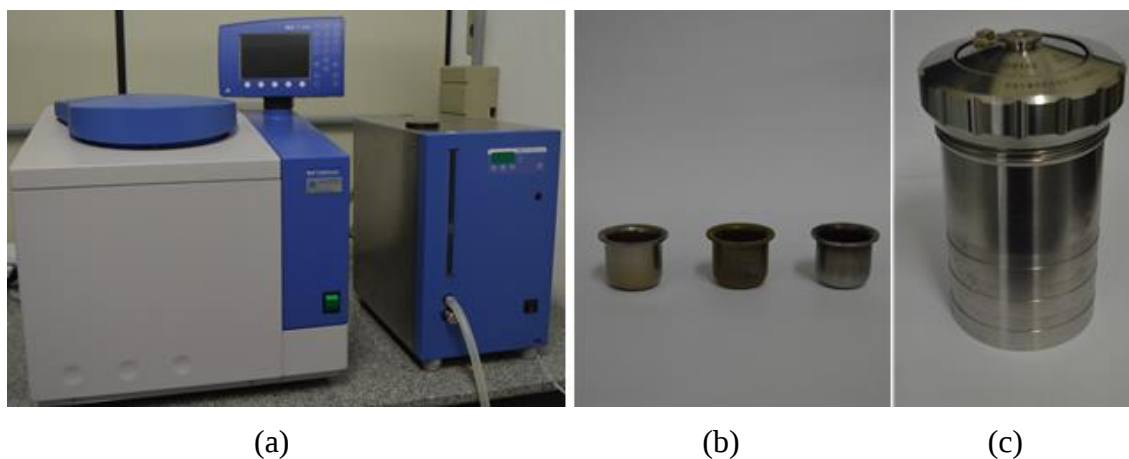
Fluorescência de raios X (FRX): Os teores de alumínio (Al), silício (Si), fósforo (P), cloro (Cl), potássio (K), cálcio (Ca), titânio (Ti) e ferro (Fe) das amostras de biomassa foram determinados por FRX realizada pela Central Analítica (CAQI) do Instituto de Química da

USP/EESC em um espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (ED-XRF). A fonte de Raios-X é composta por um ânodo de Rh (Ródio) e utilizou-se um fluxo de He (gasoso) entre o suporte da amostra e o detector a fim de se melhorar a sensibilidade na detecção dos elementos químicos. O tempo total gasto na realização da análise de uma amostra foi de 840 s (14 min).

Análise imediata: Para a análise imediata seguiu-se a metodologia proposta por Karatepe e Kuçukbayrak (1993), na qual os autores determinam os teores de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas através da TGA. O teor de umidade foi determinado em atmosfera de N_2 , numa vazão de 100 mL min^{-1} , com razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ até $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Em $110 \text{ }^\circ\text{C}$ foi mantida uma isoterma por 30 min. Ainda em atmosfera de N_2 aumentou-se a razão de aquecimento para $40 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e elevou-se a temperatura até $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Atingida esta temperatura manteve-se uma isoterma por 7 min, para quantificar o conteúdo de material volátil. Após a isoterma abaixou-se a temperatura para $750 \text{ }^\circ\text{C}$, com razão de resfriamento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, quando a temperatura foi atingida modificou-se a atmosfera substituindo o N_2 por ar sintético ($20\% \text{ O}_2$ e $80\% \text{ N}_2$) e manteve-se uma isoterma por 30 min, onde o carbono fixo foi oxidado e as cinzas geradas.

Poder calorífico: O poder calorífico superior (PCS) das amostras foi determinado experimentalmente em triplicata através de uma bomba calorimétrica modelo IKA C2000 (Figura 6) disponível no Laboratório de Combustíveis e Captura de Carbono (LC3) do Departamento de Energia (FEG/UNESP).

Figura 6 – Análise de poder: (a) Bomba calorimétrica IKA C2000; (b) Cadinho de inox e (c) vaso pressurizado de inox da bomba calorimétrica.



Fonte: Autoria Própria.

Para a determinação do poder calorífico utilizaram-se 5 mg de amostra disposta em um cadinho de aço inox (Figura 6b) alocado em um vaso pressurizado (Figura 6c). Para a combustão completa do material o equipamento injeta uma fração de oxigênio puro entre 30 e 35 bar (3000 e 3500 kPa) no vaso pressurizado.

Porosimetria por Adsorção de Nitrogênio: Os testes de porosimetria foram realizados no analisador ASAP 2020 (*Area Surface and Analysis Porosity*) da Micrometrics (Figura 7), disponibilizado pelo Laboratório de Engenharia Térmica e Fluidos da (LETef-USP/EESC).

Figura 7 – Porosímetro de Adsorção de N₂ (ASAP 2020), disponível no LETef-USP/EESC.



Fonte: Grupo de Pesquisa do LC₃.

Para facilitar a etapa de degaseificação ou “DEGAS” (eliminação de gás da amostra por aquecimento e vácuo), as amostras foram previamente secas em estufa na temperatura de 100 ± 10 °C por um período de 12 h. Na etapa de DEGAS a amostra foi aquecida a uma taxa de 10 °C min^{-1} até 50 °C. A evacuação foi executada de forma restrita a uma taxa de 10 mmHg s^{-1} desde a pressão local até 1 mmHg quando muda-se para vácuo não restrito na mesma taxa até atingir 10 mmHg, ficando nestas condições por 30 min. Após este período inicia-se um aquecimento com taxa de 10 °C min^{-1} até 70 °C, permanecendo nesta condição por até 12 h. Na etapa de análise inicia-se a evacuação da amostra a uma taxa de 5 mmHg s^{-1} desde a pressão local até 5 mmHg e, na sequência, muda-se para vácuo não restrito na mesma taxa até 10 mmHg, ficando nestas condições por 6 min. Aplicou-se então, uma programação de 60 pontos de pressão relativa de (P/P_0) sendo 22 pontos na adsorção e 38 pontos na dessorção. Observa-se que P é pressão de trabalho e P_0 a pressão de vapor do N₂ na temperatura utilizada.

3.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

Para a caracterização térmica de um material é necessário utilizar técnicas de análise térmica. Segundo a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC), a análise térmica é o estudo da relação entre a propriedade da amostra e a temperatura em um ambiente controlado (LEVER et al., 2014).

As técnicas de análise térmica utilizadas neste trabalho são: Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA). A termogravimetria é uma técnica utilizada para determinar a variação de massa de uma amostra em função da temperatura. A variação da massa em função da temperatura gera uma curva, denominada curva TG, que fornece informações sobre a estabilidade térmica e composição da amostra (IONASHIRO; GIGANTE; CAIRES, 2012).

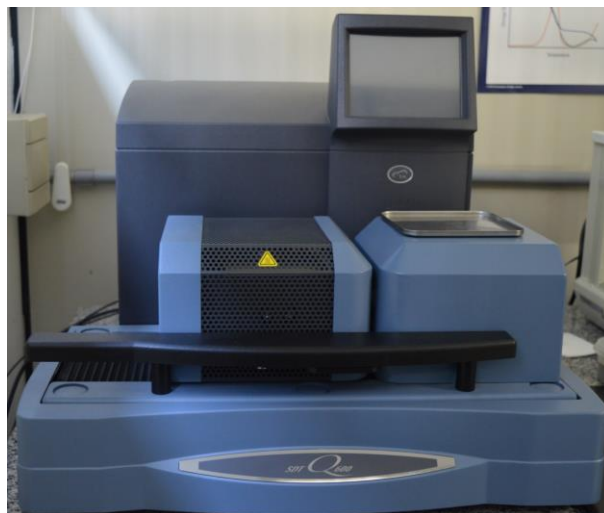
Na termogravimetria derivada, a curva obtida corresponde à primeira derivada da curva TG. Através das curvas DTG é possível observar os picos de perda de massa em função da temperatura. Estes picos apresentam área proporcional à alteração de massa na amostra, permitindo observar a intensidade do evento de perda de massa (IONASHIRO; GIGANTE; CAIRES, 2012).

Na análise térmica diferencial é medido o diferencial de temperatura entre uma amostra e um material de referência em função da temperatura ou do tempo. Através da curva DTA é possível observar o efeito do calor associado a alterações na amostra e determinar se a alteração resulta em um processo endotérmico ou exotérmico (IONASHIRO; GIGANTE; CAIRES, 2012).

Através destas técnicas serão determinados parâmetros de combustão como Temperatura de ignição (T_i) e Temperatura de *burnout* (T_b), que são, respectivamente, as temperaturas de início e fim do evento de perda de massa, medidas através das curvas TG. A temperatura máxima de perda de massa (T_{max}), que é a temperatura na qual se registra a máxima perda de massa de uma amostra, sendo registrada na curva DTG. O ponto máximo de perda de massa (DTG_{max}) e a média de perda de massa (DTG_{medio}) em função da temperatura, ambos determinados em ($\% \text{ min}^{-1}$), são obtidos através da curva DTG.

Para a caracterização térmica foi utilizado um sistema simultâneo da TA Instruments - SDT TGA-DSC Q600 (Figura 8) disponível no Laboratório de Combustíveis e Captura de Carbono (LC₃) do Departamento de Energia.

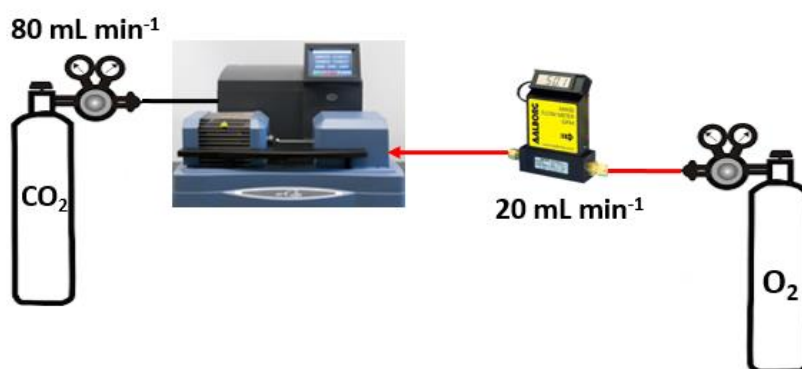
Figura 8 - Sistema simultâneo de análise térmica disponível no LC₃, FEG/UNESP.



Fonte: Autoria Própria.

A Figura 9 ilustra a configuração do sistema para os testes em atmosfera de oxidação.

Figura 9 - Configuração do sistema para atmosfera de oxidação



Fonte: Autoria Própria.

Utilizou-se um cadinho de alumina por suportar altas temperaturas. Os testes foram realizados em atmosfera de combustão convencional usando ar sintético (20% de O₂ e 80% de N₂) e em uma atmosfera específica de oxidação (20% de O₂ e 80% de CO₂), ambas com

uma vazão volumétrica de 100 mL min⁻¹. Para os testes em atmosfera de oxidação utilizou-se um controlador de vazão de gás AALBORG[®] acoplado ao sistema simultâneo da TA para controlar a vazão de O₂ em 20 mL min⁻¹.

Todos os experimentos foram realizados em duplicata utilizando (5±0,5) mg de amostra e proporções 10%, 25%, 50%, e 75% de biomassa na mistura. A programação do equipamento foi ajustada com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ da temperatura ambiente até 700 °C.

3.4.1 Sinergismo

O sinergismo é um termo utilizado para descrever a interação entre materiais distintos em uma mistura. Para a avaliação do sinergismo utilizou-se o modelo proposto por Gil et al. (2010). A diferença entre os perfis DTG teórico e DTG experimental indica uma interação entre os materiais. As curvas DTG teórica das misturas foram calculadas como a soma das curvas DTG de cada componente individual, dado pela equação (1), na qual $(dm/dt)_{\text{carvão}}$ e $(dm/dt)_{\text{biomassa}}$ são as taxas de perda de massa de cada um dos componentes e x_1 , x_2 são as proporções mássicas de carvão e biomassa na mistura, respectivamente.

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{Teórico}} = x_1 \cdot \left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{carvão}} + x_2 \cdot \left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{biomassa}} \quad (1)$$

Com a finalidade de quantificar o grau de sinergismo (equação 2) foi determinado o erro relativo Δm_{erro} de acordo com o proposto por Oyedun et al. (2014), sendo m_{mistura} a perda de massa da mistura, m_i a perda de massa do componente puro e x_i a fração mássica de cada componente na mistura. Quanto maior o valor do erro relativo, maior é a interação entre os componentes da mistura.

$$\Delta m_{\text{erro}} = \left[m_{\text{mistura}} - \left(\frac{x_1 \cdot m_1 + x_2 \cdot m_2}{m_{\text{mistura}}} \right) \right] \cdot 100 \quad (2)$$

3.4.2 Índice de combustão

O índice de combustão (S) é um parâmetro utilizado para avaliar o desempenho da combustão. Quanto maior seu valor melhor é a reatividade do combustível ou da mistura (BURATTI et al., 2015; LÓPEZ et al., 2014a; MOON et al., 2013; VAMVUKA; SFAKIOTAKIS, 2011). O índice de combustão é calculado conforme a equação (3).

$$S = \frac{DTG_{\max} \cdot DTG_{\text{médio}}}{T_i^2 \cdot T_b} \quad (3)$$

sendo $DTG_{\max}$ e $DTG_{\text{médio}}$ as taxas de perda de massa máxima e média, T_i e T_b as temperaturas de ignição e *burnout* em Kelvin (K).

Para as biomassas, as temperaturas de ignição e *burnout* foram determinadas por TGA, através do método de interseção apresentado por Lu; Chen (2015). O trabalho de Lu; Chen (2015) avalia os métodos de interseção, desvio e conversão para determinar a temperatura de ignição de duas biomassas. Os autores concluem que o método de interseção é o mais adequado para determinar a temperatura de ignição de biomassas.

No caso do carvão, o método mais aplicado é o método proposto por Tognotti et al. (1985). Determinou-se a temperatura de ignição considerando-se a sobreposição das curvas TG obtidas em atmosferas de ar sintético (combustão) e nitrogênio (pirólise). Assumiu-se como temperatura de ignição a temperatura na qual as curvas de combustão e pirólise divergem.

Para determinar a temperatura de ignição das misturas utilizou-se o método de interseção apresentado por Lu; Chen (2015), pois na mistura carvão-biomassa, a biomassa entra em ignição primeiro que o carvão.

3.4.3 Energia de Ativação

A energia de ativação (E_a) é um parâmetro cinético que pode ser utilizado para prever o comportamento térmico de um material e representa o valor mínimo de energia necessária para que uma reação se inicie, desta forma, quanto menor o valor de energia de ativação, menor é o consumo de energia para iniciar a reação e melhor é o processo. Métodos cinéticos

não-isotérmicos foram utilizados para estudar a cinética de decomposição térmica de diferentes materiais, tais como xisto betuminoso (MOINE et al., 2016), carvão mineral (ÁVILA et al., 2017), bagaço de cana-de-açúcar (RAMAJO-ESCALERA et al., 2006) e outras biomassas lignocelulósicas (CHEN et al., 2015).

O modelo utilizado para determinar a energia de ativação como uma função do grau de conversão de uma reação química foi o *Model Free Kinetics* (VYAZOVKIN; WIGHT, 1997, 1999). O *Model Free Kinetics* é baseado em técnicas isoconversional para calcular a energia de ativação (E_a) em função do grau de conversão (α) da reação química (VYAZOVKIN; WIGHT, 1997, 1999). A análise cinética baseada em método isoconversional permite determinar a energia de ativação para diferentes graus de conversão, sem a pré-fixação de um modelo de reação (VYAZOVKIN, 2006).

A cinética de reações heterogêneas de materiais sólidos é descrita em uma única etapa. A equação geral da análise cinética é descrita na equação (4). Esta equação permite calcular a energia de ativação (E_a) para uma conversão (α) (VYAZOVKIN; WIGHT, 1997).

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = K(T) \cdot f(\alpha) \quad (4)$$

Sob condições não-isotérmicas, a temperatura varia de acordo com uma taxa de aquecimento constante ($\beta = dT / dt$) de acordo com a equação (5).

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{dt}{dT} \right) = \frac{1}{\beta} \cdot k(T) \cdot f(\alpha) \quad (5)$$

A constante de velocidade (k) é expressa de acordo com a equação de Arrhenius (equação 6). Na qual A é o fator pré-exponencial e R ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) a constante universal dos gases.

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

As equações (4), (5) e (6) podem ser generalizadas (equação 7).

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\beta} \left[A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right] \cdot f(\alpha) \quad (7)$$

Da equação (7) obtém-se a equação (8):

$$\frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (8)$$

A equação (9) representa a integração da equação (8) da temperatura inicial (T_0), onde a conversão α é zero, até uma dada temperatura T e conversão α .

$$\int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (9)$$

Desde que $E/2RT \gg 1$, a integral da temperatura poderá ser aproximada conforme a equação (10).

$$\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \approx \frac{R}{E} T^2 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (10)$$

Substituindo a equação (10) na equação (9) e rearranjando na forma logarítmica obtém-se a equação (11).

$$\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln \left[\frac{RA}{E_\alpha g(\alpha)} \right] - \frac{E_\alpha}{R_\alpha} \cdot \frac{1}{T_\alpha} \quad (11)$$

Este método permite isolar a função $g(\alpha)$ do coeficiente linear. Porém, em processos complexos, determinar esta função é difícil, pois se assumida de forma incorreta, pode conduzir a erros na determinação dos parâmetros cinéticos. Para aplicar o método *Model Free Kinetics* é necessário obter pelo menos três razões de aquecimento diferentes (β) e as curvas de conversão são avaliadas a partir da curva TG (VYAZOVKIN; WIGHT, 1999). Para o estudo cinético da decomposição térmica do carvão e biomassas foram realizados ensaios com três diferentes razões de aquecimento (10 °C, 15 °C e 20 °C min⁻¹).

