

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

SÂMILLA GABRIELLA COÊLHO ALMEIDA

**Valorização de biomassa residual da cana-de-açúcar através de processos
termoquímicos**

Orientadora: Profa. Dra. Kelly Johana Dussán Medina

Co-orientadora: Profa. Dra. Maria Angélica Martins Costa

ARARAQUARA

2020

SÂMILLA GABRIELLA COÊLHO ALMEIDA

**Valorização de biomassa residual da cana-de-açúcar através de processos
termoquímicos**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Biotecnologia do Instituto de Química, UNESP, Araraquara-SP, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

Orientadora:

Profa. Dra. Kelly Johana Dussán Medina

Co-orientadora:

Profa. Dra. Maria Angélica Martins Costa

ARARAQUARA

2020

FICHA CATALOGRÁFICA

A447v Almeida, Sâmilla Gabriella Coêlho de
Valorização de biomassa residual da cana-de-açúcar
através de processos termoquímicos / Sâmilla Gabriella
Coêlho de Almeida. – Araraquara : [s.n.], 2020
108 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química

Orientador: Kelly Johana Dussán Medina

Coorientador: Maria Angélica Martins Costa

1. Biomassa. 2. Cana-de-açúcar. 3. Carbonização.
4. Combustão. 5. Biochar. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

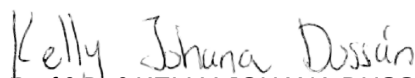
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Valorização de biomassa residual da cana-de-açúcar através de processos termoquímicos"

AUTORA: SÂMILLA GABRIELLA COÊLHO DE ALMEIDA

ORIENTADORA: KELLY JOHANA DUSSAN MEDINA

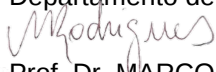
COORIENTADORA: MARIA ANGELICA MARTINS COSTA

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em BIOTECNOLOGIA, pela Comissão Examinadora:



Prof.^a Dr.^a KELLY JOHANA DUSSAN MEDINA

Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. MARCOS VINICIUS RODRIGUES

Instituto de Ciência e Tecnologia / Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL - Poços de Caldas



Prof.^a Dr.^a VÁDILA GIOVANA GUERRA BÉTTEGA

Departamento de Engenharia Química / Universidade Federal de São Carlos - UFSCar - São Carlos

Araraquara, 24 de julho de 2020

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Sâmilla Gabriella Coelho Almeida

Nome em citações bibliográficas: Almeida, S. G. C

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Departamento de Engenharia, Física e Matemática, Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP. Rua Prof. Francisco Degni, 55, Bairro Quitandinha, CEP: 14800-060 – Araraquara, SP.

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2018 – ATUAL – Mestrado em andamento em Biotecnologia (Conceito CAPES 6). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Brasil. Título: Valorização de biomassa residual da cana-de-açúcar através de processos termoquímicos, Bolsista FAPESP Processo No. 2018/03921-3, Orientadora: Profa. Dra. Kelly Johana Dussán Medina e Co-Orientadora: Profa. Dra. Maria Angélica Martins Costa.

2019 – 2020 – Período: 4 meses. Bolsa de Estudo e Pesquisa no Exterior – BEPE – FAPESP (Processo No. 2019/16806-0). Universidade de Aveiro – Portugal. Título: Aplicação de processo termoquímico na mistura palha/bagaço de cana-de-açúcar. Orientadora no Brasil: Profa. Dra. Kelly Johana Dussán Medina e Orientador no Exterior: Prof. Dr. Luís Antonio Tarelho.

2012 – 2017 – Graduação em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia. Universidade Federal do Tocantins, UFT, Brasil. Título: Estudo da biodegradabilidade do biodiesel de soja pela levedura *Candida viswanathii*. Orientadora: Carolina Porto Prados.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2019 – Qualidade do ar interior (carga horária: 9h). Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, Brasil.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos

Ellen C. Giese, Debora D. V. Silva, Ana F. M. Costa, **Sâmilla G. C. Almeida**, Kelly J. Dussán. "Immobilized microbial nanoparticles for biosorption". Critical Reviews in Biotechnology, 2020.

Sâmilla G. C. Almeida, Giuliano Formaggio de Mello, Miquéias G. dos Santos, Débora D. Virginio da Silva, Ellen Cristine Giese, Kelly J. Dussán. "Saccharification of acid-alkali pretreated sugarcane bagasse using immobilized enzymes from *Phomopsis stipata*". Scientific Journal: **Cellulose**. Submitted.

Capítulo de livro

Maria Angélica Martins Costa, Henrique M. Fogarin, **Sâmilla G. C. de Almeida**, Kelly Johana Dussán Medina. **Chapter: Dry deposition of atmospheric nanoparticles**. Book: Biobased Nanotechnology for Green Applications. Editor: Hemen Sarma et al. Springer, USA. Accepted for publication. 2020.

Luana Cardoso Grangeiro, **Sâmilla G. C. Almeida**, Bruna Sampaio de Mello, Lucas Tadeu Fuess, Arnaldo Sarti and Kelly J. Dussán. **Chapter 7. New Trends in Biogas Production and Utilization**. In: Sustainable Bioenergy. Editors: Mahendra Rai Avinash Ingle. Paperback ISBN: 9780128176542. Imprint: Elsevier. Published Date: 3rd June 2019.

Carolina Porto Prados, **Sâmilla G. C. Almeida**, Samara Cardoso Alves, Jefferson Soares Araújo, Kytéria Sabina Lopes de Figueiredo. **The Influence of Raw Material on Biodiesel Production**. In: A Closer Look at Biodiesel Production. Editor: Nova Science Publishers, 2019.

Participação em eventos científicos:

Resumo publicado em anais de congresso

Costa, M. A. M.; **Almeida, S. G. C.**; Donato, G.; Dussán, K. J. Sampling of Particulate Pollutants Emitted by Biomass Combustion. In: 27th European Biomass Conference and Exhibition, 2019, Lisboa. 27th European Biomass Conference and Exhibition, 2019.

Almeida, S. G. C.; Prados, C. P.; Alves, S. C.; Araújo, J. S. Monitoramento da eficiência de etapas de *clean-up* em óleo residual de fritura para síntese de biodiesel e acompanhamento da estabilidade oxidativa durante o armazenamento via UV-vis. VIII Congresso Farmacêutico da Unesp e IV Jornada de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada. Araraquara, 2018. ISSN 1808-4532.

Trabalhos completos publicados em anais de congresso

Bruno Menezes Silva, **Sâmilla G. C. Almeida**, Gabriela Martins Donato, Kelly Johana Dussán Medina, Maria Angélica Martins Costa. Controle de material particulado originado da queima de palha e bagaço de cana-de-açúcar em lavador Venturi. Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 21 a 24 de julho de 2019 em Uberlândia – MG.