Para cada valor de conversão α , plota-se $\ln(\beta/T_\alpha^2)$ versus $1/T_\alpha$ para obter uma reta cuja inclinação é $-E_\alpha/R$. O fator pré-exponencial (A) é obtido por meio de cálculos que dependem do intercepto da extrapolação da reta no eixo y, assim tanto E_α quanto A são obtidos em função da conversão (α)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS MATERIAIS

4.1.1 Análise imediata, elementar, FRX e poder calorífico superior

A determinação da análise imediata, elementar, FRX e poder calorífico são fundamentais para caracterizar um material como combustível. As curvas TG obtidas na análise imediata para as amostras de carvão mineral, bagaço de cana-de-açúcar e bagaço de sorgo biomassa são apresentadas no Apêndice A. Os teores de umidade, material volátil, carbono fixo e cinza, bem como os resultados de poder calorífico superior (PCS) e análise elementar, para as três amostras são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Análise imediata, elementar e poder calorífico superior (PCS) dos materiais.

Análise	Carvão (CE 4500) *	Bagaço de cana	Bagaço de sorgo
PCS (MJ kg ⁻¹)	18,81	17,33	17,72
<i>Análise Imediata</i>			
Umidade (%)	1,0	4,8	8,1
Material volátil (%)	24,6	78,5	75,4
Carbono Fixo (%)	36,9	9,8	14,2
Cinzas (%)	37,5	6,9	2,3
<i>Análise Elementar</i>			
C	54,96	43,53	44,12
H	3,59	5,62	5,85
N	1,07	0,43	0,93
O **	7,92	43,52	46,8
S	1,18	nd	nd
Cl	0,17	nd	nd

Notas: ** Obtido por diferença da análise imediata e elementar; nd – não determinado

Fonte: * Dados da análise elementar de Ávila et al. (2017); demais resultados são de autoria própria.

O valor do poder calorífico do material está diretamente relacionado ao conteúdo energético do combustível e refere-se ao calor liberado na reação de combustão (GARCÍA et al., 2014a). Os valores do PCS obtidos experimentalmente para os materiais podem ser relacionados aos resultados da análise imediata e elementar. Os conteúdos de carbono fixo e

material volátil influenciam diretamente nos resultados do PCS (AHMARUZZAMAN, 2008; PARIKH; CHANNIWALA; GHOSAL, 2005). A amostra de carvão mineral apresenta o maior valor de PCS ($18,81 \text{ MJ kg}^{-1}$), resultado que pode estar relacionado ao maior conteúdo de carbono fixo também encontrado na amostra de carvão mineral. O bagaço de cana-de-açúcar apresenta o menor conteúdo de carbono fixo e consequentemente o menor valor de PCS ($17,33 \text{ MJ kg}^{-1}$).

Ressalta-se que a técnica de determinação de análise imediata por TGA apresentada na metodologia descrita, foi desenvolvida para o carvão mineral. Contudo, para este trabalho, aplicou-se a mesma metodologia para determinar a análise imediata de ambas as biomassas e os valores determinados estão de acordo com os apresentados por outros autores da literatura (CARVALHO et al., 2015; CHANNIWALA; PARIKH, 2002; TORQUATO et al., 2016).

Para a conversão termoquímica da biomassa em energia através da combustão direta, é fundamental que os valores de umidade sejam baixos. A umidade característica da biomassa é um fator limitante na combustão pois reduz o valor de aquecimento do combustível (JENKINS et al., 1998). A principal diferença entre o carvão mineral e as biomassas é notada no teor de material volátil. Ambas as biomassas apresentam teor de material volátil superior ao do carvão. Quanto maior o teor de materiais voláteis maior é a reatividade do material (ZHOU et al., 2016b). O carbono fixo é a massa remanescente após a liberação do material volátil (GARCÍA et al., 2012). Quanto maior a razão entre o conteúdo de material volátil e carbono fixo, maior é o grau de reatividade do combustível (GARCÍA et al., 2014b). A proporção de material volátil/carbono fixo (MV/CF) do bagaço de cana é 8,01 e 5,3 para o bagaço de sorgo biomassa, enquanto que para o carvão a proporção MV/CF é igual a 0,7.

A cinza é o material inorgânico do combustível, resultante da combustão completa. A cinza é uma preocupação na combustão de biomassa, pois causa escória, aglomeração de leito, incrustação e corrosão no dispositivo de combustão, o que afeta o rendimento da combustão e danifica o equipamento de queima (WERKELIN et al., 2010). Quantidades elevadas de cinzas no material podem ocasionar a diminuição do rendimento da reação e gerar depósitos de incrustação na caldeira (GARCÍA et al., 2012). Para a compreensão do efeito da cinza durante a combustão é essencial determinar as concentrações de elementos inorgânicos, que são responsáveis pela formação das cinzas e de problemas como corrosão e incrustações no interior da caldeira (XING et al., 2016).

As concentrações dos elementos inorgânicos que constituem as biomassas foram determinadas por FRX e são apresentadas na Tabela 2. Os resultados mostram que o BS tem uma maior concentração de elementos inorgânicos que o BC, principalmente de Cl e K, esse resultado pode indicar que a combustão do BS tem uma maior tendência em gerar problemas como corrosão e incrustação.

Tabela 2 - Análise FRX do bagaço de cana-de-açúcar (BC) e bagaço de sorgo (BS)

Elementos (% m/m)	BC	BS
Al	0,569	-
Si	1,621	0,315
P	0,130	0,071
Cl	0,105	1,303
K	0,511	3,600
Ca	0,646	2,163
Ti	0,198	-
Fe	0,493	0,108

Fonte: Autoria própria

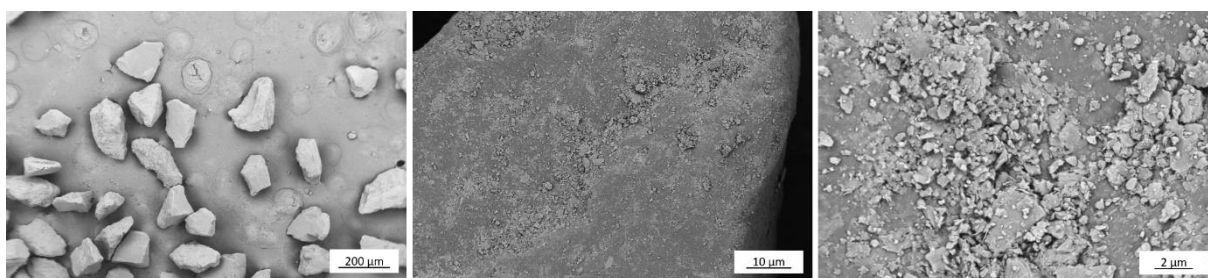
4.1.2 Análise estrutural e morfológica

As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do carvão são apresentadas na Figura 10. As imagens permitem observar que o carvão apresenta uma estrutura compacta com superfície heterogênea formada por pequenos cristais. De acordo com Manoj, Kunjomana e Chandrasekharan (2009), a presença de cristalitos na superfície do carvão indica a presença de minerais.

A Figura 11 apresenta as imagens obtidas por MEV para a amostra de bagaço de cana-de-açúcar. Na amplitude de 70 vezes é possível observar a presença de fibras alongadas e de estruturas medulares. As fibras possuem uma característica alongada e cilíndrica composta por vasos verticais. Farias (2012) descreve a estrutura morfológica do bagaço de cana-de-açúcar como esponjosa com elevada porosidade. Com amplitude de 5.000 vezes é possível observar a presença de poros na superfície da estrutura medular. As características descritas estão de acordo com o apresentado por Driemeier et al. (2011) e Pécora et al. (2014).

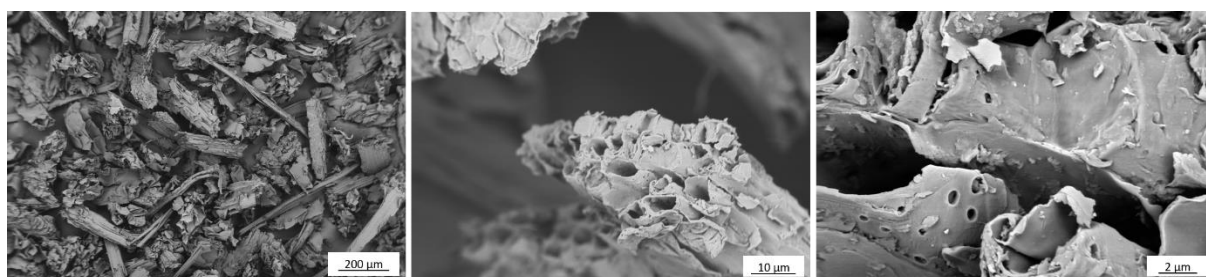
As imagens obtidas por MEV para a amostra de bagaço de sorgo biomassa são apresentadas na Figura 12. Assim como para a amostra de bagaço de cana-de-açúcar, também é possível observar na amplitude de 70 vezes a presença de fibras alongadas e estruturas medulares na amostra de bagaço de sorgo biomassa. Porém, diferentemente da amostra de bagaço de cana-de-açúcar, nota-se que o bagaço de sorgo biomassa é composto em sua maioria por fibras, sendo notada pequena quantidade de estrutura medular. As fibras possuem uma característica alongada e estruturalmente organizada.

Figura 10 - Microscopias por MEV da amostra de carvão, com amplitude de 70 (200 μm), 1.000 (10 μm) e 5.000 (2 μm) vezes.



Fonte: Autoria própria.

Figura 11 - Microscopias por MEV da amostra de bagaço de cana-de-açúcar, com amplitude de 70 (200 μm), 1.000 (10 μm) e 5.000 (2 μm) vezes.



Fonte: Autoria própria.

Figura 12 - Microscopias por MEV da amostra de bagaço de sorgo, com amplitude de 70 (200 μm), 1.000 (10 μm) e 5.000 (2 μm) vezes.



Fonte: Autoria própria.

4.1.3 Porosimetria

As amostras *in natura* das biomassas foram submetidas a ensaios de porosimetria por adsorção de N₂. Através dos experimentos foram determinados cinco parâmetros físicos: área superficial específica BET (S_{BET}), diâmetro de poros no processo de adsorção (DP_{Ads}), diâmetro de poros no processo de dessorção (DP_{Ds}), volume de poros no processo de adsorção do N₂ (VP_{Ads}) e volume de poros no processo de dessorção do N₂ (VP_{Ds}).

Os resultados dos parâmetros determinados no porosímetro são apresentados na Tabela 3. O bagaço de cana apresenta área superficial BET e diâmetro de poros maior que o bagaço de sorgo. Desta forma, a superfície de contato do bagaço de cana é maior que a do bagaço de sorgo.

Tabela 3 - Parâmetros obtidos no porosímetro por adsorção de N₂ para amostras as amostras de biomassa.

Parâmetros	Carvão	Bagaço de Cana	Bagaço de Sorgo
Massa (g)	0,984	0,97	0,98
S_{BET} (m ² /g)	2,54	2,12	1,08
VP_{Ads} (cm ³ /g) BJH	0,009	0,01349	0,00335
VP_{Ds} (cm ³ /g) BJH	0,009	0,01351	0,00333
DP_{Ads} (Å) BJH	158,6	274,17	153,67
DP_{Ds} (Å) BJH	104,9	202,15	122,77

Fonte: Autoria própria.

A Figura 13 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção das amostras de bagaço de cana-de-açúcar e bagaço de sorgo biomassa. Ambas as biomassas apresentam isotermas do tipo V com formação de histerese² do tipo H3³, comum em sólidos mesoporoso ou microporoso (GREGG; SING, 1997). Isotermas do tipo V indicam que a interação entre as moléculas do adsorbato (N₂) com o sólido (biomassa) é fraca (GREGG; SING, 1997; TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

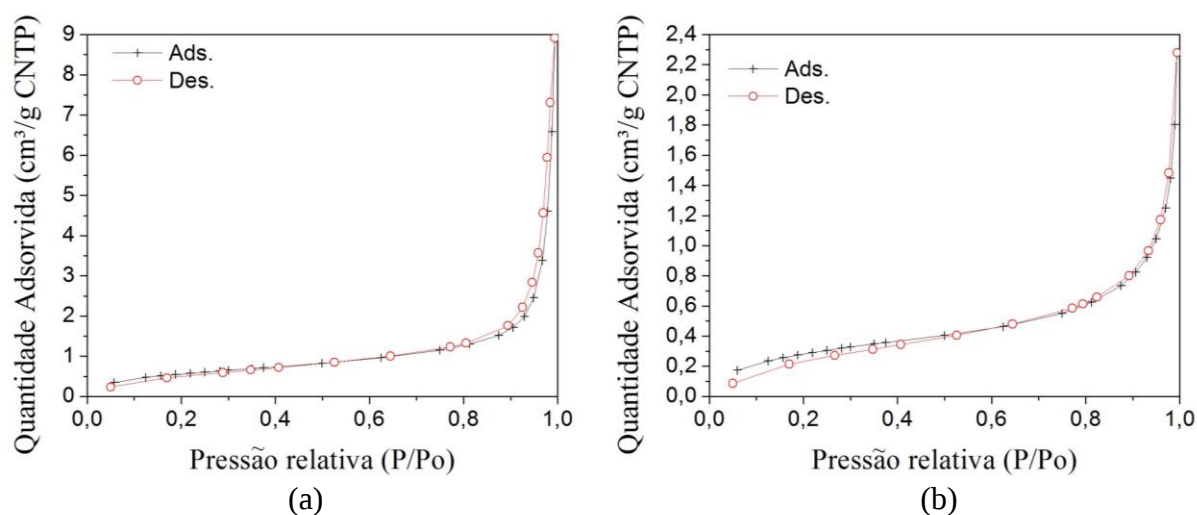
Observa-se que a curva de dessorção não coincide com a curva de adsorção no início da isoterma para ambas as biomassas, indicando uma maior quantidade de N₂ na dessorção. Essa característica indica um erro na curva de dessorção que pode ser observado quando a massa de amostra utilizada é pequena. As biomassas apresentam baixa massa específica e o porta-

² Quando a curva de adsorção não coincide com a de dessorção

³ Classificação IUPAC

amostra do equipamento possui um volume limitado, não sendo possível utilizar quantidade maior de amostra. Desta forma, considera-se representativo apenas os resultados referentes a adsorção.

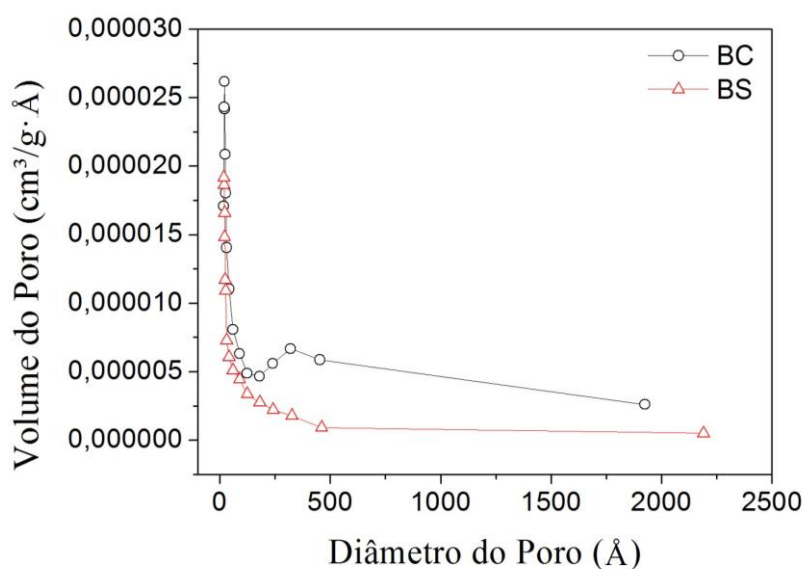
Figura 13 - Isoterma de adsorção e dessorção do (a) bagaço de cana-de-açúcar e (b) bagaço de sorgo biomassa.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 14 apresenta a distribuição do diâmetro de poros das amostras de bagaço de cana-de-açúcar e bagaço de sorgo biomassa.

Figura 14 - Distribuição do diâmetro de poros do bagaço de cana-de-açúcar (BC) e bagaço de sorgo biomassa (BS).



Fonte: Autoria própria.

Poros classificados como microporos apresentam diâmetro inferior a 20 Å. Mesoporos apresentam diâmetro de poros entre 20 e 500 Å e macroporos apresentam diâmetro superior a 500 Å (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001). Observa-se na Figura 14 que a maior distribuição de poros das biomassas estudadas encontra-se na faixa de 20 a 500 Å, ou seja, ambas as biomassas apresentam a maior distribuição de poros na faixa dos mesoporos.

4.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

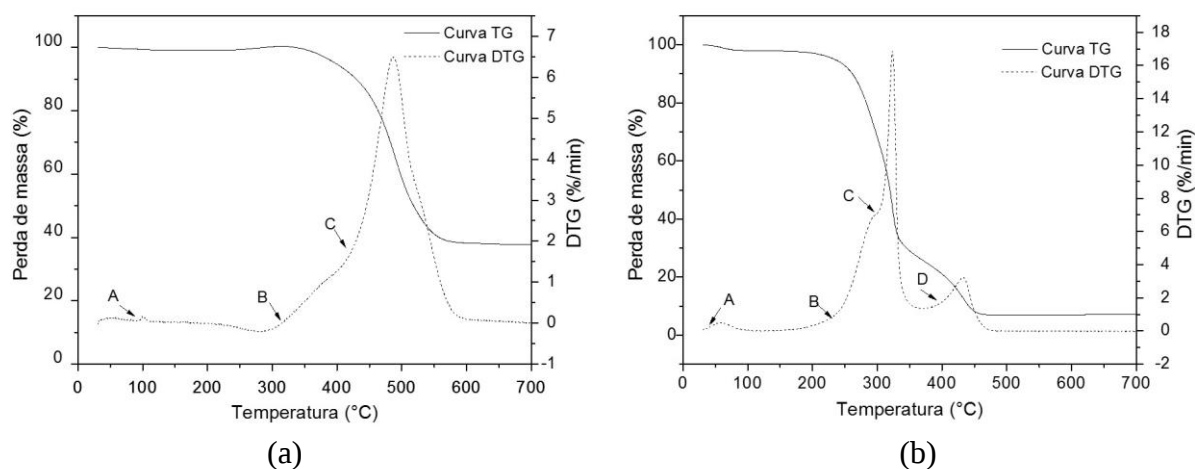
4.2.1 Características da decomposição térmica dos combustíveis

Para ilustrar os comportamentos térmicos do carvão e de materiais lignocelulósicos, apresentam-se na Figura 15 as curvas TG/DTG do carvão e do bagaço de cana-de-açúcar, sendo que o bagaço de sorgo biomassa possui comportamento similar ao bagaço da cana.

O comportamento da decomposição do carvão mineral é bem conhecido, sendo objeto de estudo em outros trabalhos (ÁVILA et al., 2017; DA SILVA FILHO; MILIOLI, 2008). A decomposição do carvão ocorre em três etapas, sendo que o primeiro evento (A) está associado à perda de umidade do material e ocorre em torno de 100 °C. O segundo evento (B) refere-se a combustão primária do material e perda do material volátil. O terceiro evento (C) refere-se à combustão do carbono fixo (CRELLING et al., 1992).

Para materiais lignocelulósicos, a literatura estabelece a que a decomposição ocorre em quatro etapas (MORTARI et al., 2010), como ilustra a Figura 15b. O primeiro evento (A) está associado à perda de umidade do material e ocorre em torno de 100 °C. O segundo evento (B) refere-se ao início da decomposição da hemicelulose e lignina. A hemicelulose é constituída de vários polissacarídeos ramificados que apresentam baixa estabilidade térmica. O terceiro evento (C), mais visível na curva DTG, refere-se à decomposição da celulose. A lignina se decompõe em uma ampla faixa de temperatura e no evento (D) verifica-se a decomposição da lignina remanescente que se decompõe em altas temperaturas (AIMAN; STUBINGTON, 1993; GUIMARÃES et al., 2009; OUENSANGA; PICARD, 1988). De acordo com Klass (1998), a celulose e hemicelulose de materiais lignocelulósicos são constituídos por produtos voláteis e a lignina é a responsável pela formação do *biochar*.

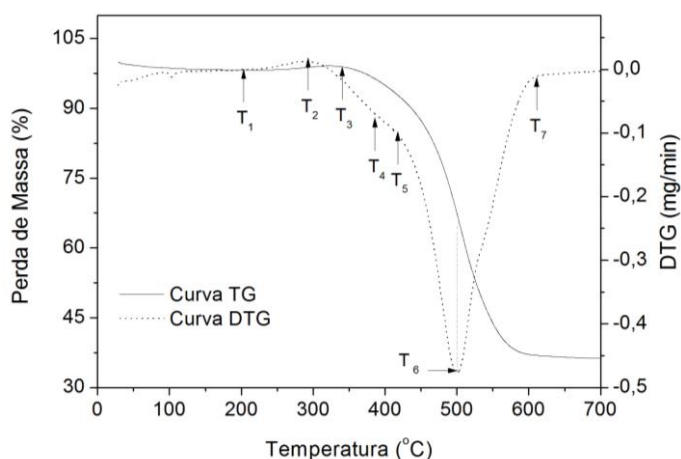
Figura 15 - Curvas TG/DTG para o (a) carvão mineral e (b) bagaço de cana-de-açúcar.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com Crelling et al. (1992) o processo de decomposição do carvão apresenta oito temperaturas de interesse. Estas referem-se às temperaturas inicial de quimissorção (T_1), de máxima taxa de quimissorção (T_2), de *onset* (início) da combustão (T_3), da ignição de voláteis (T_4), de ignição do carbono fixo (T_5), de máxima taxa de reação (T_6), na qual ocorre 50% da queima do material orgânico, e da temperatura de *burnout* (T_7). A Figura 16 apresenta as oito temperaturas de decomposição do carvão identificadas nas curvas TG/DTG da amostra de carvão mineral utilizada neste trabalho.

Figura 16 - Curvas TG/DTG do carvão mineral na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, identificando as temperaturas de interesse.



Fonte: Autoria própria.

4.2.2 Influência da atmosfera na combustão dos materiais puros

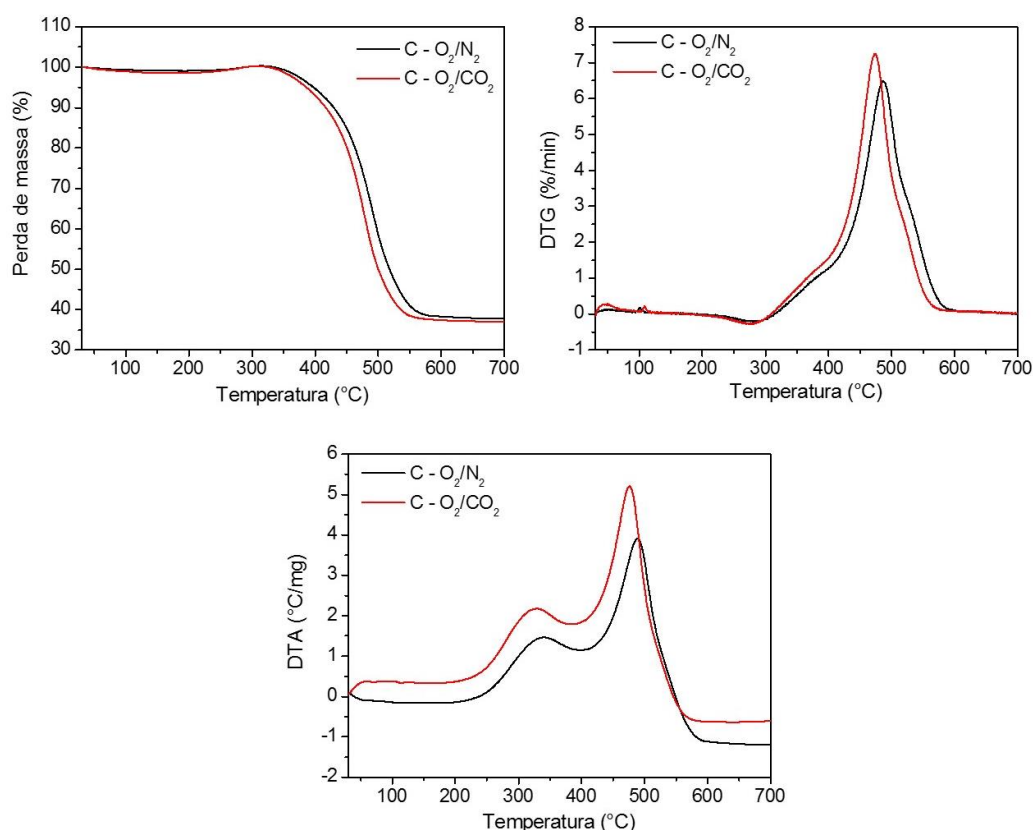
O comportamento da combustão dos combustíveis *in natura* foi avaliado através das curvas TG, DTG e DTA obtidas em atmosfera de combustão convencional (20% de O₂ e 80% de N₂) e oxidação (20% de O₂ e 80% de CO₂) com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Para comparar o efeito da atmosfera, na Figura 17 apresenta as curvas TG, DTG e DTA da amostra de carvão nas duas atmosferas estudadas. Em atmosfera de oxidação ocorreu uma maior oxidação do material, sendo observado conteúdo de cinzas 3% menor que o observado em atmosfera de combustão convencional. Pode-se observar na curva TG que entre as temperaturas de 240 °C e 320 °C ocorreu um ganho de massa, em ambas as atmosferas. Este ganho de massa é explicado pela adsorção química do oxigênio denominada de quimissorção (CRELLING et al., 1992). O carvão mineral possui uma superfície porosa e a após a perda de umidade os poros internos ficam expostos ao meio ocorrendo a adsorção química de oxigênio (ZHAN et al., 2014).

Observa-se nas curvas DTG três eventos de perda de massa para o carvão mineral, em ambas as atmosferas. O primeiro evento ocorre em aproximadamente 100 °C e está relacionado à perda de umidade. O segundo evento, que se inicia em aproximadamente 280 °C em ambas as atmosferas, é atribuído à combustão primária do material e perda do material volátil. O terceiro evento tem início em 410 °C e está relacionado à oxidação do carbono fixo. Em atmosfera de oxidação, a oxidação do carvão mineral é mais reativa que em atmosfera de combustão convencional, e a oxidação completa ocorre aproximadamente em 574 °C, temperatura menor que 601 °C registrado em atmosfera de combustão convencional.

Dois picos exotérmicos podem ser observados na curva DTA. O primeiro pico está relacionado ao calor liberado da combustão do material volátil. O segundo pico está relacionado a combustão do carbono fixo, caracterizado por um evento exotérmico acentuado (CHEN; MORI; PAN, 1996; MARINOV et al., 2010). Em atmosfera de oxidação ocorreu um aumento na intensidade dos eventos exotérmicos e um deslocamento da máxima exotérmica para uma temperatura mais baixa (475 °C), enquanto que em atmosfera de combustão convencional a máxima exotérmica ocorreu em 490 °C.

Figura 17 - Curvas TG, DTG e DTA do carvão mineral em atmosfera de combustão e oxicombustão e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

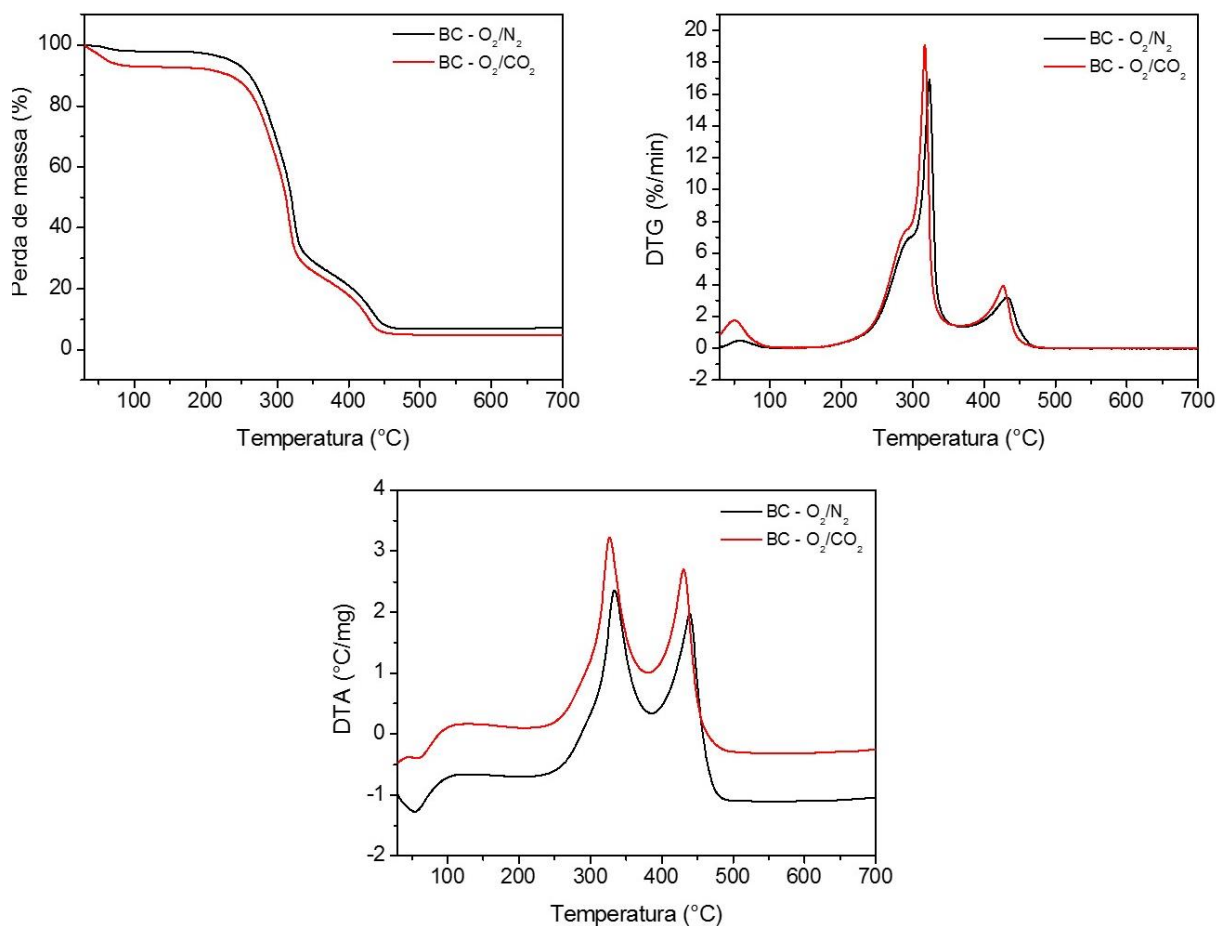


Fonte: Autoria própria.

As biomassas utilizadas neste trabalho possuem características de decomposição térmica semelhantes. Em ambos os perfis foi observada a sobreposição dos eventos de decomposição térmica da hemicelulose e celulose. A hemicelulose tem baixa estabilidade térmica e sua decomposição ocorre em temperaturas menores. O pico seguido do ombro da hemicelulose corresponde à decomposição de celulose que é o principal componente da parede celular da biomassa (VAMVUKA et al., 2003; VAN DE VELDEN et al., 2010). Após a decomposição térmica da hemicelulose e celulose foi observado, em ambas as biomassas, o evento de decomposição da lignina residual. A lignina é um componente de reforço da parede da célula da biomassa e se decompõe gradualmente entre $137\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $667\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ZHOU et al., 2016a). A lignina apresenta uma estrutura complexa termicamente mais estável do que a hemicelulose e a celulose, dessa forma a sua total degradação ocorre em temperaturas mais elevadas (CARVALHO et al., 2015; VAMVUKA et al., 2003; VAN DE VELDEN et al., 2010).

A Figura 18 apresenta as curvas TG, DTG e DTA do bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera de combustão e oxicomustão.

Figura 18 - Curvas TG, DTG e DTA do bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera de combustão e oxicomustão e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



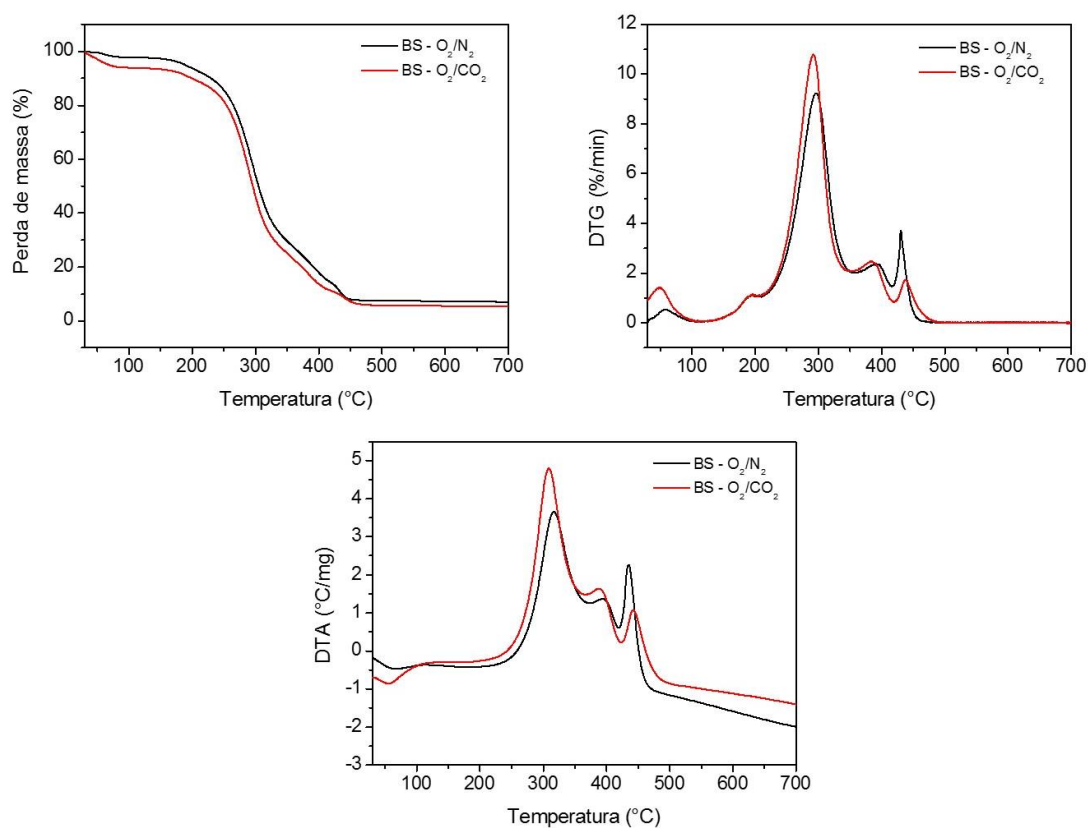
Fonte: Autoria própria.

As curvas TG do bagaço de cana-de-açúcar (BC) revelam que ocorreu uma extensa oxidação do material, sendo o conteúdo de cinzas inferior a 7% em ambas as atmosferas. Não foram apresentadas diferenças significativas nos eventos de degradação térmica da amostra de bagaço de cana-de-açúcar entre as atmosferas, porém nota-se que em atmosfera de oxicomustão os eventos são mais intensos. Através das curvas DTG observam-se três principais eventos de perda de massa em ambas as atmosferas. O primeiro evento está relacionado à perda de umidade da amostra que ocorre até aproximadamente $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. O segundo evento está relacionado à decomposição sobreposta da hemicelulose e celulose. Em atmosfera de combustão a decomposição térmica da hemicelulose iniciou em $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e da

celulose em 285 °C, a taxa máxima de decomposição da celulose ocorreu em 325 °C. A decomposição da lignina residual teve início em aproximadamente 380 °C e a decomposição completa do material ocorreu em 460 °C. Em atmosfera de oxidação a reatividade do material aumenta e pode-se observar um leve deslocamento dos eventos para temperaturas mais baixas. A temperatura máxima do pico de decomposição da celulose ocorre em 317 °C e a decomposição completa do material em 440 °C. Dois picos exotérmicos podem ser observados na curva DTA em ambas as atmosferas. O primeiro pico exotérmico está relacionado a decomposição térmica da hemicelulose e celulose e o segundo pico refere-se ao calor liberado da decomposição da lignina residual. Em atmosfera de oxidação nota-se que há um aumento na intensidade dos eventos exotérmicos.

A Figura 19 apresenta as curvas TG, DTG e DTA do bagaço de sorgo biomassa nas duas atmosferas.

Figura 19 - Curvas TG, DTG e DTA do bagaço de sorgo biomassa em atmosfera de combustão e oxidação e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.



Fonte: Autoria própria.