Gabriela Martins Donato, **Sâmilla G. C. Almeida**, Bruno Menezes Silva, Kelly Johana Dussán Medina, Maria Angélica Martins Costa. Amostragem e avaliação das características físicas e químicas do material particulado na região central do estado de São Paulo. Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 21 a 24 de julho de 2019 em Uberlândia – MG.

Apresentação de trabalhos

Almeida, S. G. C.; Costa, M. A. M.; Alves, G. D.; Donato, G.; Menezes, B.; Dussán, K. J. Emissão de material particulado da combustão de biomassa de cana-de-açúcar. 2019. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

Costa, M. A. M.; **Almeida, S. G. C.;** Menezes, B.; Donato, G.; Dussán, K. J. Control of Particulate Material Originating from Sugar Cane Burning by Using a Scrubber Venturi. 2019. (Apresentação de Trabalho/Conferência).

Costa, M. A. M.; **Almeida, S. G. C.;** Alves, G. D.; Dussán, K. J. Sampling of Particulate Pollutants Emitted by Biomass Combustion. 2019. (Apresentação de Trabalho/Conferência).

Almeida, S. G. C.; Costa, M. A. M.; Dussán, K. J. The Impact of Particles Matter emitted by Biomass Burning on Public Health. 2018. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

Participação de Eventos, Congressos, Exposições e Feiras

ACS on Campus – Escrita Científica. University of Aveiro, 2020.

39ª Escola de Verão em Química “Prof. Dr. José Tércio B. Ferreira” – Química e Qualidade de Vida, UFSCAR, 2019.

7th Brazilian Biotechnology Congress and 2nd Biotechnology Ibero-American Congress, 2018.

DEDICATÓRIA

*À minha família, por sempre
acreditarem em mim.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Profa. Dra. Kelly Dussán pelos ensinamentos, paciência, confiança, momentos de descontração, por todas as oportunidades que me fizeram crescer de forma acadêmica e pessoal; que com sabedoria soube dirigir-me em prol do alcance dos meus objetivos. Sem sua ajuda nada disso seria possível. A você sou muito grata.

A Profa. Dra. Maria Angélica, pela orientação, ensinamentos, confiança, conversas, e por sempre ser tão doce e solícita. Por todo o suporte oferecido ao longo de todo esse trabalho. Tenho uma grande admiração e a você sou muito grata.

Ao Prof. Dr. Luis Tarelho, por abrir as portas do seu laboratório e permitir o desenvolvimento de parte desse projeto. Obrigada pelo conhecimento compartilhado, a confiança, as conversas, por ter sido tão prestativo.

Aos professores Dr. Arnaldo Cardoso e Arnaldo Sarti, por permitirem a utilização dos laboratórios sempre que precisei. Muito obrigada!

Aos colegas de laboratório Gabi, Bruno, Guilherme e todos que trabalharam com a unidade piloto; por estarem sempre disponíveis e pelas brincadeiras, sem o apoio e ajuda de vocês a realização desse trabalho seria ao menos mais dificultada.

Aos amigos que fiz no Departamento de Ambiente e Ordenamento Catarina, Rafael, Ricardo, Felipe e Antônio, por não hesitarem sempre quando pedi ajuda e as companhias na hora do almoço, vocês fizeram os dias em Aveiro serem mais fáceis, muito obrigada!

Aos amigos e companheiros que encontrei em Araraquara; Luana, Miquéias, Bruna, Brenda, Amanda, Guilherme e Maíra, pela companhia, as palavras de conforto, momento de descontração e todos os churrascos, muito obrigada!

As companheiras de casinha Camila e Ana. Pelas conversas no final do dia, companhia quando estava longe da família, ajudas quando alguma dúvida com a química surgia. Vocês são incríveis!

Aos meus companheiros de jornada Karen, Luiz, Samara, por todas as risadas, as ajudas, e por se fazerem presentes mesmo que distantes.

Aos meus sobrinhos Maria Luísa, Adrycio Filho e Antonella, pela ternura, amor e carinho que consigo sentir mesmo a 2041 km de distância. Por nunca questionarem minha ausência e nenhum sentimento ser diminuído por isso.

A minha mãe Edneuma Coelho que apesar das dificuldades sempre acreditou que a educação e instrução são pilares fundamentais na vida. Pela confiança “cega” nas minhas

tomadas de decisões, sempre acreditando que busco o melhor. Mãe, você é a melhor e meu amor por você é imensurável. As minhas irmãs Wemily e Larha, mulheres fortes e que sempre foram conforto quando precisei.

A todas as pessoas que, dentro e fora do contexto acadêmico, estiveram presentes, e me ajudaram e motivaram.

Aos funcionários do Instituto de Química da Unesp-Araraquara por estarem sempre à disposição quando foi necessário, em especial aos secretários da Pós-Graduação em Biotecnologia, pela atenção.

Agradeço ao suporte financeiro à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Processo No. 2018/03921-3 e Processo No. 2019/16806-0, e ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES).

As opiniões, hipóteses e conclusões ou recomendações expressas neste material são de responsabilidade dos autores e não necessariamente refletem a visão da FAPESP.

*“See what no one else sees. See what everyone chooses not to see – out of fear, conformity, or laziness. See the whole world anew each day”.
(Patch Adams)*