Para a amostra de bagaço de sorgo, as curvas TG permitem concluir que aproximadamente 93% do material foi totalmente oxidado em ambas as atmosferas. Através das curvas DTG observam-se pelo menos quatro eventos de perda de massa em ambas as atmosferas. O primeiro evento está relacionado à perda de umidade da amostra que ocorre até aproximadamente 100 °C. O segundo e terceiro evento está relacionado à decomposição da hemicelulose e celulose que ocorreu entre 170 °C e 410 °C e a taxa máxima de decomposição em 290 °C, aproximadamente. Em atmosfera de oxidação a reatividade do material aumenta nos eventos de decomposição da hemicelulose e celulose. A decomposição da lignina residual é mais intensa em atmosfera de combustão e a temperatura da máxima taxa de decomposição ocorreu em 430 °C, temperatura ligeiramente mais baixa que a registrada na atmosfera de oxidação (440 °C). Três picos exotérmicos podem ser observados na curva DTA em ambas as atmosferas. O primeiro e segundo pico exotérmico estão relacionados aos eventos de decomposição térmica da hemicelulose e celulose e o terceiro pico refere-se ao calor liberado no último evento correspondente à decomposição da lignina residual.

A Tabela 4 exibe os parâmetros de combustão como temperatura de ignição e *burnout*, taxa máxima de perda de massa ($DTG_{\max} \text{ \% min}^{-1}$) e taxa média de perda de massa ($DTG_{\text{médio}} \text{ \% min}^{-1}$) para os materiais puros.

Tabela 4 - Parâmetros de combustão para os materiais puros.

Material	Atmosfera	T _i (°C)	T _b (°C)	DTG _{max} (% min ⁻¹)	T _{max} (°C)	DTG _{médio} (% min ⁻¹)
Carvão	Combustão	382	601	6,5	487	1,06
Carvão	Oxidação	366	574	7,25	474	1,12
BC	Combustão	285	479	16,88	324	2,03
BC	Oxidação	237	464	19,07	317	2,23
BS	Combustão	168	470	9,23	295	2,04
BS	Oxidação	170	486	10,8	291	2,13

Fonte: Autoria própria.

Em atmosfera de oxidação há um aumento na taxa de perda de massa, a qual pode-se relacionar com a sua reatividade, além da diminuição das temperaturas de ignição, *burnout* e temperatura máxima. De acordo com López et al. (2014b), o aumento da reatividade da reação em atmosfera de oxidação pode estar relacionado à porosidade do material. Segundo o autor, a molécula de CO₂ possui um volume maior que a molécula de N₂ e, dessa forma, o CO₂ tem dificuldade em preencher os microporos do material favorecendo o acesso

do O_2 . Entretanto, há autores que relatam um desempenho de combustão semelhante ou inferior quando comparam a atmosfera de combustão (O_2/N_2) com atmosfera de oxidação (O_2/CO_2) (CRUZ; CRNKOVIC, 2016; DA SILVA et al., 2015; IRFAN et al., 2012).

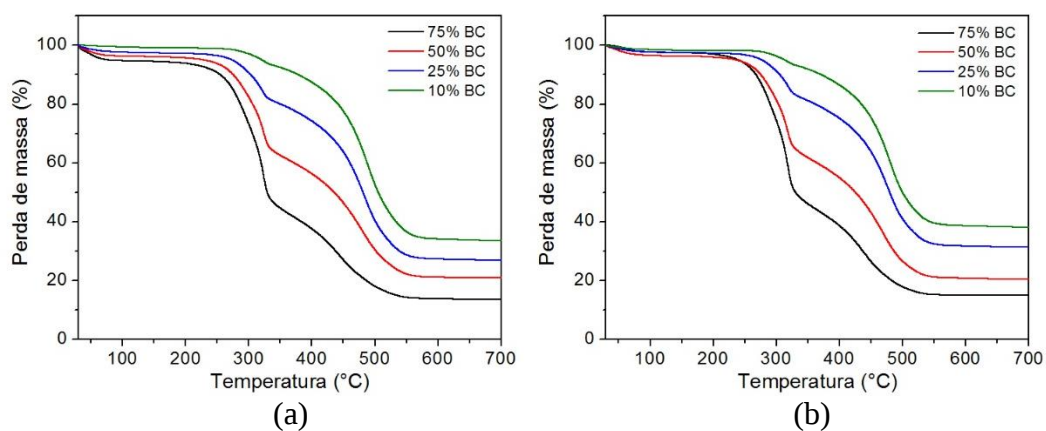
Da Silva et al. (2015) avaliou o comportamento do bagaço de cana-de-açúcar em diferentes atmosferas, os resultados indicaram que a atmosfera de oxidação aumenta a intensidade dos picos da DTG e desloca os eventos de perda de massa para temperaturas mais altas, afetando negativamente os parâmetros de combustão. No estudo apresentado por Irfan et al. (2012), os resultados demonstram que a taxa de perda de massa e a reatividade do carvão betuminoso é maior em atmosfera de oxidação. Em contrapartida, para a biomassa estudada a taxa de perda de massa e a reatividade foram semelhantes em ambas atmosferas.

Cruz e Crnkovic (2016) investigaram a influência da atmosfera nos valores de energia de ativação de cinco tipos de biomassa (serragem de pinus, bagaço de cana, casca de café, casca de arroz e semente de tucumã). Os resultados mostraram que os valores de energia de ativação do bagaço de cana-de-açúcar, serragem de pinus, casca de café e semente de tucumã são menores em atmosfera com CO_2 . Contudo, os autores concluem que a variação nos valores de energia de ativação é mais dependente do tipo de biomassa do que da atmosfera em que a combustão ocorre. Estas diferentes conclusões demonstram que a influência da atmosfera depende mais das características de cada material do que das condições experimentais.

4.2.3 Influência da atmosfera na combustão de misturas

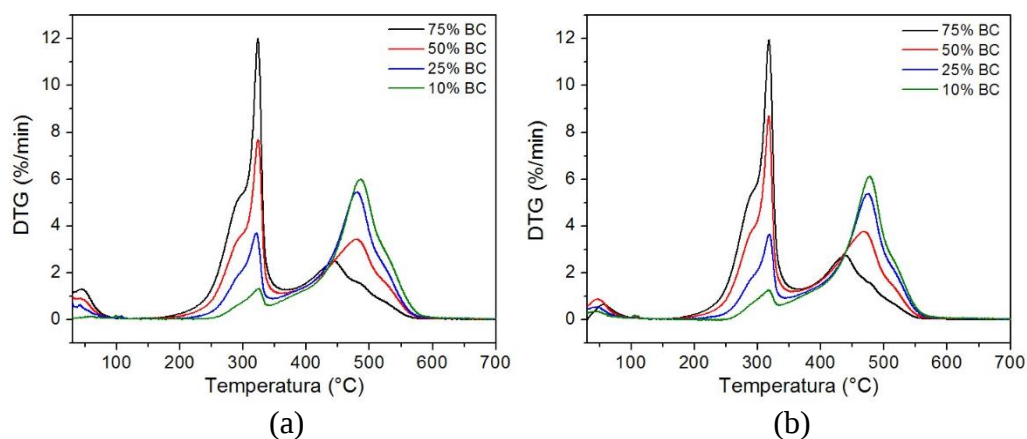
As curvas TG das misturas de carvão e bagaço de cana-de-açúcar (carvão-BC) em atmosfera de combustão (O_2/N_2) e oxidação (O_2/CO_2) estão ilustradas na Figura 20. Observa-se que em ambas as atmosferas a perda de massa aumenta proporcionalmente com a fração mássica de biomassa na mistura. Pode-se observar também que, em atmosfera de combustão, a oxidação das misturas é em média 2 % maior quando comparado com a atmosfera de oxidação. As curvas DTG (Figura 21) das misturas carvão-BC apresentam dois eventos de perda de massa, em ambas atmosferas para todas as proporções de biomassa na mistura.

Figura 20 - Curvas TG de misturas carvão-BC em (a) atmosfera de combustão e (b) oxicombustão e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



Fonte: Autoria própria

Figura 21 - Curvas DTG de misturas carvão-BC em (a) atmosfera de combustão e (b) oxicombustão e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 5 apresenta os parâmetros de combustão para as misturas carvão-BC nas proporções de 10, 25, 50 e 75% de biomassa em atmosfera de combustão e oxicomustão.

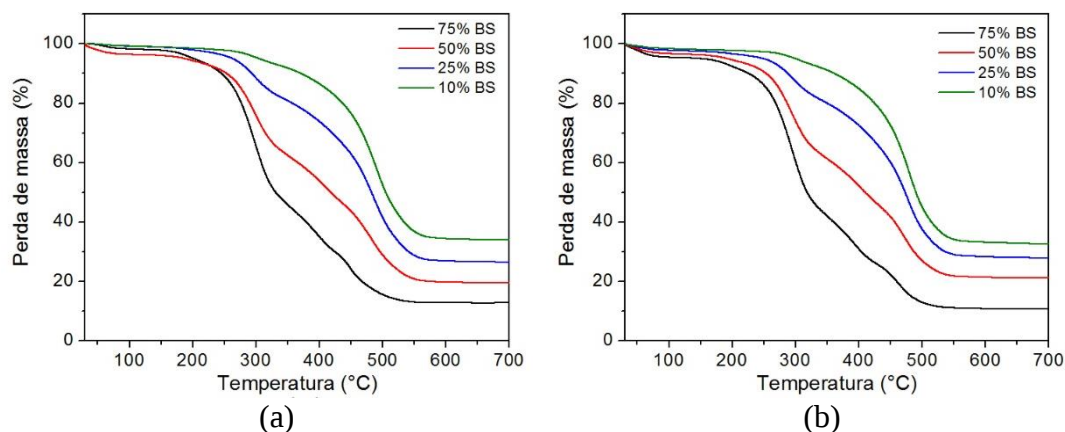
Tabela 5 - Parâmetros de combustão das misturas carvão-BC.

Fração Mássica	Atmosfera	T _i (°C)	T _b (°C)	DTG _{max} (% min ⁻¹)	T _{max} (°C)	DTG _{médio} (% min ⁻¹)
10% BC	Combustão	294,0	598,0	6,0	486,0	1,15
10% BC	Oxicombustão	295,0	572,0	6,11	477,0	1,12
25% BC	Combustão	286,5	585,0	5,5	485,0	1,33
25% BC	Oxicombustão	286,4	587,0	5,4	475,0	1,26
50% BC	Combustão	286,6	581,8	7,68	324,0	1,48
50% BC	Oxicombustão	285,2	564,6	8,7	318,0	1,54
75% BC	Combustão	286,0	566,0	12,0	324,0	1,69
75% BC	Oxicombustão	284,0	563,0	11,94	319,0	1,66

Fonte: Autoria própria.

As curvas TG das misturas de carvão e bagaço de sorgo biomassa (carvão-BS) em atmosfera de combustão (O₂/N₂) e oxicomustão (O₂/CO₂) estão ilustradas na Figura 22. Para as misturas carvão-BS, a perda de massa também aumenta conforme aumenta a proporção de biomassa na mistura. Pode-se observar que em atmosfera de combustão, a oxidação das misturas com 10, 25 e 50 % de biomassa é ligeiramente maior quando comparado com a atmosfera de oxicomustão.

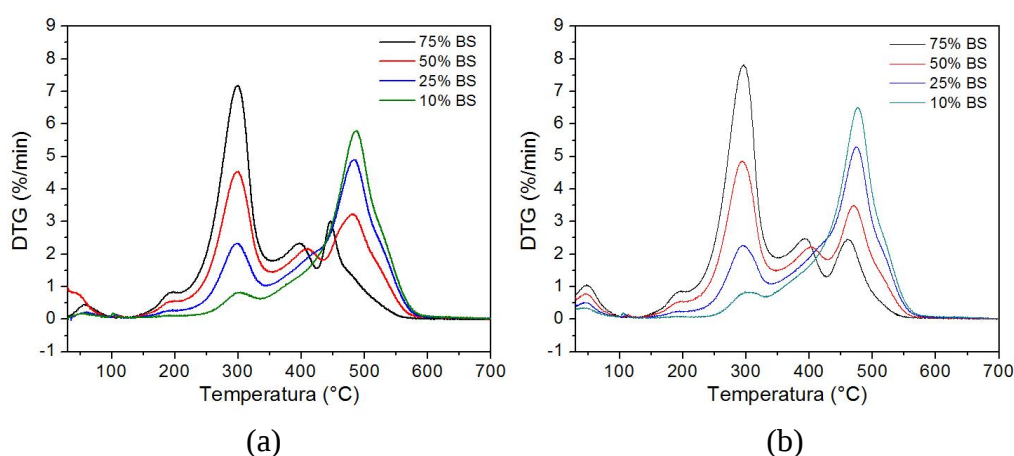
Figura 22 - Curvas TG de misturas carvão-BS em (a) atmosfera de combustão e (b) oxicomustão e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.



Fonte: Autoria própria.

As curvas DTG das misturas carvão-BS, apresentadas na Figura 23, mostram dois eventos de perda de massa nas proporções de 10 e 25% de biomassa e três eventos nas proporções de 50 e 75% de biomassa na mistura em ambas atmosferas. Em atmosfera de oxidação ocorreu um leve aumento na intensidade dos eventos das misturas carvão-BS, que pode ser observado pelo aumento da intensidade do pico na curva DTG. Este aumento da intensidade dos eventos para as misturas carvão-BS pode estar relacionado com a interação entre os materiais e não com a atmosfera de combustão.

Figura 23 - Curvas DTG de misturas carvão-BS em (a) atmosfera de combustão e (b) oxidação e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 6 apresenta os parâmetros de combustão para as misturas carvão-BS nas proporções de 10, 25, 50 e 75% em atmosfera de combustão e oxidação.

Tabela 6 - Parâmetros de combustão das misturas carvão-BS

Fração Mássica	Atmosfera	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	T_b ($^{\circ}\text{C}$)	$\text{DTG}_{\max}$ $\% \text{ min}^{-1}$	$T_{\max}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$\text{DTG}_{\text{médio}}$ $\% \text{ min}^{-1}$
10% BS	Combustão	283,0	596,0	5,8	487,0	1,15
10% BS	Oxidação	279,0	583,0	6,51	476,0	1,22
25% BS	Combustão	257,0	595,0	4,9	485,0	1,33
25% BS	Oxidação	258,0	582,0	5,31	474,0	1,35
50% BS	Combustão	255,0	593,0	4,53	300,0	1,5
50% BS	Oxidação	253,0	565,0	4,86	294,0	1,53
75% BS	Combustão	253,5	581,0	7,17	298,0	1,7
75% BS	Oxidação	251,0	555,0	7,82	296,0	1,82

Fonte: Autoria própria.

Tanto para as misturas de carvão-BC (Tabela 5) quanto para as carvão-BS (Tabela 6) a redução da temperatura de ignição e da temperatura de *burnout* é proporcional ao aumento da proporção de biomassa na mistura. Pode-se observar que a diferença entre T_b e T_i ($\Delta T = T_b - T_i$) é menor quando ambas as misturas foram testadas em atmosfera de oxidocombustão, o que indica uma redução do tempo de queima em atmosfera de oxidocombustão. Entretanto, alguns autores relatam que a atmosfera de oxidocombustão prejudicou os parâmetros de combustão de misturas de carvão e biomassa.

De acordo com os resultados apresentados por Riaza et al. (2012), mantendo a concentração de oxigênio em 21% e substituindo o N_2 por CO_2 houve um aumento da temperatura de ignição e uma redução na porcentagem de oxidação das misturas de carvão e biomassa. Contudo, quando a concentração de O_2 é superior a 30% foram registrados valores de temperatura de ignição inferior aos registrados em atmosfera de ar. O mesmo comportamento é apresentado por Arias et al. (2008) e Yuzbasi; Selçuk (2011). Segundo Arias et al. (2008), em misturas de carvão e biomassa, por ser mais reativa que o carvão, a biomassa entra em ignição primeiro, reduzindo a concentração de oxigênio do meio. Quando a concentração de oxigênio está acima de 30 %, a oxidação do carvão é menos afetada e pode-se observar uma melhora.

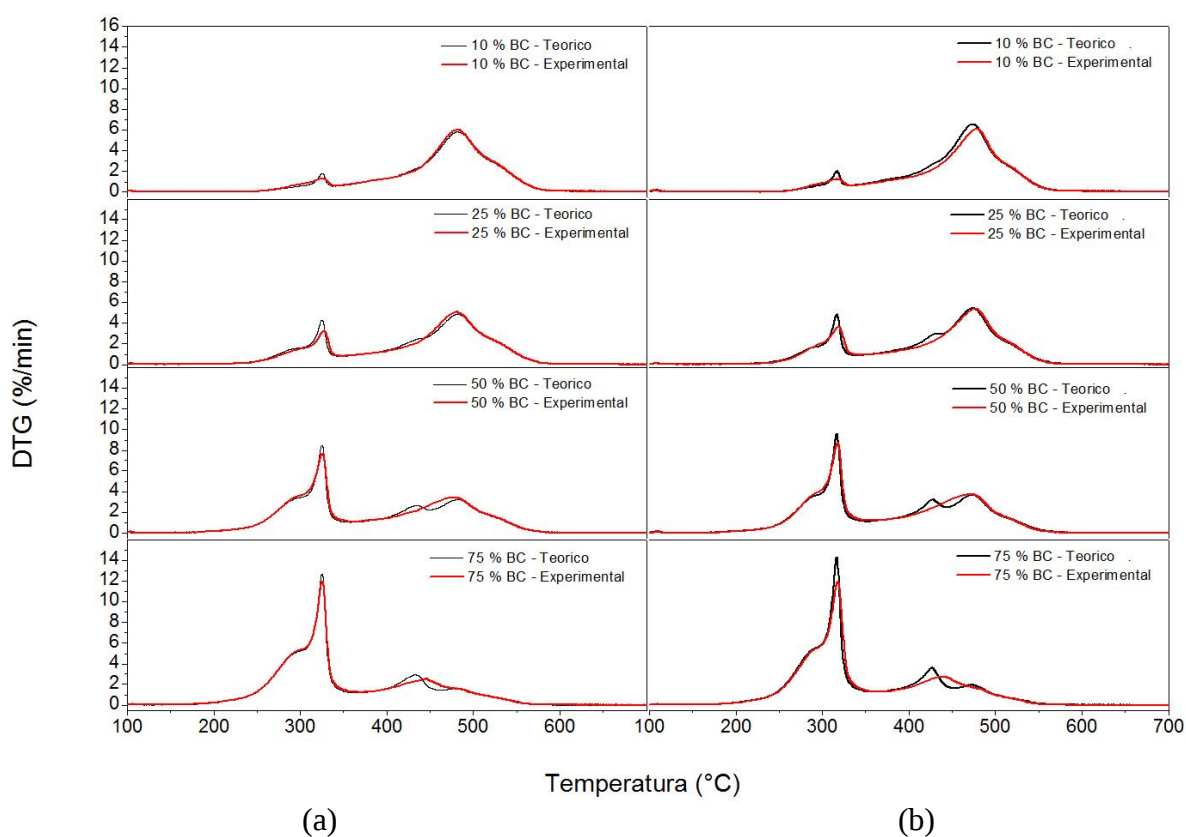
4.2.4 Sinergismo

As diferenças entre as curvas DTG teórico e DTG experimental é resultado da interação entre o carvão e a biomassa, sendo um indicativo do efeito sinérgico. Como pode ser observado na Figura 24, para misturas de carvão-BC nas proporções de 10 e 25 % de BC em ambas as atmosferas, é observada uma interação entre os componentes no primeiro evento de perda de massa. A curva DTG experimental exibe uma taxa de reação ligeiramente menor do que a esperada no primeiro evento. Os valores de taxa de reação calculados para a curva teórica e obtidos na curva experimental são diferentes, o que indica uma interação entre os materiais. Para a proporção de 10% BC na mistura carvão-BC em atmosfera de combustão, os valores da curva DTG experimental e teórica são $1,30\% \text{ min}^{-1}$ e $1,76\% \text{ min}^{-1}$, respectivamente, enquanto que em atmosfera de oxidocombustão os valores da curva DTG experimental e teórica são $1,21\% \text{ min}^{-1}$ e $2,01\% \text{ min}^{-1}$, respectivamente.