RESUMO

A utilização dos recursos renováveis de biomassa tem aumentado como forma de diminuir os impactos causados no meio ambiente pelo uso desenfreado dos combustíveis e químicos derivados de petróleo. A utilização de biomassas lignocelulósicas tem ganhado destaque principalmente no setor de energia. O emprego dos resíduos da cana-de-açúcar para produção de vapor, energia e obtenção de açúcares de 5 e 6 carbonos integram o conceito de biorrefinaria, que visa o aproveitamento total, sustentável e competitivo da biomassa em uma gama de produtos comercializáveis. Neste sentido, o objetivo desse trabalho foi a valorização dos resíduos de cana-de-açúcar através de processos termoquímicos para a produção de bioprodutos de valor agregado. Os processos de conversão investigados foram a combustão direta e a pirólise. Na primeira etapa do projeto, foram realizados testes de queima em um queimador piloto e quantificadas as emissões de partículas geradas a partir da combustão da mistura palha/bagaço. A queima da biomassa deu-se em 4 faixas de velocidades do ar observadas na chaminé (4,19; 5,40; 6,85 e 8,21 m/s). Observou-se o efeito diluidor dentro do duto quando o fluido está em maior velocidade, tal comportamento deu-se em todo o intervalo de diâmetro de coleta das partículas; com uma concentração total de material particulado (MP₁₀) maior na menor faixa de velocidade (4,19 m/s) e menores concentrações para a maior velocidade (8,21 m/s). Os fatores de emissão (FE) obtidos nos testes são característicos para o módulo experimental utilizado e as condições operacionais empregadas, ficando na faixa de 0,305 – 0,551 g de MP_{2,5}/kg de biomassa para as velocidades de 4,19 m/s. Na segunda etapa do projeto foram realizadas reações de pirólise lenta em um reator de leito fixo em escala laboratorial e variou-se as condições de operação: temperatura de pico e taxa de aquecimento, nos valores de 450, 500 e 600 °C e de 10 e 20 °C/min; respectivamente. Foi possível determinar o rendimento de carbonizado, bio-óleo e gases não-condensáveis resultantes do processo. O carbonizado obtido foi caracterizado em termos de análise imediata e elementar. Os rendimentos em base seca variaram para o carbonizado de 21,75 a 36,80 % m/m, para o bio-óleo entre 43,02 a 50,85 % m/m e para os gases não condensáveis entre 20,17 a 28,46 % m/m. Observou-se que para a mesma taxa de aquecimento (10 °C/min), o rendimento de carbonizado diminui e o de bio-óleo aumenta com o aumento da temperatura de pico. O maior rendimento de carbonizado para o bagaço foi com a temperatura de pico de 450 °C e taxa de aquecimento de 20 °C/min (27,57%). O processo de pirólise permitiu a obtenção de um *biochar* que atende as normas europeias, com um poder calorífico superior à biomassa inicial, que variou entre 25,37 MJ/kg e 27,93 MJ/kg. O processo de combustão demonstrou ser uma tecnologia disponível para a transformação da energia química presente na biomassa em calor, no entanto resulta na emissão em grande concentração de partículas ultrafinas, que são danosas ao meio ambiente e a saúde. Por outro lado, o processo de pirólise demonstrou ser um processo que pode ser mais amplamente explorado em grande escala, para a obtenção de diversos produtos energéticos, como *biochar*, bio-óleo e gases, podendo ser aproveitados de diversas formas.

Palavras-chave: processos termoquímicos, pirólise, combustão, cana-de-açúcar.

ABSTRACT

The search for increased use of renewable biomass resources has increased as a way of reducing the impacts caused on the environment by the uncontrolled use of fuels and chemicals derived from petroleum. The use of lignocellulosic biomass has gained importance mainly in the energy sector. The use of sugarcane residues to produce steam, energy and obtain sugars of 5 and 6 carbons is part of the biorefinery concept, which aims at the total, sustainable and competitive use of biomass in a range of marketable products. In this aspect, the objective of this work was the valorization of sugarcane residues through thermochemical processes for the production of value-added bioproducts. The conversion processes investigated were direct combustion and pyrolysis. In the first part of the project, burning tests were carried out on a pilot combustion chamber and the emissions of particles generated from the combustion of the straw/bagasse mixture were quantified. The burning of biomass occurred in 4 ranges of air speeds observed in the chimney (4.19; 5.40; 6.85 and 8.21 m/s). The diluting effect was observed inside the duct when the fluid is at a higher speed, such behavior occurred throughout the particle collection diameter range; with a higher concentration of particulate matter (PM₁₀) in the lowest speed range (4.19 m/s) and lower concentrations for the highest speed (8.21 m/s). The emission factors (EF) obtained in the tests are characteristic for the experimental combustion chamber used and the operational conditions, being in the range of 0.305 - 0.551 g of PM_{2.5}/kg of biomass for the speeds of 4.19 m/s. In the second part of the project, slow pyrolysis reactions were performed in a laboratory-scale fixed bed reactor and the operating conditions were varied: peak temperature and heating rate, in the values of 450, 500 and 600 °C and 10 and 20 °C/min; respectively. It was possible to determine the yield of carbonized, bio-oil and non-condensable gases resulting from the process. The carbonized obtained was characterized in terms of immediate and elementary analysis. Yields on a dry basis ranged for carbonized from 21.75 to 36.80 % m/m, for bio-oil between 43.02 to 50.85 % m/m and for non-condensable gases between 20.17 to 28 , 46 % m/m. It was observed that for the same heating rate (10 °C/min), the carbonized yield decreases and that of bio-oil increases with the increase in the peak temperature. The highest carbonized yield for bagasse was at a peak temperature of 450 °C and a heating rate of 20 °C/min (27.57 %). The pyrolysis process allowed a biochar that meets European standards to be obtained, with a calorific value higher than the initial biomass, which varied between 25.37 MJ/kg and 27.93 MJ/kg. The combustion process proved to be an available technology for the transformation of chemical energy present in biomass into heat, however it results in the emission in high concentration of ultrafine particles, which are harmful to the environment and health. On the other hand, the pyrolysis process proved to be a process that can more widely explored on a large scale, to obtain various energy products, such as biochar, bio-oil and gases, which can be used in several ways.

Keywords: thermochemical processes, pyrolysis, combustion, sugarcane.

ABREVIATÖES

°C – graus Celsius

BS – Base seca

BTQ – Base tal e qual

CF – Carbono fixo

CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental

CLAE – Cromatografia líquida de alta eficiência

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DA – Diâmetro aerodinâmico

DTG – Termogravimetria derivada

h – Horas

g – Gramas

EPA - Environmental Protection Agency

FE – Fator de Emissão

L – Litros

min – Minutos

mg – Miligramas

MP_{2,5} – Material particulado < 2,5µm

MP₁₀ – Material particulado < 10 µm

MV – Material volátil

OMS – Organização Mundial da Saúde

PCI – Poder calorífico inferior

PCS – Poder calorífico superior

PID – Proporcional, integral, derivativo

p/v – peso por volume

Pró Alcool – Programa Brasileiro de Álcool

rpm – Rotações por minuto

s – Segundos

TG – Termogravimetria

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura da celulose	26
Figura 2. Monômeros constituintes básicos da hemicelulose	27
Figura 3. Monômeros básicos da lignina	27
Figura 4. Diagrama de classificação com as principais tecnologias de conversão de biomassa	29
Figura 5. Representação dos caminhos de reação para o processo de pirólise	30
Figura 6. Perfil de perda de peso para as amostras de celulose, hemicelulose e lignina	31
Figura 7. Aplicações do óleo de pirólise	37
Figura 8. Fases de combustão de uma partícula de biomassa	40
Figura 9. Representação da faixa de distribuição de aerossol atmosférico	45
Figura 10. Instalação experimental para queima de biomassa e coleta das partículas	51
Figura 11. Pontos de medições de velocidade no queimador piloto (setas vermelhas nos pontos de amostragem 1,2 e 3)	52
Figura 12. Pontos amostrados na seção transversal na chaminé de amostragem (D = 11,69 cm)	52
Figura 13. Dispositivo que controla a entrada de vazão de ar na câmara de combustão	53
Figura 14. Impactador de cascata de Andersen	53
Figura 15. Representação esquemática do reator de leito fixo em escala laboratorial. (a) Controlador de temperatura; (b) Conexão elétrica; (c) Unidade de aquisição de dados de temperatura; (d) Lã cerâmica; (e) Reator de quartzo; (f) Termopar; (g) Rotâmetro; (h) Manômetro de pressão; (i) Redutor de pressão; (j) Cilindro de N ₂ ; (k) Forno elétrico tubular; (l) Exaustão de gases do reator de pirólise; (m) Condensadores; (n) Caixa térmica com água (líquido em equilíbrio com sólido à pressão atmosférica); (o) Exaustão de gases.	57
Figura 16. Reator de pirólise com a biomassa disposta na zona de aquecimento (10 cm)	58
Figura 17. Saída de gases e bio-óleo do reator	58
Figura 18. Teor de matéria volátil, cinzas e carbono fixo das biomassas utilizadas	63