Com o aumento da quantidade de BC na mistura carvão-BC foi observada uma interação entre ambos os componentes a partir de 400 °C. A interação ocorre com os eventos de decomposição da lignina residual e parte do carvão mineral. Para as proporções de 50 % BC e 75 % BC, em ambas as atmosferas, a curva DTG teórica mostra a presença de dois eventos de perda de massa a partir dos 400 °C, indicando que a decomposição da lignina residual e do carvão mineral ocorre separadamente. Contudo, na curva DTG experimental é observado apenas um evento de perda de massa a partir dos 400 °C, indicando a interação os componentes da mistura.

A Figura 25 apresenta as curvas DTG teórica e DTG experimental para as misturas de carvão-BS. Podem-se observar diferenças significativas entre os perfis teórico e experimental apenas nas proporções de 50 e 75% de biomassa na mistura em ambas as atmosferas. Assim como para as misturas carvão-BC, a interação para as misturas carvão-BS ocorre com os eventos de decomposição da lignina residual e carvão.

Figura 24 – Curvas DTG teórica e DTG experimental da mistura carvão-BC em atmosfera de (a) combustão e (b) oxidação

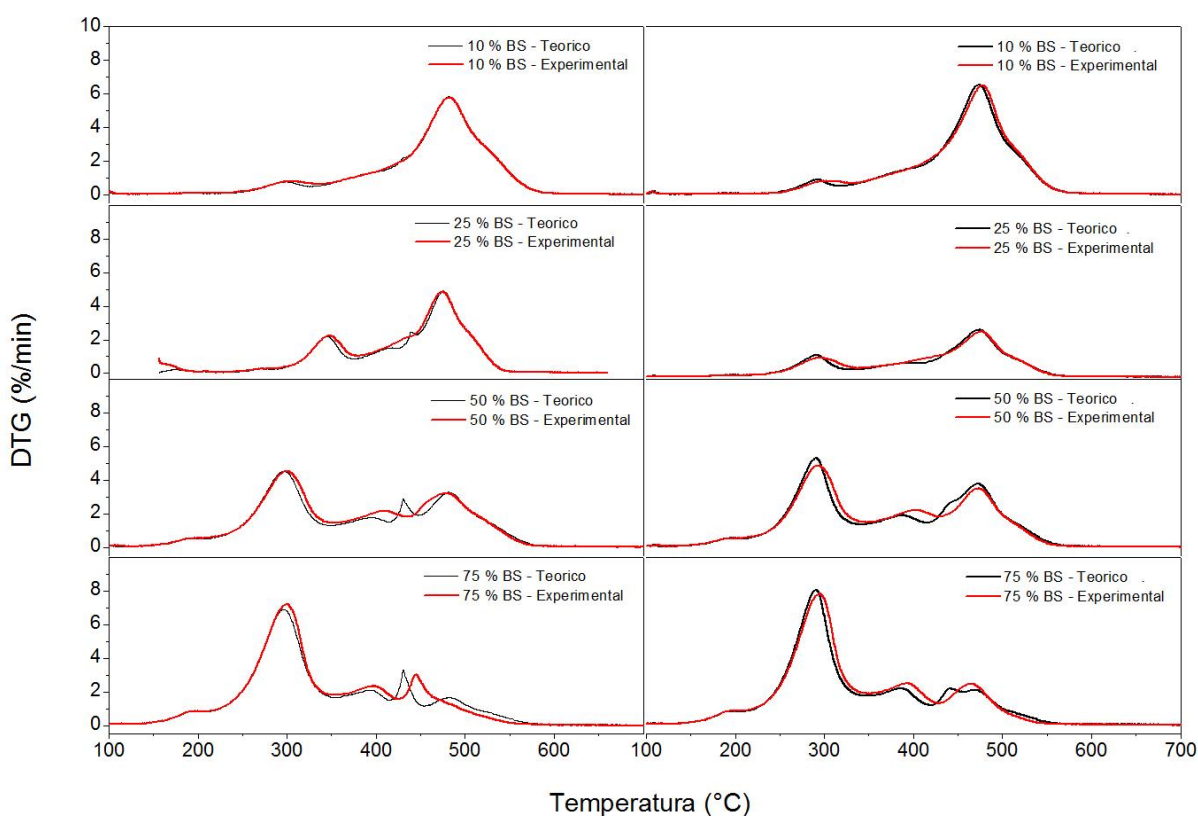


Fonte: Autoria própria.

Os resultados demonstram que ocorreu uma interação entre o carvão e ambas biomassas, sendo observada de forma significativa nas proporções de 50 e 75% de biomassa e em elevadas temperaturas.

O sinergismo durante a co-combustão carvão e biomassa também foi relatada por Goldfarb; Ceylan (2015), Haykiri-Acma; Yaman (2007) e Kerkkaiwan et al. (2013). O sinergismo observado quando a proporção de biomassa é igual ou superior ou carvão pode ser atribuído à interação entre o material volátil liberado pela queima da biomassa e o carvão (IDRIS et al., 2010; KAZANC et al., 2011).

Figura 25 - Curvas DTG teórica e DTG experimental da mistura carvão-BS em atmosfera de (a) combustão e (b) oxidação



(a)

(b)

Fonte: Autoria própria.

Para quantificar o grau de sinergismo, a Tabela 7 apresenta os valores do erro relativo entre as curvas DTG experimental e DTG teórica. Assim como observado nas curvas DTG teórica e DTG experimental, os valores da Tabela 7 indicam que houve sinergismo em todas as misturas, sendo observado um grau de sinergismo maior na proporção de 75% de ambas as biomassas na mistura, em ambas atmosferas.

Tabela 7 - Erro relativo entre as curvas teórica e experimental.

Fração Mássica	Erro relativo Δm (%)	
	Combustão	Oxicombustão
10% BC	1,44	5,71
25% BC	5,53	3,05
50% BC	3,13	1,91
75% BC	6,03	11,48
10% BS	2,04	6,33
25% BS	6,02	4,57
50% BS	5,76	3,56
75% BS	10,14	15,12

Fonte: Autoria própria.

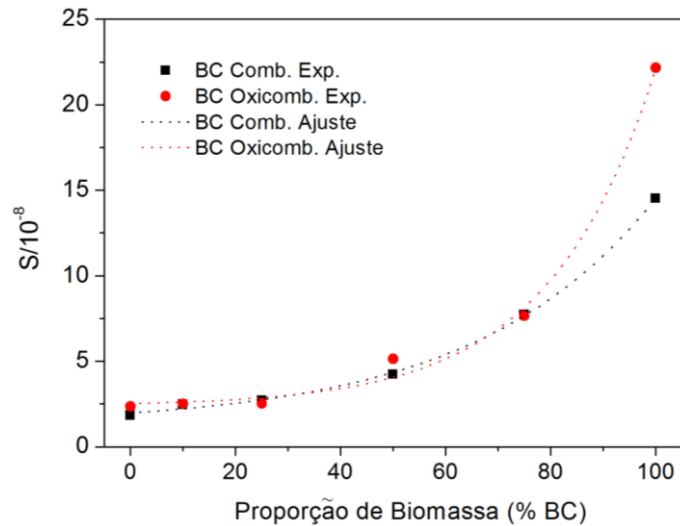
4.2.5 Índice de combustão

O índice de combustão (S) é uma medida aplicada para quantificar o desempenho da combustão utilizando os resultados da TGA. As biomassas apresentam um maior índice de combustão em relação ao carvão. O desempenho superior da biomassa está ligado a maior quantidade de material volátil presente (LIU; CHEN; WEI, 2015). Maiores valores de S indicam um melhor desempenho na ignição e na queima. Na co-combustão do carvão e biomassa, o aumento do índice de combustão é proporcional ao aumento da proporção de biomassa na mistura (PARVEZ; WU, 2015). A determinação do valor do índice de combustão está relacionada aos parâmetros de desempenho da combustão apresentados nas Tabelas 4, 5 e 6.

O comportamento do índice de combustão para as misturas de carvão-BC e carvão-BS em função das frações mássicas de biomassa estão ilustradas nas Figura 26 e 27, respectivamente. Os índices de combustão para as misturas carvão-BC e carvão-BS exibem um comportamento crescente com o aumento da proporção de biomassa, tanto em atmosfera de combustão quanto em oxicombustão. Esse resultado demonstra que a co-combustão do

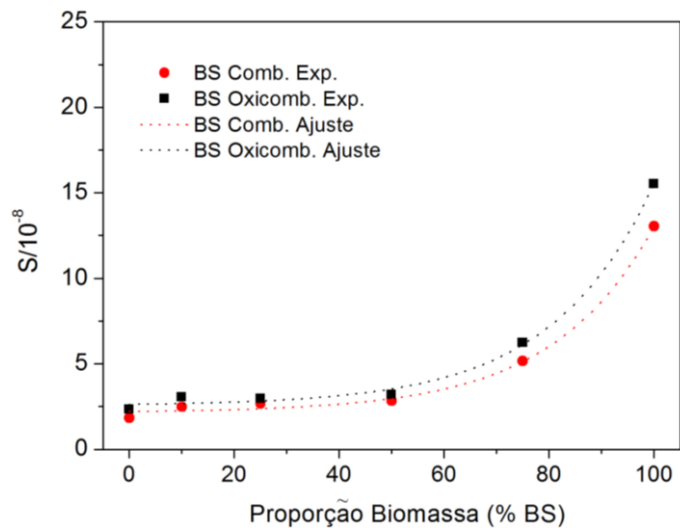
carvão com BC e BS melhora o desempenho da combustão, o que está de acordo com o apresentado por Moon et al. (2013), Buratti et al. (2015) e Liu et al. (2015).

Figura 26 - Índice de combustão de misturas carvão-BC em atmosfera de combustão e oxicombustão.



Fonte: Autoria própria.

Figura 27 - Índice de combustão de misturas carvão-BS em atmosfera de combustão e oxicombustão.



Fonte: Autoria própria.

A relação entre o valor de índice de combustão e a fração mássica de biomassa para as misturas carvão-BC em atmosfera de combustão e oxicombustão é regida pelas funções exponenciais apresentadas nas equações (12) e (13), respectivamente. As funções exponenciais que regem a relação entre o índice de combustão e a fração mássica de biomassa

para as misturas carvão-BS em atmosfera de combustão e oxicomustão são apresentadas nas equações (14) e (15), respectivamente. Os resultados mostram um bom ajuste, apresentando valores R^2 superiores a 0,9.

$$S = 0,720e^{(\%BC)} + 1,25, R^2 = 0,998 \quad (12)$$

$$S = 0,144e^{(\%BC)} + 2,378, R^2 = 0,991 \quad (13)$$

$$S = 0,060e^{(\%BS)} + 2,155, R^2 = 0,994 \quad (14)$$

$$S = 0,073e^{(\%BS)} + 2,558, R^2 = 0,995 \quad (15)$$

Nos experimentos realizados, o carvão mineral apresentou menor índice de combustão quando comparado com as biomassas utilizadas. A biomassa possui um índice de combustão superior ao do carvão porque apresenta maior conteúdo de material volátil, conseqüentemente é mais reativa que o carvão e se oxida em menores temperaturas (LIU et al., 2015). Em atmosfera de combustão (N_2/O_2) o índice de combustão registrado para o carvão foi de $1,83 \cdot 10^{-8}$. Em atmosfera de oxicomustão (CO_2/O_2) houve uma melhora no desempenho da combustão e o valor registrado foi de $2,34 \cdot 10^{-8}$. Este resultado é atribuído à redução das temperaturas de ignição e *burnout* e ao incremento na reatividade do material (Tabela 4) registrado em atmosfera de oxicomustão.

Em atmosfera de combustão, o BC apresenta um índice de combustão de $14,51 \cdot 10^{-8}$, valor superior a $13,04 \cdot 10^{-8}$ registrado para BS. Quando testados em atmosfera de oxicomustão, o índice de combustão do BC aumentou para $22,15 \cdot 10^{-8}$ e do BS para $15,52 \cdot 10^{-8}$. Assim como ocorre no carvão, a melhora do desempenho da combustão das biomassas é atribuída ao incremento da reatividade do material e redução das temperaturas de ignição e *burnout*, quando estas biomassas são testadas em atmosfera de oxicomustão.

Para misturas carvão-BC, não foram registradas diferenças significativas nos valores de índice de combustão entre as duas atmosferas. Nas misturas carvão-BS, é notada uma melhora no desempenho quando são testadas em atmosfera de oxicomustão. A melhora no desempenho da combustão é indicada pelo aumento do valor do índice de combustão.

4.3 DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

4.3.1 Energia de ativação dos materiais puros em atmosfera de combustão e oxicomustão

Para a determinação dos valores de energia de ativação das amostras de biomassa e suas misturas através do modelo matemático *Model Free Kinetics* definiu-se o intervalo da temperatura de ignição a temperatura de *burnout* para as 3 razões de aquecimento. O intervalo entre as temperaturas de ignição e *burnout* é o intervalo onde o processo de queima de todos os componentes, tanto em atmosfera de combustão e oxicomustão, acontece. Para a amostra de carvão mineral, o valor de energia de ativação foi determinado para um evento único entre as temperaturas de início de quimissorção descrita por Crelling et al. (1992) e temperatura de *burnout*, em ambas as atmosferas.

Os intervalos de temperatura para as amostras de carvão, bagaço de cana-de-açúcar (BC) e bagaço de sorgo biomassa (BS) na atmosfera de combustão e oxicomustão estão descritos na Tabela 8.

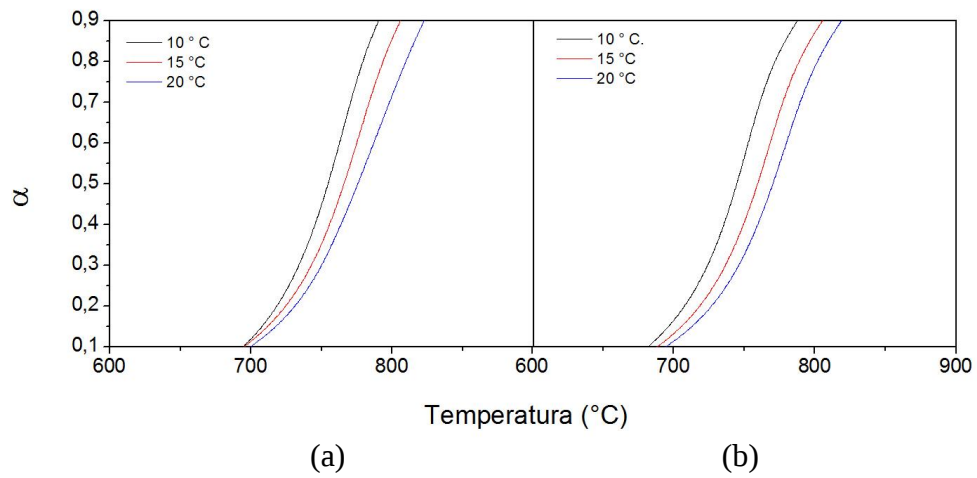
Tabela 8 - Intervalo de temperatura utilizado no estudo cinético do carvão, BC e BS.

Material	Intervalo de temperatura (°C)					
	10 °C min ⁻¹		15 °C min ⁻¹		20 °C min ⁻¹	
Combustão	BC	285 - 479	291 - 478	297 - 467		
	BS	168 - 470	180 - 451	178 - 457		
	Carvão	219 - 601	261 - 610	277 - 618		
Oxicombustão	BC	237 - 464	253 - 450	257 - 456		
	BS	170 - 486	175 - 459	180 - 455		
	Carvão	240 - 574	255 - 584	265 - 606		

Fonte: Autoria própria.