Figura 19. Decomposição térmica das amostras a uma taxa de 10°C/min – perfil de TGA e DTG para biomassa: bagaço (A), palha (B) e mistura 1:1 palha e bagaço de cana-de-açúcar (C) 65

Figura 20. Taxa de emissão dos testes preliminares por faixa de diâmetro de partículas para os testes 1 ($v = 4,19$ m/s; alimentação 95 rpm e amostragem de 10 min), 2 ($v = 4,19$ m/s; alimentação 161,5 rpm e amostragem de 5 min), 3 ($v = 5,40$ m/s; alimentação 161,5 rpm e amostragem de 5 min), 4 ($v = 6,85$ m/s; alimentação 570 rpm e amostragem de 10 min) e teste 5 ($v = 8,21$ m/s; alimentação 570 rpm e amostragem de 8 min)..... 70

Figura 21. Concentração de material particulado coletado em cada estágio do impactador de cascata para os testes preliminares 1 ($v = 4,19$ m/s; alimentação 95 rpm e amostragem de 10 min), 2 ($v = 4,19$ m/s; alimentação 161,5 rpm e amostragem de 5 min), 3 ($v = 5,40$ m/s; alimentação 161,5 rpm e amostragem de 5 minutos), 4 ($v = 6,85$ m/s; alimentação 570 rpm e amostragem de 10 min) e 5 ($v = 8,21$ m/s; alimentação 570 rpm e amostragem de 8 min). 71

Figura 22. Material particulado coletado com 5 minutos de duração para uma velocidade de $v = 4,19$ m/s 74

Figura 23. Perfil de temperatura dos gases na câmara de combustão – Ensaio 1 e 2 ($v = 4,19$ m/s), 3 e 4 ($v = 5,40$ m/s) 5 e 6 ($v = 6,85$ m/s), 7 e 8 ($v = 8,21$ m/s). 75

Figura 24. Concentração de material particulado coletado em cada estágio do impactador de cascata nos ensaios: 1 ($v = 4,19$ m/s; $T_{\text{média}} 164,3$ °C), 2 ($v = 4,19$ m/s; $T_{\text{média}} 199,9$ °C), 3 ($v = 5,40$ m/s; $T_{\text{média}} 172,30$ °C) e 4 ($v = 5,40$ m/s; $T_{\text{média}} 274,77$ °C). 76

Figura 25. Concentração de material particulado coletado em cada estágio do impactador de cascata nos ensaios: 5 ($v = 6,85$ m/s; $T_{\text{média}} 229,42$ °C), 6 ($v = 6,85$ m/s; $T_{\text{média}} 213,47$ °C), 7 ($v = 8,21$ m/s; $T_{\text{média}} 219,42$ °C) e 8 ($v = 8,21$ m/s; $T_{\text{média}} 228,55$ °C). 76

Figura 26. Rampa de temperatura de ensaio com bagaço de cana-de-açúcar a uma temperatura de 450 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min..... 79

Figura 27. Rampa de temperatura de ensaio com bagaço de cana-de-açúcar a uma temperatura de 450 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min ($P = 80$, $I = 1522$, $D = 250$). 80

Figura 28. Rampa de temperatura de ensaio com a palha de cana-de-açúcar a uma temperatura de 450 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min (P = 80, I = 1522, D = 250).	80
Figura 29. Reator de leito fixo em escala laboratorial utilizado nos experimentos	81
Figura 30. Rendimento dos produtos de pirólise do bagaço (B450_10) e palha (P450_10) (% m/m bs) em função da temperatura de pico (450 °C) e taxa de aquecimento (10 °C/min).	82
Figura 31. Rendimento dos produtos de pirólise do bagaço (% m/m bs) em função da temperatura de pico (450, 550 e 650 °C) e taxa de aquecimento (10 e 20 °C/min)...	83
Figura 32. Primeiro (a) e último (b) condensador do sistema de coleta de óleo...	85
Figura 33. Carbonizado e bio-óleo obtidos através do processo de pirólise lenta com biomassa de cana-de-açúcar.	86
Figura 34. Teor de matéria volátil, cinzas e carbono fixo do carbonizado obtido do bagaço para as temperaturas de pico de 450 e 550 °C.	87
Figura 35. Composição elementar (% m/m) da palha e bagaço de cana-de-açúcar e respectivo carbonizado.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros típicos de operação para o processo de pirólise	32
Tabela 2. Comparação entre os padrões Comparação entre os padrões diários e anuais de MP _{2,5} e MP ₁₀ adotados pelo Brasil (CONAMA e CETESB), Estados Unidos (EPA), União Europeia (ECE) e os recomendados pela Organização Mundial de Saúde (OMS).....	43
Tabela 3. Padrões Nacionais de limites de emissão de MP em fonte fixa em processos de geração de calor a partir da combustão de cana-de-açúcar	44
Tabela 4. Faixas de diâmetros e diâmetro de corte para cada estágio.....	54
Tabela 5. Condições para a queima da biomassa de cana-de-açúcar – Testes preliminares	55
Tabela 6. Condições estabelecidas para os experimentos de combustão da biomassa de cana-de-açúcar	55
Tabela 7. Composição química da palha, bagaço e mistura (1:1) da biomassa de cana-de-açúcar	61
Tabela 8. Composição elementar e imediata da palha e bagaço de cana-de-açúcar.	62
Tabela 9. Vazão obtida para o suprimento de ar mínimo na entrada na câmara de combustão e nas chaminés de exaustão 6 e 11.	67
Tabela 10. Concentração e taxa de emissão de partículas de MP coletado – Teste 1 ($V_{\text{chaminé amostragem}} = 4,19 \text{ m/s}$; alimentação 95 rpm e amostragem de 10 min).	68
Tabela 11. Concentração e taxa de emissão de partículas de MP coletado – Teste 2 ($V_{\text{chaminé amostragem}} = 4,19 \text{ m/s}$; alimentação 161,5 rpm e amostragem de 5 min).	68
Tabela 12. Concentração e taxa de emissão de MP coletado – Teste 3 ($V_{\text{chaminé amostragem}} = 5,40 \text{ m/s}$; alimentação 161,5 rpm e amostragem de 5 min).	69
Tabela 13. Concentração e taxa de emissão de MP coletado – Teste 4 ($V_{\text{chaminé amostragem}} = 6,85 \text{ m/s}$; alimentação 570 rpm e amostragem de 10 min).....	69
Tabela 14. Concentração e taxa de emissão de MP coletado – Teste 5 ($V_{\text{chaminé amostragem}} = 8,21 \text{ m/s}$; alimentação 570 rpm e amostragem de 8 min).	69
Tabela 15. Concentração de material particulado ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 2,5 e 10 μm e FE para os testes nas faixas de velocidade de 4,19 (ensaio 1 e 2), 5,40 (ensaio 3 e 4), 6,85 (ensaio 5 e 6) e 8,21 m/s (ensaio 7 e 8).	74

Tabela 16. Análise imediata e poder calorífico para o carbonizado sob diferentes condições de pirólise e taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	86
Tabela 17. Composição elementar do carbonizado obtido sob diferentes condições para a palha e bagaço de cana-de-açúcar.....	89
Tabela 18. Concentração, taxa e fator de emissão de MP coletado – Ensaio 1 ($v = 4,19$ m/s; $T_{\text{média}}$ na câmara de gases 164,3 °C e $T_{\text{média}}$ ambiente 24,7 °C).....	106
Tabela 19. Concentração, taxa e fator de emissão MP coletado – Ensaio 2 ($v = 4,19$ m/s; $T_{\text{média}}$ na câmara de gases 199,9 °C e $T_{\text{média}}$ ambiente 25,6 °C).	106
Tabela 20. Concentração, taxa e fator de emissão de MP coletado – Ensaio 3 ($v = 5,40$ m/s; $T_{\text{média}}$ na câmara de gases 172,30 °C e $T_{\text{média}}$ ambiente 31,7 °C).	107
Tabela 21. Concentração, taxa e fator de emissão de MP coletado – Ensaio 4 ($v = 5,40$ m/s; $T_{\text{média}}$ na câmara de gases 274,77 °C e $T_{\text{média}}$ ambiente 31,7 °C).	107
Tabela 22. Concentração, taxa e fator de emissão de MP coletado – Ensaio 5 ($v = 6,85$ m/s; $T_{\text{média}}$ na câmara de gases 229,42 °C e $T_{\text{média}}$ ambiente 27,8 °C).	107
Tabela 23. Concentração, taxa e fator de emissão MP coletado – Ensaio 6 ($v = 6,85$ m/s; $T_{\text{média}}$ na câmara de gases 213,47 °C e $T_{\text{média}}$ ambiente 27,8 °C).	108
Tabela 24. Concentração, taxa e fator de emissão de MP coletado – Ensaio 7 ($v = 8,21$ m/s; $T_{\text{média}}$ na câmara de gases 219,42 °C e $T_{\text{média}}$ ambiente 27 °C).	108
Tabela 25. Concentração, taxa e fator de emissão de MP coletado – Ensaio 8 ($v = 8,21$ m/s; $T_{\text{média}}$ na câmara de gases 228,55 °C e $T_{\text{média}}$ ambiente 27 °C).	108

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	22
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1	Biomassa como fonte energética	25
2.2	Constituintes da biomassa lignocelulósica	26
2.2.1	Celulose	26
2.2.2	Hemicelulose	26
2.2.3	Lignina	27
2.3	Biomassa de cana-de-açúcar.....	27
2.4	Conversão Termoquímica da Biomassa	29
2.4.1	Pirólise.....	30
2.4.2	Pirólise lenta	33
2.4.3	Pirólise rápida	34
2.4.3.1	<i>Biochar</i>	35
2.4.3.2	Bio-óleo e gases não-condensáveis	36
2.5	Combustão de biomassa	39
2.5.1	Monitoramento de qualidade do ar	42
2.5.2	Material Particulado	44
2.5.3	Amostragem e coleta de partículas.....	45
3.	OBJETIVOS.....	48
3.1	Geral	48
3.2	Específicos.....	48
4.	MATERIAL E MÉTODOS	49
4.1	Matéria-prima e caracterização química.....	49
4.2	Análise Imediata	49
4.3	Análise Elementar.....	49
4.4	Poder Calorífico.....	49

4.5	Análise de termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)	50
4.6	Métodos Analíticos.....	50
4.7	Experimentos de combustão da biomassa de cana-de-açúcar	51
4.7.1	Perfil fluidodinâmico do módulo experimental	51
4.7.2	Amostragem da queima da biomassa de cana-de-açúcar	53
4.7.3	Condições experimentais para combustão da biomassa de cana-de-açúcar - Testes preliminares	54
4.7.4	Testes de combustão da biomassa de cana-de-açúcar.....	55
4.8	Experimentos de pirólise da biomassa de cana-de-açúcar.....	56
4.8.1	Descrição do módulo experimental.....	56
4.8.2	Calibração do controlador	59
4.8.3	Condições experimentais para pirólise da biomassa de cana-de-açúcar	59
4.8.4	Balanco mássico do processo de pirólise	59
4.8.5	Rendimento dos produtos de pirólise	60
4.8.6	Caracterização do carbonizado obtido do processo de pirólise.....	60
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1	Caracterização química, análise imediata e elementar da biomassa de cana-de-açúcar	61
5.2	Análise de termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)	64
5.3	Perfil Fluidodinâmico do módulo experimental.....	67
5.4	Combustão da biomassa de cana-de-açúcar	68
5.4.1	Testes preliminares - Concentração de Material Particulado (MP) ..	68
5.4.2	Resultados dos experimentos de combustão - Concentração de MP	73
5.5	Pirólise da biomassa de cana-de-açúcar	79
5.5.1	Efeito da temperatura	79

5.5.2	Experimentos de pirólise da biomassa de cana-de-açúcar	81
5.5.3	Análise imediata do carbonizado	85
5.5.4	Análise elementar do carbonizado	88
6	CONCLUSÕES.....	92
	REFERÊNCIAS.....	94

1. INTRODUÇÃO

O uso de energia de base biológica é uma estratégia essencial para substituição dos combustíveis derivados de petróleo e redução da emissão dos gases de efeito estufa. Se empregada amplamente, pode ajudar a caminhar para um desenvolvimento global mais sustentável. Os recursos de biomassa incluem produtos florestais, culturas e resíduos agrícolas, resíduos sólidos municipais, plantas aquáticas e algas; todos estes podem ser matéria-prima potencial para produção de energia renovável, tendo como vantagens maior disponibilidade e baixo custo (VASCONCELOS et al., 2020).