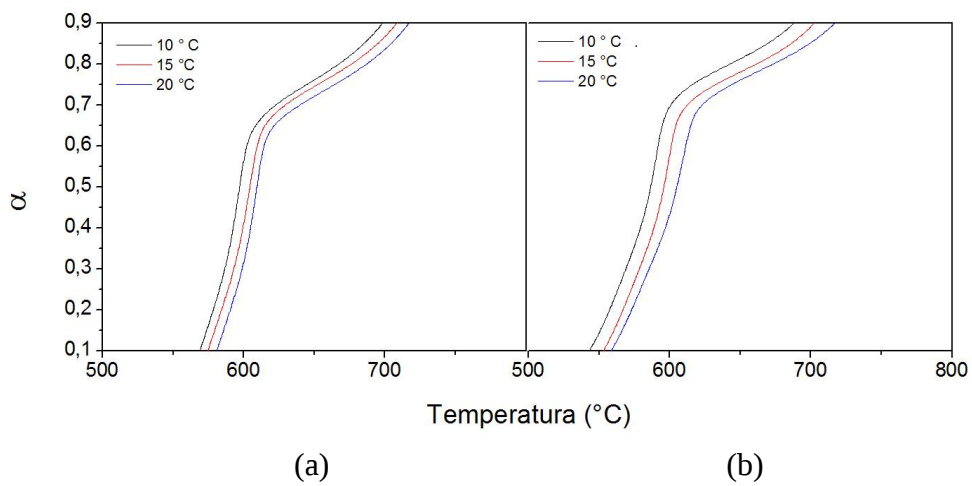
As Figuras 28, 29 e 30 ilustram o comportamento da conversão *versus* temperatura em atmosfera de combustão e oxicomustão para o carvão, bagaço de cana-de-açúcar e bagaço de sorgo, respectivamente. As curvas de conversão *versus* temperatura mantêm a sequência de ocorrência de acordo com a razão de aquecimento em ambas as atmosferas.

Figura 28 – Conversão (α) *versus* temperatura para o carvão em atmosfera de (a) combustão e (b) oxidação



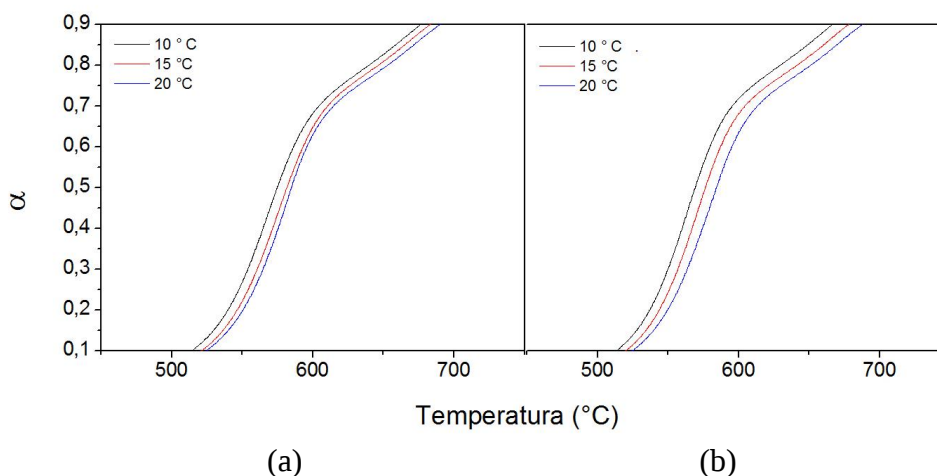
Fonte: Autoria própria.

Figura 29 – Conversão (α) *versus* temperatura para o bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera de (a) combustão e (b) oxidação



Fonte: Autoria própria.

Figura 30 – Conversão (α) versus temperatura para o bagaço de sorgo em atmosfera de (a) combustão e (b) oxidação



Fonte: Autoria própria.

Os valores médios de energia de ativação (E_a) e desvios padrão para o carvão, bagaço de cana-de-açúcar (BC) e bagaço de sorgo (BS) em atmosfera de combustão e oxidação, obtidos a partir do método *Model Free Kinetics* são apresentados na Tabela 9. Os valores de energia de ativação correspondem a média de valores entre 10 e 90 % de conversão. Nota-se que em atmosfera de oxidação a energia de ativação dos materiais apresenta um valor menor que o registrado em atmosfera de combustão e em ambas atmosferas o BC apresenta valor médio de energia de ativação inferior ao registrado para o BS. Cruz e Crnkovic (2016) e López et al. (2014b) descrevem uma redução do valor de energia de ativação em atmosfera de oxidação, porém este comportamento não é similar para todos os materiais testados.

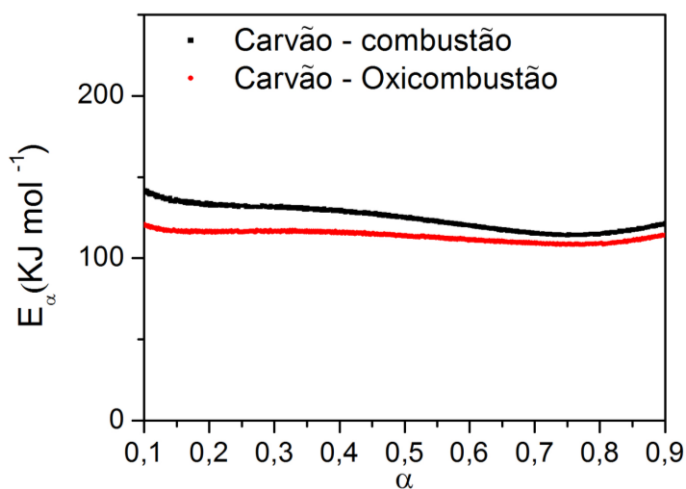
Tabela 9 - Valores de energia de ativação e desvio padrão dos materiais puros em atmosfera de combustão e oxidação.

Material	E_a (kJ mol ⁻¹) Combustão	E_a (kJ mol ⁻¹) Oxidação
Carvão	124,0 ± 7	113,0 ± 3
BC	147,0 ± 16	96,0 ± 12
BS	172,8 ± 18	116,0 ± 8

Fonte: Autoria própria.

Os perfis da variação da energia de ativação (E_a) em função da conversão (α) do carvão são apresentados na Figura 31. Em ambas as atmosferas, os valores de energia de ativação do carvão diminuem com o aumento do grau de conversão, sendo os menores valores registrados em atmosfera de oxidação.

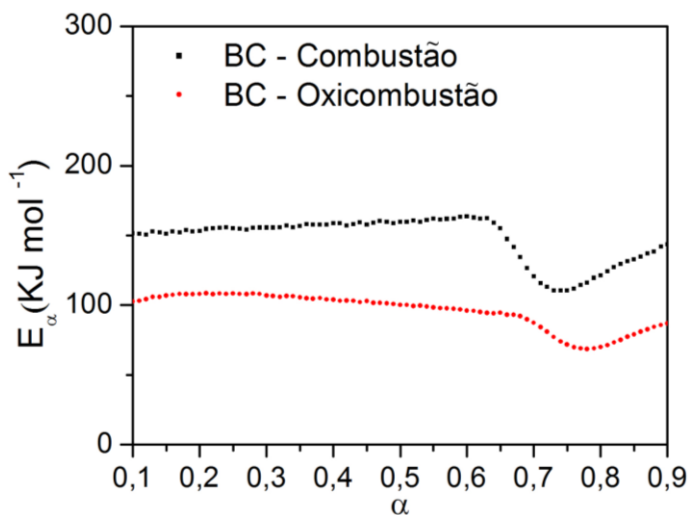
Figura 31 - Energia de ativação (E_a) *versus* conversão (α) da decomposição térmica do carvão em atmosfera de combustão e oxicombustão.



Fonte: Autoria própria.

Os perfis da variação da energia de ativação (E_a) em função da conversão (α) do bagaço de cana-de-açúcar (BC) são apresentados na Figura 32.

Figura 32 - Energia de ativação (E_a) *versus* conversão (α) da decomposição térmica do BC em atmosfera de combustão e oxicombustão.



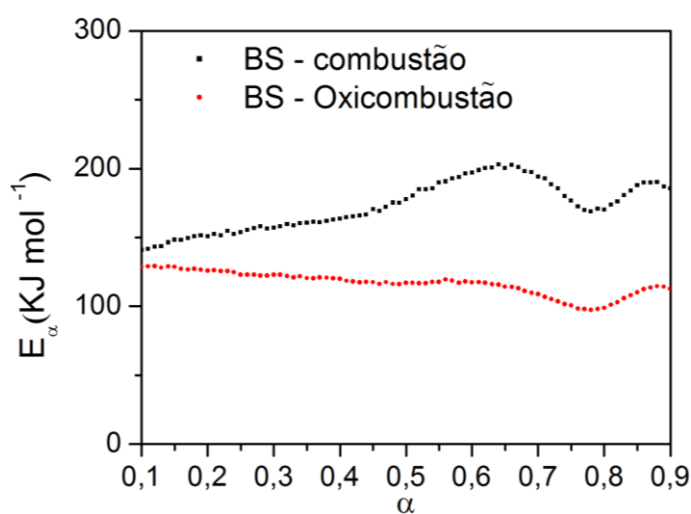
Fonte: Autoria própria.

Observa-se que em atmosfera de combustão os valores de E_a permanecem praticamente constantes até 65 % de conversão e em atmosfera de oxicombustão até 70%, onde pode-se observar uma redução da E_a . Este evento ocorre entre as temperaturas de 350–425 °C em atmosfera de combustão e entre 325–370 °C em atmosfera de oxicombustão. Essas temperaturas compreendem o fim do evento de decomposição da celulose e início da

decomposição da lignina residual. O perfil de variação da E_a em função da conversão (α) em atmosfera de oxidação apresenta valores inferiores ao registrados em atmosfera de combustão.

Os perfis da variação da energia de ativação (E_a) em função da conversão (α) do bagaço de sorgo (BS) são apresentados na Figura 33. Em atmosfera de combustão o valor de E_a aumenta conforme aumenta o grau de conversão. Em atmosfera de oxidação o valor de E_a apresenta uma leve redução com o aumento do grau de conversão. É possível observar uma redução dos valores de energia de ativação entre 70-80 % de conversão, que ocorre entre 331-367 °C em ambas as atmosferas. Este evento é semelhante ao observado para o bagaço de cana e também corresponde ao fim do evento de decomposição da celulose e início da decomposição da lignina residual.

Figura 33 - Energia de ativação (E_a) versus conversão (α) da decomposição térmica do BS em atmosfera de combustão e oxidação.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 10 apresenta um resumo dos valores de E_a (kJ mol⁻¹) do carvão, BC e BS em atmosfera de combustão e oxidação entre 10 e 90% de conversão com intervalo de 10%. É possível observar que os valores de energia de ativação foram menores em oxidação tanto para as biomassas como para o carvão.

Na comparação da diferença dos valores de E_a obtidos entre as atmosferas estudadas, observa-se que no caso do carvão esta diferença decresce em função do aumento da conversão. Entretanto, para as biomassas ocorre um comportamento inverso e a diferença dos

valores de E_a entre as atmosferas estudadas aumenta em função do aumento do grau de conversão.

Tabela 10 - Energia de ativação (kJ mol^{-1}) entre 10 e 90 % de conversão em atmosfera de combustão (CB) e oxicomustão (O-CB).

Conversão	Carvão			BC			BS		
	CB	O-CB	Diferença	CB	O-CB	Diferença	CB	O-CB	Diferença
0,1	142	120	22	152	103	49	141	129	12
0,2	133	116	17	153	108	45	151	126	25
0,3	131	117	14	156	107	49	157	123	34
0,4	130	116	14	159	104	55	164	120	44
0,5	125	113	12	160	100	60	178	117	61
0,6	120	111	9	164	96	68	197	117	80
0,7	115	109	6	121	87	34	194	109	85
0,8	115	109	6	121	70	51	170	99	71
0,9	121	114	7	144	87	57	186	113	73

Fonte: Autoria própria.

4.3.2 Energia de ativação das misturas em atmosfera de combustão e oxicomustão

Os valores de energia de ativação de ambas as misturas foram obtidos considerando um evento único entre a temperatura de ignição e temperatura de *burnout*. Os intervalos de temperatura para as misturas carvão-BC e carvão-BS em atmosfera de combustão e oxicomustão estão descritos nas Tabelas 11 e 12, respectivamente.

Tabela 11 - Intervalo de temperatura utilizado no estudo cinético das misturas carvão-BC em atmosfera de combustão e oxidação

	Fração Mássica	Intervalo de temperatura (°C)								
		10 °C min ⁻¹			15 °C min ⁻¹			20 °C min ⁻¹		
Combustão	10% BC	294	-	598	303	-	612	305	-	637
	25% BC	286	-	585	270	-	602	297	-	627
	50% BC	287	-	581	251	-	604	297	-	625
	75% BC	286	-	566	293	-	582	298	-	595
Oxidação	10 % BC	295	-	572	294	-	592	298	-	613
	25% BC	286	-	587	270	-	600	297	-	605
	50% BC	285	-	564	250	-	590	297	-	612
	75% BC	284	-	563	237	-	578	296	-	582

Fonte: Autoria própria.

Tabela 12 - Intervalo de temperatura utilizado no estudo cinético das misturas carvão-BS em atmosfera de combustão e oxidação.

	Fração Mássica	Intervalo de temperatura (°C)								
		10 °C min ⁻¹			15 °C min ⁻¹			20 °C min ⁻¹		
Combustão	10% BS	283	-	596	295	-	612	281	-	634
	25% BS	257	-	595	260	-	613	267	-	630
	50% BS	255	-	593	231	-	603	264	-	611
	75% BS	253	-	581	188	-	598	199	-	615
Oxcombustão	10 % BS	279	-	583	291	-	599	288	-	605
	25% BS	258	-	582	258	-	593	267	-	607
	50% BS	252	-	565	229	-	591	262	-	604
	75% BS	251	-	555	187	-	565	262	-	584

Fonte: Autoria própria.

Os valores médios de energia de ativação (E_a) e desvios padrão das misturas carvão-BC e carvão-BS em atmosfera de combustão e oxidação, obtidos a partir do método *Model Free Kinetics* são apresentados na Tabela 13. Os valores de energia de ativação correspondem à média de valores entre 10 e 90 % de conversão. Nota-se que, em atmosfera de

oxicombustão, o valor médio da energia de ativação registrada para as proporções de 50 e 75% para a mistura carvão-BC e 10, 25 e 50% para a mistura carvão-BS são menores que o registrado em atmosfera de combustão. Em atmosfera de combustão, para as mistura carvão-biomassa com 10 e 25% de BC e BS, o valor de energia de ativação registrado é inferior ao do carvão mineral puro (124 kJ mol^{-1}). Em atmosfera de oxicombustão ambas as misturas apresentam valor de energia de ativação superior a 113 kJ mol^{-1} , valor referente ao carvão mineral puro em atmosfera de oxicombustão.

A energia de ativação de misturas carvão e biomassa tem uma tendência crescente com o aumento da proporção de biomassa na mistura (BURATTI et al., 2015). De acordo com os resultados obtidos para ambas as biomassas, pode-se observar que os menores valores de energia de ativação são observados até 25% de biomassa na mistura. Para Kocabas-Atakli; Okyay-oner; Yurum (2015) a co-combustão de carvão e biomassa melhora a combustão do carvão e os menores valores de energia de ativação podem ser notados até 20% de biomassa na mistura. Os resultados apresentados por Gil et al. (2010) demonstram que em proporções acima de 50% de biomassa na mistura, a presença do carvão não afeta significativamente a combustão e os valores de energia de ativação não sofrem grandes variações.

Tabela 13 - Valores de energia de ativação e desvio padrão das misturas em atmosfera de combustão e oxicombustão.

Fração mássica	E_a (kJ mol^{-1}) Combustão	E_a (kJ mol^{-1}) Oxicombustão
10% - BC	118 ± 6	132 ± 8
25% - BC	123 ± 41	152 ± 13
50% - BC	168 ± 15	145 ± 8
75% - BC	168 ± 13	155 ± 7
10% - BS	124 ± 10	119 ± 3
25% - BS	117 ± 8	116 ± 10
50% - BS	144 ± 8	130 ± 8
75% - BS	148 ± 18	187 ± 17

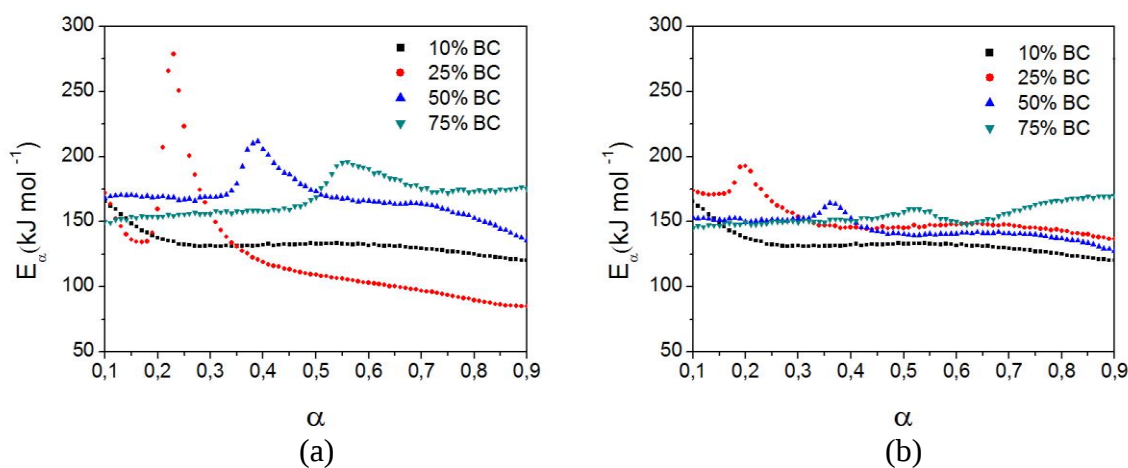
Fonte: Autoria própria.

Os perfis da variação da energia de ativação (E_a) em função da conversão (α) das misturas de carvão-BC e carvão-BS são apresentados nas Figuras 34 e 35, respectivamente. Em ambas as atmosferas, até a proporção de 50% de biomassa nas misturas carvão-BC e carvão-BS, os valores de energia de ativação diminuem com o aumento do grau de conversão. Este comportamento está de acordo com o apresentado por Aboyade et al. (2011) e Leroy et

al. (2010). Para a proporção de 75% de biomassa na mistura, em ambas as atmosferas, registra-se um aumento da energia de ativação com a aumento do grau de conversão. Comparando-se os valores do grau de sinergismo apresentado na Tabela 7 com o comportamento das curvas E_α versus α , pode-se supor que para a proporção de 75% de biomassa na mistura o sinergismo entre os componentes da mistura aumenta a complexidade da reação de combustão, elevando assim, os valores de energia de ativação.