O emprego da biomassa emergiu como uma fonte promissora para obtenção de bioquímicos de valor agregado, energia térmica e combustíveis líquidos e gasosos, que normalmente são obtidos através de combustíveis fósseis. Esta biomassa pode ser transformada através de processos termoquímicos e bioquímicos, que irá depender da matéria-prima disponível, tecnologia de produção e produtos que se deseja obter.

As rotas de conversões termoquímicas permitem a valorização energética de resíduos e estas incluem a combustão direta, gaseificação e pirólise. A combustão consiste na degradação térmica da biomassa na presença de um agente oxidante, produzindo calor. A eficiência do processo é baixa, além de ser considerado como uma fonte de poluição devido a emissão de gases e material particulado. Por outro lado, a gaseificação é um processo parcialmente oxidante em que ocorre a conversão de um combustível sólido em gasoso, principalmente em H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e C_2H_4 ; enquanto a pirólise consiste na decomposição térmica da biomassa na ausência de um agente oxidante possuindo como produtos de conversão bio-óleo, gases combustíveis e carbonizado sólido; não tratando apenas de um tecnologia de conversão, mas também como fase inicial da combustão e gaseificação.

Apesar das vantagens de utilizar biomassa para cogeração e energia através da combustão, a emissão de poluentes resultantes desta prática, como por exemplo, gases e partículas são preocupantes já que estes provocam grandes impactos ambientais, além de serem prejudiciais à saúde humana. Entre os poluentes atmosféricos, o material particulado (MP) vem sendo alvo de estudos e investigações para melhores elucidações do seu mecanismo de formação e emissão, além de parâmetros como: composição da biomassa combustível, umidade, granulometria, mecanismo de funcionamento da câmara de combustão, dentre outros parâmetros, que influenciam na eficiência dos processos de combustão e por consequência impactarão nas emissões geradas.

Por outro lado, a pirólise e a gaseificação ainda se encontram em fase inicial. As tecnologias de combustão encontram-se disponíveis de forma comercial, podendo ser empregadas nos mais diversos setores, com diversas configurações que podem ser utilizadas em escala industrial para cogeração de energia. As variáveis que regem o processo de pirólise são sensíveis e variam de acordo com o combustível utilizado, ainda assim o seu potencial é reconhecido e deve ser estudado para elucidação, emprego e comercialização em grande escala.

Neste sentido, a utilização de biomassa em processos de conversão termoquímica é de grande importância, por se tratar de uma fonte renovável. Muitos pesquisadores investigaram a conversão energética da biomassa através da combustão, gaseificação e pirólise utilizando as mais diversas biomassas como resíduos florestais, casca de café, sabugo de milho, casca de noz, resíduo do processamento da manga, torta de azeitona, resíduos de tabaco, palha e cachos vazios de tamareira e bagaço e palha da cana-de-açúcar (TSAI; LEE; CHANG, 2006; PÜTÜN et al., 2007; MAKKAWI et al., 2019; DEMIRAL; ERYAZICI; ŞENSÖZ, 2012; LEE et al., 2013; LAZZARI et al., 2016; AL ARNI, 2018; YUAN et al., 2020; AHMED et al., 2020; SETTER et al., 2020; AMINI et al., 2019; PIO et al., 2020).

A cana-de-açúcar é uma cultura agrícola de destaque em vários países do mundo, sendo em algumas regiões a principal fonte de açúcar. O processo de colheita tem como coprodutos a palha, obtida no processo de colheita e o bagaço após a moagem dos colmos. Estes resíduos possuem potencial para serem utilizados em processos de conversão termoquímica, além do que o seu aproveitamento seria atraente mostrando um destino para estes que ainda não são totalmente absorvidos pelas destilarias, resolvendo um problema de poluição.

No Brasil, a valorização destes resíduos é de grande importância por tratar do maior produtor e processador de cana-de-açúcar do mundo, podendo ser vista como uma alternativa de aumentar a independência energética do país, além de possibilitar a diversificação do suprimento de energia. O último levantamento publicado em abril de 2020 pelo CONAB para safra de 2019/20 mostra que foram mais de 642,7 milhões de toneladas de cana-de-açúcar colhidas, representando aumento de 3,6 % em relação à safra de 2018/19.

No contexto apresentado, nota-se uma tendência no desenvolvimento de fontes energéticas mais sustentáveis e que diminuam as emissões de gases do efeito estufa. Neste sentido, o aproveitamento de biomassas residuais de cadeias produtivas é pertinente,

podendo produzir combustíveis sólidos, líquidos e gasosos, ou serem utilizados de forma direta para produção de calor e eletricidade.

Embora tenha vários relatos na literatura do aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar ou palha para fins energéticos, há uma falta de informações acerca da utilização dessas frações juntas, sendo assim, o objetivo desse trabalho foi a avaliação das características físico-químicas e térmicas da mistura palha e bagaço de cana-de-açúcar, o emprego dessas frações em um módulo de combustão piloto e um reator de leito fixo em escala laboratorial, em experimentos de pirólise. Estudos desse tipo permitem uma base de dados preliminares que podem ser usados como premissa para a exploração sustentável dessa biomassa. As características intrínsecas das biomassas utilizadas foram investigadas com base em análise imediata, elementar, composição química, termogravimétrica e termogravimétrica derivada. Essa etapa exploratória é importante para determinar a qualidade da aplicação dessa biomassa como combustível, além de problemas ambientais que possam estar relacionados com esta prática.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomassa como fonte energética

Nos últimos anos houve uma forte consciência de que a busca por novas fontes energéticas de caráter renovável é prioridade em todo o mundo. A produção e o uso de combustíveis derivados de recursos fósseis têm um grande impacto no meio ambiente e precisa ser minimizado. A diversificação nesse setor é necessária por permitir a diminuição da dependência dos combustíveis fósseis, reduzindo dessa forma a emissão de gases do efeito estufa de origem antropogênica, além dos efeitos nocivos no meio ambiente (VASSILEV et al., 2010; CHERUBINI, 2010; ÖZDENKÇI et al., 2017; HASSAN; WILLIAMS; JAISWAL, 2019).

Dentre as fontes de energia renovável a biomassa surgiu como uma alternativa promissora devido à sua abundância além de ser considerada um recurso com baixas emissões de carbono, trata-se da única matéria-prima rica em carbono disponível na terra além dos recursos fósseis, é de baixo custo e abundante (CHERUBINI, 2010; TARELHO; NEVES; MATOS, 2011; DHYANI; BHASKAR, 2019). Os polímeros orgânicos constituintes da biomassa podem ser convertidos em produtos de alto valor agregado a partir de duas principais técnicas de conversão: tecnologias de conversão termoquímicas e tecnologias de conversão bioquímica, sendo as rotas termoquímicas mais amplamente consolidadas e empregadas (LOPES SILVA et al., 2014).