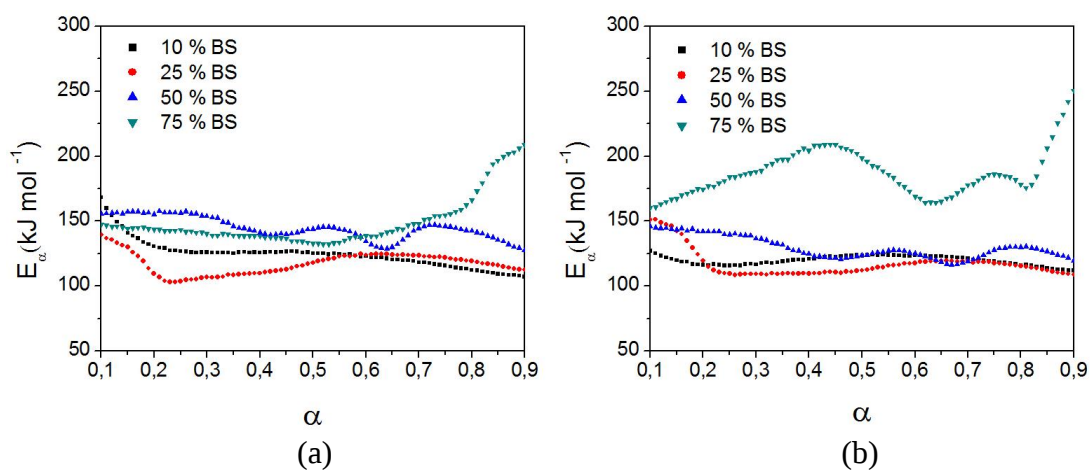
Nas misturas carvão-BC em ambas as atmosferas é possível observar um aumento no valor de E_α entre 20-30 % de conversão na proporção de 25 % de biomassa, entre 35-45 % de conversão na proporção de 50 % e entre 50-60 % de conversão na proporção de 75 %. Este evento é o mesmo observado nos perfis da variação da E_α em função de α do BC puro e corresponde ao fim do evento de decomposição da celulose e início da decomposição da lignina residual, porém para o material puro foi observado uma redução do valor de E_α e para as misturas é observado um aumento no valor de E_α . Este comportamento observado nas misturas pode estar relacionado a interação entre o início do evento de decomposição da lignina residual e início da combustão do carvão.

Figura 34 - Energia de ativação (E_α) versus conversão (α) da decomposição térmica de misturas carvão-BC em atmosfera de combustão e oxicomustão.



Fonte: Autoria própria.

Figura 35 - Energia de ativação (E_a) versus conversão (α) da decomposição térmica de misturas carvão-BS em atmosfera de combustão e oxicomustão.



Fonte: Autoria própria.

As Tabelas 14 e 15 apresentam os valores de E_a das misturas carvão-BC e carvão-BS em atmosfera de combustão e oxicomustão para as conversões entre 10 e 90% com intervalo de 10%.

Tabela 14 - Energia de ativação entre 10 e 90% de conversão para misturas carvão-BC em atmosfera de combustão e oxicombustão.

	Conversão	10 % BC (kJ mol ⁻¹)	25% BC (kJ mol ⁻¹)	50% BC (kJ mol ⁻¹)	75% BC (kJ mol ⁻¹)
Combustão	0,1	111	172	168	150
	0,2	111	160	169	154
	0,3	117	156	169	156
	0,4	123	119	206	158
	0,5	126	109	173	169
	0,6	125	103	166	191
	0,7	121	97	164	175
	0,8	114	90	153	173
	0,9	110	85	136	175
Oxicombustão	0,1	166	174	153	145
	0,2	138	193	150	150
	0,3	132	154	153	150
	0,4	132	146	153	151
	0,5	133	145	140	157
	0,6	132	147	141	150
	0,7	129	148	141	157
	0,8	125	143	137	166
	0,9	120	137	128	170

Fonte: Autoria própria.

Tabela 15 - Energia de ativação entre 10 e 90% de conversão para misturas carvão-BS em atmosfera de combustão e oxicombustão.

	Conversão	10% BS (kJ mol ⁻¹)	25% BS (kJ mol ⁻¹)	50% BS (kJ mol ⁻¹)	75% BS (kJ mol ⁻¹)
Combustão	0,1	168	139	156	147
	0,2	130	109	155	143
	0,3	126	107	154	140
	0,4	126	110	141	139
	0,5	125	118	144	133
	0,6	123	124	135	139
	0,7	118	124	145	148
	0,8	112	119	142	166
	0,9	107	112	128	209
Oxicombustão	0,1	127	151	146	160
	0,2	116	119	142	174
	0,3	117	109	137	188
	0,4	121	109	125	204
	0,5	123	112	124	198
	0,6	124	117	125	169
	0,7	121	119	119	178
	0,8	116	115	130	178
	0,9	112	109	120	251

Fonte: Autoria própria.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

Neste estudo foram determinadas as características físico-químicas e o comportamento térmico do carvão brasileiro CE 4500, bagaço de cana-de-açúcar, bagaço de sorgo biomassa e as suas respectivas misturas carvão-BC e carvão-BS nas proporções de 10, 25, 50 e 75% de biomassa. Os experimentos foram realizados em atmosfera de combustão convencional (20% O₂ e 80% N₂) e atmosfera típica de oxidação (20% O₂ e 80% CO₂) com o objetivo de avaliar a influência da atmosfera nos parâmetros de combustão dos materiais.

Por meio da análise imediata observou-se que ambas as biomassas apresentaram elevado conteúdo de material volátil, que está relacionado à maior reatividade da biomassa em comparação ao carvão mineral. Entre os materiais estudados, o carvão possui a maior proporção de carbono fixo (36,9%), fator que pode justificar o valor de poder calorífico superior (PCS) superior a ambas as biomassas. O valor do PCS determinado experimentalmente para a amostra de carvão foi de 18,81 MJ kg⁻¹. O valor de PCS determinados para as biomassas foi de 17,33 MJ kg⁻¹ para o bagaço de cana-de-açúcar e 17,72 MJ kg⁻¹ para o bagaço de sorgo biomassa.

Nos testes termogravimétricos, quando se substitui N₂ por CO₂, notou-se uma maior oxidação, um aumento na reatividade e uma redução dos valores de temperatura de ignição, *burnout* e temperatura máxima de pico para ambos os materiais, quando estes foram testados separadamente. Para as misturas de carvão-BC e carvão-BS, em ambas as proporções não foram observadas mudanças significativas no comportamento térmico quando o N₂ foi substituído por CO₂.

Por meio da determinação do valor do índice de combustão foi possível quantificar o desempenho da combustão dos materiais e suas misturas. Ambas as biomassas possuem um valor de índice de combustão superior ao carvão, resultado que está relacionado à maior reatividade das biomassas e ao fato de entrarem em combustão em temperatura inferior ao carvão. Comparando-se as duas biomassas, o bagaço de cana-de-açúcar apresentou um desempenho de combustão superior ao do bagaço de sorgo. Com as misturas de carvão e biomassa foi observado uma melhora no desempenho da combustão do carvão a partir de 10% de biomassa na mistura, sendo o aumento do valor do índice de combustão proporcional ao

aumento da proporção de biomassa. Quando se substitui N_2 por CO_2 , nota-se uma melhora no desempenho da queima para os materiais puros e suas misturas. A melhora no desempenho da combustão é quantificada pelo aumento do valor do índice de combustão em atmosfera de oxidação.

Para a determinação dos valores de energia de ativação optou-se por um intervalo único entre a temperatura de ignição e temperatura de *burnout* para as biomassas e um intervalo entre a temperatura de início da quimissorção e temperatura de *burnout* para a mostra de carvão. Para os materiais puros, quando o N_2 foi substituído por CO_2 , observou-se uma redução dos valores de energia de ativação (E_a). O bagaço de cana-de-açúcar é a biomassa que apresenta o menor valor médio de E_a em ambas as atmosferas, sendo 147 kJ mol^{-1} em atmosfera de combustão e 96 kJ mol^{-1} em oxidação.

Para as misturas carvão-BC e carvão-BS, os menores valores de energia de ativação foram registrados até a proporção de 25% de biomassa na mistura em ambas as atmosferas. Em atmosfera de combustão os valores de energia de ativação até a proporção de 25% de biomassa são menores que o registrado para o carvão puro.

Pode-se concluir que a atmosfera de oxidação não afeta de forma negativa a queima dos materiais. Pode-se observar uma melhora significativa nos parâmetros tais como índice de combustão e energia de ativação quando os materiais são testados em atmosfera de oxidação. Entre as biomassas testadas, apesar de o bagaço de cana-de-açúcar apresentar um menor valor de PCS, o desempenho da combustão medido pelo valor do índice de combustão é superior ao bagaço de sorgo, e o valor de energia de ativação do bagaço de cana-de-açúcar é inferior ao bagaço de sorgo tanto em atmosfera de combustão quanto em atmosfera de oxidação.

Considerando todos os parâmetros avaliados, comparando-se as biomassas testadas, pode-se concluir que apesar do bagaço de cana-de-açúcar e suas misturas com o carvão ter apresentado um potencial maior para aplicação em processos termoquímicos para a geração de energia limpa, os resultados foram próximos. Assim, o bagaço de sorgo biomassa é uma alternativa viável para ser utilizado na geração de energia no período de entressafra da cana-de-açúcar.

Quando os materiais foram testados em atmosfera de oxidação, pode-se observar uma melhora nos parâmetros de combustão, porém este resultado pode estar relacionado mais com as propriedades físico-químicas e características estruturais dos materiais do que com a atmosfera de combustão.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinar o conteúdo de hemicelulose, celulose e lignina para as amostras de bagaço de cana-de-açúcar e bagaço de sorgo biomassa.
- Estudar o comportamento dos materiais em atmosfera de oxidação com diferentes concentrações de CO₂ no gás de combustão.
- Determinar a energia de ativação dos materiais para cada etapa de decomposição.
- Estudar o efeito da granulometria do material sobre os resultados da análise porosimétrica.
- Avaliar o comportamento da queima dos materiais estudados (puros e misturas) em sistemas de fluidização.

REFERÊNCIAS

- ABOYADE, A. O. et al. Non-isothermal kinetic analysis of the devolatilization of corn cobs and sugar cane bagasse in an inert atmosphere. **Thermochimica Acta**, v. 517, n. 1-2, p. 81–89, 2011.
- ABOYADE, A. O. et al. Thermogravimetric study of the pyrolysis characteristics and kinetics of coal blends with corn and sugarcane residues. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 310–320, fev. 2013.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). Atlas de energia elétrica do Brasil. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**, p. 63–74, 2008.
- AHMARUZZAMAN, M. Proximate analyses and predicting HHV of chars obtained from cocracking of petroleum vacuum residue with coal, plastics and biomass. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 11, p. 5043–5050, 2008.
- AIMAN, S.; STUBINGTON, J. F. The pyrolysis kinetics of bagasse at low heating rates. **Biomass and Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 113–120, jan. 1993.
- AL-NAIEMA, I. et al. Impacts of co-firing biomass on emissions of particulate matter to the atmosphere. **Fuel**, v. 162, p. 111–120, 2015.
- AL-SHEMMERI, T. T.; YEDLA, R.; WARDLE, D. Thermal characteristics of various biomass fuels in a small scale biomass combustor. **Applied Thermal Engineering**, abr. 2015.
- ANDRIĆ, I. et al. Environmental performance assessment of retrofitting existing coal fired power plants to co-firing with biomass: carbon footprint and emergy approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 103, p. 13–27, set. 2015.
- ARIAS, B. et al. Effect of biomass blending on coal ignition and burnout during oxy-fuel combustion. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2753–2759, set. 2008.
- ÁVILA, I. et al. Use of a fluidized bed combustor and thermogravimetric analyzer for the study of coal ignition temperature. **Applied Thermal Engineering**, v. 114, p. 984–992, 2017.
- BHAGAVATULA, A. et al. Evaluation of thermal evolution profiles and estimation of kinetic parameters for pyrolysis of coal/corn stover blends using thermogravimetric analysis. **Journal of Fuels**, v. 2014, p. 1–12, 2014.

BLACK, S. et al. Effects of firing coal and biomass under oxy-fuel conditions in a power plant boiler using CFD modelling. **Fuel**, v. 113, p. 780–786, nov. 2013.

BRITISH PETROLEUM. **BP Statistical Review of World Energy**. Disponível em: <<http://bp.com/statisticalreview>>. Acesso em: 11 set. 2015.

BURATTI, C. et al. Thermogravimetric analysis of the behavior of sub-bituminous coal and cellulosic ethanol residue during co-combustion. **Bioresource Technology**, v. 186, p. 154–62, jun. 2015.

CARVALHO JUNIOR, J. ANDRADE DE; MACQUAY, M. Q. **Princípios de combustão aplicada**. Florianópolis: UFSC, 2007.

CARVALHO, W. S. et al. Thermogravimetric analysis and analytical pyrolysis of a variety of lignocellulosic sorghum. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 95, p. 337–345, mar. 2015.

CHANNIWALA, S. .; PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, v. 81, p. 1051–1063, 2002.

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

CHEN, Y.; MORI, S.; PAN, W. Studying the mechanisms of ignition of coal particles by TG-DTA. **Thermochimica Acta**, v. 275, n. September 1994, p. 149–158, 1996.

CHEN, Z. et al. Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis. **Bioresource technology**, v. 192, p. 441–50, set. 2015.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. **A Geração termoeletrica com a queima do bagaço de cana-de-açúcar no Brasil: análise do desempenho da safra 2009-2010**, 2011. Disponível em: < <http://www.agricultura.gov.br> >. Acesso em: 20 abr. 2016.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar: Safra 2015/16**. Brasília, 2015a. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 09 abr. 2016.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. **Perspectivas para a agropecuária**, 2015b. Disponível em: <Disponível em: <http://www.conab.gov.br> >

CORRÊA DA SILVA, R.; DE MARCHI NETO, I.; SILVA SEIFERT, S. Electricity supply

security and the future role of renewable energy sources in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 328–341, 2016.

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

CRNKOVIC, P. M. et al. O efeito da granulometria na decrepitação durante a decomposição térmica de calcários e carvão. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 58–61, 2004.

CRUZ, G.; CRNKOVIC, P. M. Investigation into the kinetic behavior of biomass combustion under N₂/O₂ and CO₂/O₂ atmospheres. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 2, p. 1003–1011, 2016.

DA SILVA FILHO, C. G.; MILIOLI, F. E. A thermogravimetric analysis of the combustion of a Brazilian mineral coal. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 98–103, 2008.

DA SILVA, D. R. et al. Pyrolysis , combustion and oxy-combustion studies of sugarcane industry wastes and its blends. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 309–318, 2015.

DE LAS OBRAS-LOSCERTALES, M. et al. NO and N₂O emissions in oxy-fuel combustion of coal in a bubbling fluidized bed combustor. **Fuel**, v. 150, p. 146–153, jun. 2015.

DE QUEIROZ, A. R. et al. Climate change impacts in the energy supply of the Brazilian hydro-dominant power system. **Renewable Energy**, v. 99, p. 379–389, 2016.

DEMIRBAŞ, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 41, n. 6, p. 633–646, abr. 2000.

DRIEMEIER, C. et al. Characterization of sugarcane bagasse powders. **Powder Technology**, v. 214, n. 1, p. 111–116, 2011.

DU, L.; MAO, J. Estimating the environmental efficiency and marginal CO₂ abatement cost of coal-fired power plants in China. **Energy Policy**, v. 85, p. 347–356, out. 2015.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA, E. **Sorgo biomassa é ótima opção para geração de energia**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2246665/sorgo-biomassa-e-otima-opcao-para-geracao-de-energia>>. Acesso em: 2 ago. 2016.

EPE- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Balanço Energético Nacional. p. 292, 2016. Disponível em: <<https://www.ben.epe.gov.br>>. Acesso em: 2 dez. 2016.

- FAO; FOOD AND AGRICULTURAL COMMODITIES PRODUCTION. **Countries by commodity, Sugarcane**. Disponível em: <<http://faostat3.fao.org/home/E>>. Acesso em: 7 set. 2015.
- FARIAS, F. O. M. **Caracterização de biomassas brasileiras para fins de aproveitamento energético**. 2012. 113 f. (Dissertação mestrado). Universidade estadual de campinas (UNICAMP), Campinas, 2012.
- FARROW, T. S. **A FUNDAMENTAL STUDY OF BIOMASS OXY-FUEL COMBUSTION AND CO-COMBUSTION**. Nottingham: University of Nottingham, 2013.
- FARROW, T. S.; SUN, C.; SNAPE, C. E. Impact of CO₂ on biomass pyrolysis, nitrogen partitioning, and char combustion in a drop tube furnace. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 323–331, maio 2015.
- FERRARA, F. et al. Pyrolysis of coal, biomass and their blends: performance assessment by thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 171, p. 433–41, nov. 2014.
- FRAU, C. et al. Characterization of several kinds of coal and biomass for pyrolysis and gasification. **Fuel**, v. 152, p. 138–145, out. 2014.
- FU, C. et al. Thermal efficiency of coal-fired power plants: From theoretical to practical assessments. **Energy Conversion and Management**, v. 105, p. 530–544, nov. 2015.
- GARCÍA, R. et al. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 249–258, 2012.
- GARCÍA, R. et al. Spanish biofuels heating value estimation. Part I: Ultimate analysis data. **Fuel**, v. 117, n. PARTB, p. 1130–1138, 2014a.
- GARCÍA, R. et al. Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data. **Fuel**, v. 117, n. PARTB, p. 1139–1147, 2014b.
- GIL, M. V et al. Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5601–8, jul. 2010.
- GOLDFARB, J. L.; CEYLAN, S. Second-generation sustainability: Application of the distributed activation energy model to the pyrolysis of locally sourced biomass–coal blends for use in co-firing scenarios. **Fuel**, v. 160, p. 297–308, 2015.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2nd Ed ed. Boston: Academic Press, 1997.
- GUIMARÃES, J. L. et al. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd

- fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**, v. 30, n. 3, p. 407–415, nov. 2009.
- GUO, J. et al. Numerical investigation on oxy-combustion characteristics of a 200MWe tangentially fired boiler. **Fuel**, v. 140, p. 660–668, jan. 2015.
- HAYKIRI-ACMA, H. et al. Controlling the excess heat from oxy-combustion of coal by blending with biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 11, p. 1569–1575, nov. 2010.
- HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S. Synergy in devolatilization characteristics of lignite and hazelnut shell during co-pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 3, p. 373–380, 2007.
- HECHT, E. S. et al. Effect of CO₂ gasification reaction on oxy-combustion of pulverized coal char. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 33, n. 2, p. 1699–1706, jan. 2011.
- HEIL, P. et al. Experimental investigation on the effect of O₂ and CO₂ on burning rates during oxyfuel combustion of methane. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 33, n. 2, p. 3407–3413, jan. 2011.
- HOFFMANN, B. S.; SZKLO, A.; SCHAEFFER, R. An evaluation of the techno-economic potential of co-firing coal with woody biomass in thermal power plants in the south of Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 45, p. 295–302, out. 2012.
- IDRIS, S. S. et al. Investigation on thermochemical behaviour of low rank Malaysian coal, oil palm biomass and their blends during pyrolysis via thermogravimetric analysis (TGA). **Bioresource Technology**, v. 101, n. 12, p. 4584–4592, jun. 2010.
- IDRIS, S. S.; RAHMAN, N. A.; ISMAIL, K. Combustion characteristics of Malaysian oil palm biomass, sub-bituminous coal and their respective blends via thermogravimetric analysis (TGA). **Bioresource Technology**, v. 123, p. 581–91, nov. 2012.
- IONASHIRO, M.; GIGANTE, A. CRISTINA; CAIRES, F. J. **Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial**. 2^a. ed. Araraquara: Vesper, 2012.
- IPCC. **Climate Change**. Geneva: Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014.
- IRFAN, M. F. et al. Kinetics of gasification of coal, biomass and their blends in air (N₂/O₂) and different oxy-fuel (O₂/CO₂) atmospheres. **Energy**, v. 37, n. 1, p. 665–672, jan. 2012.
- JENKINS, B. . et al. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 54, n. 1-3, p. 17–46, 1998.