Embora alguns produtos obtidos por processos termoquímicos possuam um conteúdo energético inferior quando comparados aos derivados de petróleo, a ausência de compostos nitrogenados, quantidades inferiores de enxofre e cinzas, resultam em produtos de combustão com menores emissões de SO₂, NO_x e material particulado; despertando interesse devido ao menor impacto ao meio ambiente (DEMIRBAS, 2001; DHYANI; BHASKAR, 2019).

A composição majoritária comumente encontrada em materiais lignocelulósicos consiste em 30 – 40 % celulose, 30 – 35 % hemicelulose e 11 – 25 % lignina. Uma das principais vantagens do uso de biomassas lignocelulósicas para obtenção de produtos químicos de base biológica é o fato de tratar-se de uma fonte renovável. Biomassas como espiga de milho, casca de arroz, farelo de trigo e resíduos do processamento da cana-de-açúcar são amplamente utilizados, pois são ricos em açúcares de 5 e 6 carbonos e dependendo da região estão disponíveis em grandes quantidades (DAGNINO et al., 2017;

PRASAD et al., 2018; ÁVILA; FORTE; GOLDBECK, 2018; ALAVIJEH; KARIMI; VAN DEN BERG, 2020).

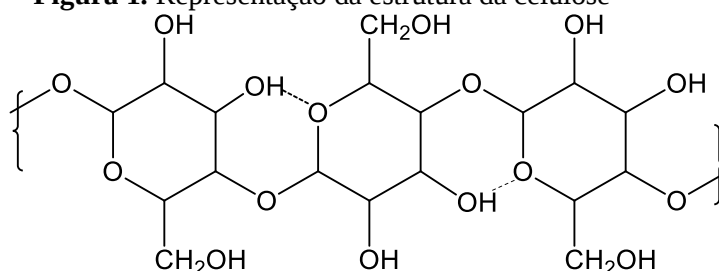
2.2 Constituintes da biomassa lignocelulósica

Os materiais lignocelulósicos possuem uma composição variável que dependem de fatores genéticos e influências ambientais. São constituídos por polímeros de carboidratos complexos – celulose, hemicelulose e lignina, totalizando cerca de 90 % da massa seca, os outros 10 % são basicamente extrativos e cinzas (BALAT, 2011). O material lignocelulósico consiste em uma matriz de celulose e lignina ligada por cadeias de hemicelulose (SARKAR et al., 2012).

2.2.1 Celulose

A celulose é o principal constituinte da biomassa vegetal e funciona como esqueleto da parede celular representado pela fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$. É um polissacarídeo de cadeia longa com alto peso molecular e grau de polimerização (Figura 1), sendo constituída por monômeros lineares de glicose, ligados através de ligações β -1,4. Esse dissacarídeo é chamado de celobiose e contém seis grupos de hidroxila que permitem realizar ligações inter e intramolecular de hidrogênio, que lhes garantem a formação de regiões cristalinas que a tornam insolúvel em água e em muitos solventes orgânicos (TEKIN; KARAGÖZ; BEKTA, 2014; WANG et al., 2017).

Figura 1. Representação da estrutura da celulose



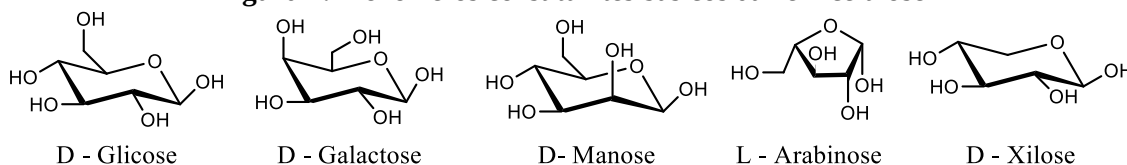
Fonte: Elaboração Própria

2.2.2 Hemicelulose

A hemicelulose é constituída por heteropolissacarídeos de cadeia curta e possui uma estrutura amorfa e ramificada, o que a torna mais facilmente hidrolisada quando comparada com a celulose (BALAT, 2011). Seus monômeros são principalmente pentoses (xilose e arabinose) e hexoses (glicose, manose e galactose) (Figura 2), além de

alguns ácidos urônicos e sacarídeos (WANG et al., 2017). Possuem ligações de hidrogênio com os homopolímeros de celulose e covalentemente ligadas à lignina, formando um conjunto complexo (TEKIN; KARAGÖZ; BEKTA, 2014).

Figura 2. Monômeros constituintes básicos da hemicelulose

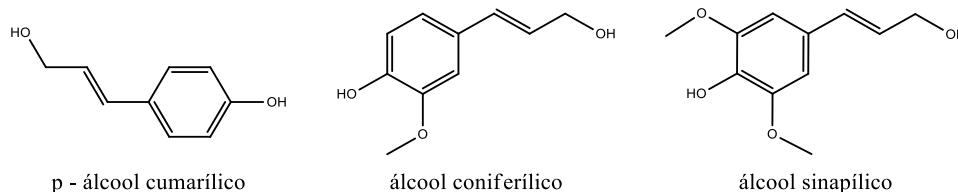


Fonte: Elaboração Própria

2.2.3 Lignina

A lignina consiste em um material amorfo, hidrofóbico e possui uma estrutura distinta dos carboidratos da celulose e hemicelulose, conta com uma matriz aromática que garante força e rigidez a parede celular, sendo formada principalmente por três álcoois, *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 3) (AMEN-CHEN; PAKDEL; ROY, 2001). As ligações entre os monômeros de lignina são complexas e de três classes: ligações éter, ligações carbono-carbono e ligações éster, as mais prevalentes são as ligações éter e carbono-carbono, enquanto as ligações tipo éster estão em menor quantidade (WANG et al., 2017). As plantas utilizam esta fração para fortalecer sua estrutura, além de regular o fluxo de fluídos, armazenamento de energia e proteção contra microrganismos.