- JURADO, N. et al. Oxy-combustion Studies Into the Co –Firing of Coal and Biomass Blends: Effects on Heat Transfer, Gas and Ash Compositions. **Energy Procedia**, v. 63, p. 440–452, 2014.
- KALKREUTH, W. et al. Depositional setting, petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 2. South Santa Catarina Coalfield, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v. 84, n. 3-4, p. 213–236, dez. 2010.
- KARATEPE, N.; KUÇUKBAYRAK, S. Proximate analysis of some Turkish lignites by thermogravimetry. **Thermochimica Acta**, v. 213, n. C, p. 147–150, 1993.
- KAZANC, F. et al. Emissions of NO_x and SO₂ from Coals of Various Ranks , Bagasse , and Coal-Bagasse Blends Burning in O₂/N₂ and O₂/CO₂ Environments . **Energy & Fuels**, v. 25, n. 7, p. 2850–2861, jun. 2011.
- KLASS, D. L.; KLASS, D. L. Chapter 7 – Thermal Conversion: Combustion. In: **Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals**. 1998. p. 191–224.
- KOCABAS-ATAKLI, Z.; OKYAY-ONER, F.; YURUM, Y. Combustion characteristics of Turkish hazelnut shell biomass, lignite coal, and their respective blends via thermogravimetric analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 119, n. 3, p. 1723–1729, 2015.
- KRERKKAIWAN, S. et al. Synergetic effect during co-pyrolysis/gasification of biomass and sub-bituminous coal. **Fuel Processing Technology**, v. 115, p. 11–18, nov. 2013.
- KUMAR, A. et al. A review on biomass energy resources, potential, conversion and policy in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 530–539, maio 2015.
- KWON, K. C. et al. Catalytic deoxygenation of liquid biomass for hydrocarbon fuels. **Renewable Energy**, v. 36, n. 3, p. 907–915, mar. 2011.
- LEROY, V. et al. Kinetic study of forest fuels by TGA: Model-free kinetic approach for the prediction of phenomena. **Thermochimica Acta**, v. 497, n. 1-2, p. 1–6, 2010.
- LEVER, T. et al. ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014). **Pure and Applied Chemistry**, v. 86, n. 4, p. 545–553, 2014.
- LI, S. et al. Co-pyrolysis characteristic of biomass and bituminous coal. **Bioresource Technology**, v. 179, p. 414–20, mar. 2015.
- LIM, M. T. et al. Technologies for measurement and mitigation of particulate emissions from domestic combustion of biomass: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 49, p. 574–584, set. 2015.

- LIU, Z. et al. Influence of biomass on coal combustion based on thermogravimetry and Fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 122, n. 3, p. 1289–1298, 2015.
- LOPES SILVA, D. A. et al. Life cycle assessment of the sugarcane bagasse electricity generation in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 532–547, abr. 2014.
- LÓPEZ, R. et al. Oxy-combustion of corn, sunflower, rape and microalgae bioresidues and their blends from the perspective of thermogravimetric analysis. **Energy**, v. 74, p. 845–854, set. 2014a.
- LÓPEZ, R. et al. Differences between combustion and oxy-combustion of corn and corn–rape blend using thermogravimetric analysis. **Fuel Processing Technology**, v. 128, p. 376–387, dez. 2014b.
- LU, J. J.; CHEN, W. H. Investigation on the ignition and burnout temperatures of bamboo and sugarcane bagasse by thermogravimetric analysis. **Applied Energy**, v. 160, p. 49–57, 2015.
- MACKRORY, A. J.; TREE, D. R. Measurement of nitrogen evolution in a staged oxy-combustion coal flame. **Fuel**, v. 93, p. 298–304, mar. 2012.
- MANOJ, B.; KUNJOMANA, A. G.; CHANDRASEKHARAN, K. A. Chemical leaching of low rank coal and its characterization using SEM / EDAX and FTIR. **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**, v. 8, n. 10, p. 821–832, 2009.
- MARINOV, S. P. et al. Combustion behaviour of some biodesulphurized coals assessed by TGA/DTA. **Thermochimica Acta**, v. 497, n. 1-2, p. 46–51, 2010.
- MASNADI, M. S. et al. Fuel characterization and co-pyrolysis kinetics of biomass and fossil fuels. **Fuel**, v. 117, p. 1204–1214, 2014.
- MAY, A.; SOUZA, V. F. DE; GRAVINA, G. D. A. Plant population and row spacing on biomass sorghum yield performance. **Ciência Rural**, p. 434–439, 2014.
- MOINE, E. C. et al. Thermal oxidation study of Moroccan oil shale: A new approach to non-isothermal kinetics based on deconvolution procedure. **Fuel**, v. 180, p. 529–537, 2016.
- MOON, C. et al. Effect of blending ratio on combustion performance in blends of biomass and coals of different ranks. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 47, p. 232–240, maio 2013.

- MORITA, E. DE S.; PÉCORA, A. A. B.; RAMIREZ-BEHAINNE, J. J. **Co-pyrolysis of pinus sawdust and coal in fixed bed bench scale reactor**. 22nd International Congress of Mechanical Engineering (COBEM 2013). **Anais...**Ribeirão Preto: 2013
- MORÓN, W.; RYBAK, W. NO_x and SO₂ emissions of coals, biomass and their blends under different oxy-fuel atmospheres. **Atmospheric Environment**, v. 116, p. 65–71, 2015.
- MORTARI, D. A et al. Study of thermal decomposition and ignition temperature of bagasse, coal and their blends. **Thermal Engineering**, v. 9, p. 81–88, dez. 2010.
- NIU, S.; HAN, K.; LU, C. Characteristic of coal combustion in oxygen/carbon dioxide atmosphere and nitric oxide release during this process. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 1, p. 532–537, jan. 2011a.
- NIU, S.; HAN, K.; LU, C. Characteristic of coal combustion in oxygen/carbon dioxide atmosphere and nitric oxide release during this process. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 1, p. 532–537, jan. 2011b.
- NOAA- ESRL. **Global greenhouse gas reference network**. Disponível em: <<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>>. Acesso em: 26 ago. 2015.
- NUNES, K. G. PACHECO. **Determinação dos parâmetros cinéticos da reação de oxicombustão de carvão mineral**. 2012. 93 f. (Dissertação mestrado). Universidade federal do rio grande do sul, Porto Alegre, 2012.
- OLIVEIRA, M. DE. Opção produtiva - Sorgo é plantado para produzir etanol na entressafra de cana. **Rev. Pesqui. FAPESP**, p. 62–65, 2012.
- OUENSANGA, A.; PICARD, C. Thermal degradation of sugar cane bagasse. **Thermochimica Acta**, v. 125, p. 89–97, mar. 1988.
- PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel**, v. 84, n. 5, p. 487–494, 2005.
- PÉCORA, A. A. B. et al. Prediction of the combustion process in fluidized bed based on physical-chemical properties of biomass particles and their hydrodynamic behaviors. **Fuel Processing Technology**, v. 124, p. 188–197, 2014.
- PEREGO, C.; BOSETTI, A. Biomass to fuels: The role of zeolite and mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 144, n. 1-3, p. 28–39, out. 2011.
- PORTAL BRASIL. **Brasil é destaque global no uso de biomassa**. Disponível em: <www.brasil.gov.br/infraestrutura/2011/12/brasil-e-destaque-global-no-uso-de-biomassa>.

Acesso em: 8 ago. 2016.

RAMAJO-ESCALERA, B. et al. Model-free kinetics applied to sugarcane bagasse combustion. **Thermochimica Acta**, v. 448, n. 2, p. 111–116, set. 2006.

RIAZA, J. et al. Oxy-fuel combustion of coal and biomass blends. **Energy**, v. 41, n. 1, p. 429–435, 2012.

RIAZA, J. et al. Ignition and NO emissions of coal and biomass blends under different Oxy-fuel atmospheres. **Energy Procedia**, v. 37, p. 1405–1412, 2013.

ROBBINS, S. J. et al. The effect of coal rank on biogenic methane potential and microbial composition. **International Journal of Coal Geology**, v. 154, p. 205–212, 2016.

RODRIGUEZ-IRURETAGOIANA, A. et al. Fate of hazardous elements in agricultural soils surrounding a coal power plant complex from Santa Catarina (Brazil). **The Science of the total environment**, v. 508, p. 374–82, 1 mar. 2015.

RUSCIO, A. D. **Particulate emissions from combustion of biomass in conventional combustion (Air) and Oxy-Combustion conditions**. Northeastern University, 2013.

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

SARKI YANDOKA, B. M. et al. Geochemistry of the cretaceous coals from Lamja Formation, Yola Sub-basin, Northern Benue Trough, NE Nigeria: Implications for paleoenvironment, paleoclimate and tectonic setting. **Journal of African Earth Sciences**, v. 104, p. 56–70, abr. 2015.

SATHRE, R. Comparing the heat of combustion of fossil fuels to the heat accumulated by their lifecycle greenhouse gases. **Fuel**, v. 115, p. 674–677, jan. 2014.

SCHEFFKNECHT, G. et al. Oxy-fuel coal combustion—A review of the current state-of-the-art. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, p. S16–S35, 2011.

SIA, S.-G.; ABDULLAH, W. H. Concentration and association of minor and trace elements in Mukah coal from Sarawak, Malaysia, with emphasis on the potentially hazardous trace elements. **International Journal of Coal Geology**, v. 88, n. 4, p. 179–193, dez. 2011.

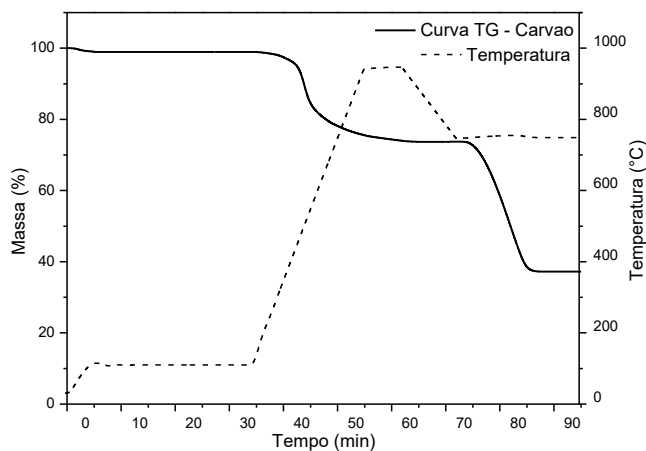
SLOPIECKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Applied Energy**, v. 97, p. 491–497, set. 2012.

TABET, F.; GÖKALP, I. Review on CFD based models for co-firing coal and biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 1101–1114, nov. 2015.

- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808, 2001.
- TOFTEGAARD, M. B. et al. Oxy-fuel combustion of solid fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 5, p. 581–625, out. 2010.
- TOGNOTTI, L. et al. Measurement of Ignition Temperature of Coal Particles Using a Thermogravimetric Technique. **Combustion Science and Technology**, v. 44, n. 1-2, p. 15–28, 1985.
- TORQUATO, L. D. M. et al. New approach for proximate analysis by thermogravimetry using CO₂ atmosphere. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2016.
- VAMVUKA, D. et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. **Fuel**, v. 82, n. 15-17, p. 1949–1960, 2003.
- VAMVUKA, D.; SFAKIOTAKIS, S. Combustion behaviour of biomass fuels and their blends with lignite. **Thermochimica Acta**, v. 526, n. 1-2, p. 192–199, nov. 2011.
- VAN DE VELDEN, M. et al. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renewable Energy**, v. 35, n. 1, p. 232–242, jan. 2010.
- VASSILEV, S. V. et al. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. **Fuel**, v. 105, p. 40–76, mar. 2013.
- VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; VASSILEVA, C. G. An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part II. Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types. **Fuel**, v. 117, p. 152–183, jan. 2014.
- VASSILEV, S. V.; VASSILEVA, C. G.; BAXTER, D. Trace element concentrations and associations in some biomass ashes. **Fuel**, v. 129, p. 292–313, ago. 2014.
- VASSILEV, S. V.; VASSILEVA, C. G.; VASSILEV, V. S. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview. **Fuel**, v. 158, p. 330–350, out. 2015.
- VYAZOVKIN, S. Model-free kinetics: Staying free of multiplying entities without necessity. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 83, n. 1, p. 45–51, 2006.
- VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Kinetics in solids. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 48, p. 125–149, 1997.

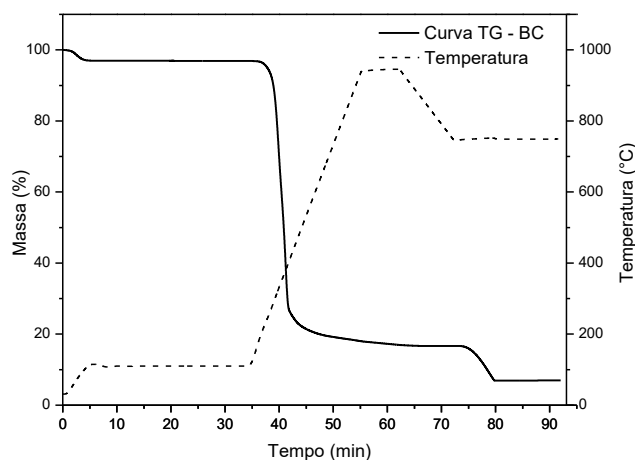
- VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. **Thermochimica Acta**, v. 340-341, p. 53–68, dez. 1999.
- WALL, T. et al. An overview on oxyfuel coal combustion—State of the art research and technology development. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, n. 8, p. 1003–1016, ago. 2009.
- WERKELIN, J. et al. Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels. **Fuel**, v. 89, n. 2, p. 481–493, 2010.
- WORLD COAL INSTITUTE. **The coal resource: a comprehensive overview of coal theworld coal institute**, 2013. Disponível em: <[http:// www.worldcoal.org/](http://www.worldcoal.org/)>. Acesso em: 20 ago. 2016.
- XIE, Z.; MA, X. The thermal behaviour of the co-combustion between paper sludge and rice straw. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 611–618, out. 2013.
- XING, P. et al. A comparative assessment of biomass ash preparation methods using X-ray fluorescence and wet chemical analysis. **Fuel**, p.161-165, 2016.
- YUZBASI, N. S.; SELÇUK, N. Air and oxy-fuel combustion characteristics of biomass/lignite blends in TGA-FTIR. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 5, p. 1101–1108, 2011.
- ZHAN, J. et al. Analysis on the governing reactions in coal oxidation at temperatures up to 400 °C. **International Journal of Clean Coal and Energy**, v. 3, p. 19–28, 2014.
- ZHOU, C. et al. Investigation on thermal and trace element characteristics during co-combustion biomass with coal gangue. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 454–462, 8 nov. 2015.
- ZHOU, C. et al. Co-combustion of bituminous coal and biomass fuel blends: Thermochemical characterization, potential utilization and environmental advantage. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 418–427, 2016a.
- ZHOU, C. et al. Combustion characteristics and arsenic retention during co-combustion of agricultural biomass and bituminous coal. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 218–224, 23 abr. 2016b.

APÊNDICE A: Curvas TG obtidas na análise imediata do (a) carvão, (b) bagaço de cana-de-açúcar e (c) bagaço de sorgo biomassa.



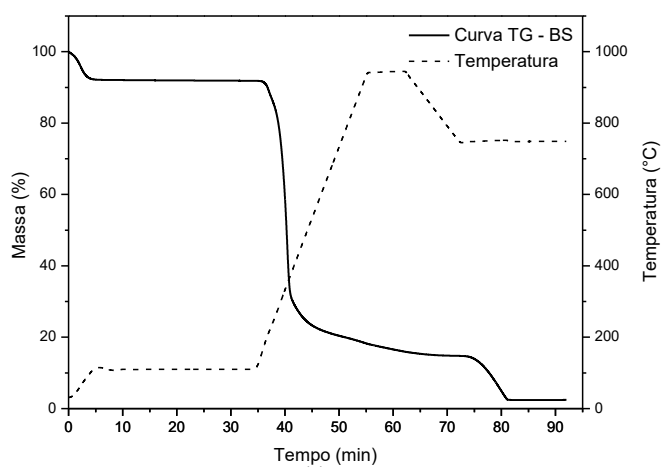
(a)

Fonte: Autoria própria.



(b)

Fonte: Autoria própria.



(c)

Fonte: Autoria própria.