Figura 3. Monômeros básicos da lignina



Fonte: Elaboração Própria

2.3 Biomassa de cana-de-açúcar

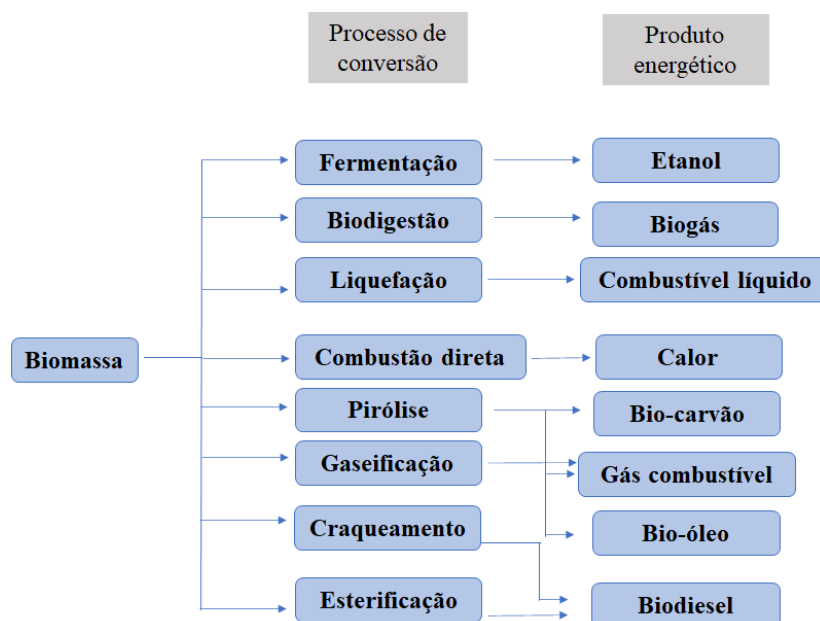
A cana-de-açúcar é uma cultura energética de destaque no cenário mundial. Possui um elevado teor de açúcar armazenado em seu caule e após etapa de colheita e processamento dos colmos, resulta em duas frações de resíduos: a palha e o bagaço, compostos majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina, podendo ser

considerados os subprodutos mais importante dessa cadeia produtiva (AWE; REICHERT; FONTANELA, 2020). O Brasil é atualmente o maior produtor e processador de cana-de-açúcar do mundo, o modelo nacional atualmente vigente em que ocorre a produção de açúcar e etanol é de forma integrada, e alavancou com a implantação do Programa Nacional do Álcool (Proálcool) em 1975, após início a crise do petróleo em 1970 (DE SOUZA DIAS et al., 2015).

O setor sucroalcooleiro brasileiro possui grande representatividade com destaque para o estado de São Paulo com área plantada para safra de 2019/20 de 674,8 mil hectares (CARDOSO et al., 2019). Estima-se que para cada tonelada de cana são gerados 280 kg de palha e 280 kg de bagaço (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011). As palhas obtidas no momento da colheita foram queimadas durante muito tempo ainda no campo, uma forma de permitir a colheita manual, entretanto desde o uso da colheita mecânica e a queima no campo ter sido proibida por questões ambientais, grandes quantidades desse produto têm estado disponíveis para uso na indústria. Do total gerado entre palha e bagaço, cerca de 90 % fica disponível nas destilarias como combustível para suprir a demanda energética dentro da planta industrial com a produção de vapor (DIAS et al., 2013). As unidades produtivas de açúcar e álcool possuem um grande potencial para tornarem se uma refinaria de biomassa por processarem uma das principais fontes de carboidratos naturais disponíveis em diversos lugares do mundo.

A possibilidade de conversão de biomassa em uma gama de produtos pode ser alcançada por diferentes rotas de conversão, a escolha dessa irá depender de alguns fatores como tipo e características da biomassa, requisito final para utilização, além de fatores econômicos e ambientais (MCKENDRY, 2002). A energia presente na biomassa pode ser recuperada de diversas formas ou convertida em combustíveis líquidos e gasosos através de processos termoquímicos, biológicos e químicos (GRANGEIRO et al., 2019). A Figura 4 mostra as principais tecnologias de conversão para diferentes biomassas para gerar biocombustíveis.

Figura 4. Diagrama de classificação com as principais tecnologias de conversão de biomassa



Fonte: Adaptado de Tripathi, Sahu & Ganesan (2016)

2.4 Conversão Termoquímica da Biomassa

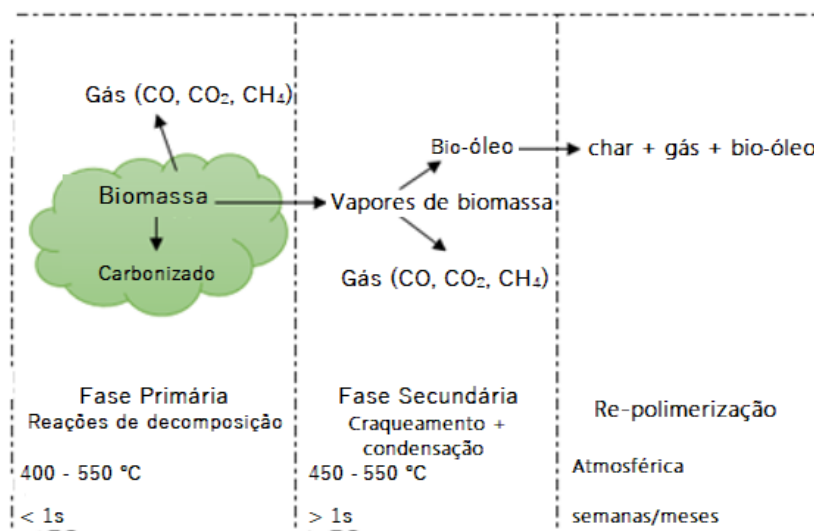
O processo de conversão termoquímica visa a decomposição através de tratamento térmico da matéria-prima, que resulta em diferentes produtos energéticos como calor, vapor, bio-óleo, gases não condensáveis e carbonizado. Dentre essas tecnologias pode-se citar a combustão direta, pirólise e gaseificação. Atualmente a combustão direta é amplamente empregada por possuir uma tecnologia mais estabelecida em comparação aos outros processos termoquímicos, no entanto, as demais tecnologias devem ser estudadas por fornecerem além do calor do processo, outros bioquímicos de valor (LOPES SILVA et al., 2014).

Resíduos agrícolas e agroflorestais, dejetos animais e resíduos urbanos orgânicos são exemplos de fontes de biomassa que pode ser convertida em biocombustíveis sólidos (produção de *pellets*), gasosos pelo processo de digestão anaeróbia (biogás), ou líquidos através de etapas de fermentação (produção de álcoois), além de fontes de energia térmica e elétrica. Tem-se aumentado o interesse de geração de produtos químicos de base biológica através de fontes de biomassa, empregando o princípio de biorrefinaria em que objetiva um processamento sustentável e competitivo em uma gama de produtos comercializáveis, podendo incluir intermediários bioquímicos e energia, diminuindo assim a dependência de combustíveis fósseis além de proporcionar benefícios econômicos e ambientais (CEREIJO; CURTO-RISSO; BIZZO, 2017; AJAO et al., 2018).

2.4.1 Pirólise

A tecnologia de pirólise trata-se de um processo eficiente de conversão de biomassa que acontece em altas temperaturas e na ausência de oxigênio ou em quantidades reduzidas de um agente oxidante, dando origem em um produto líquido (bio-óleo), carbonizado (*biochar*) e gases não condensáveis (Figura 5); adequados para aplicações como geração de energia, fonte de nutrientes para o solo, intermediário para a produção de químicos valiosos (PARIHAR et al., 2007; VARMA; MONDAL, 2017).

Figura 5. Representação dos caminhos de reação para o processo de pirólise

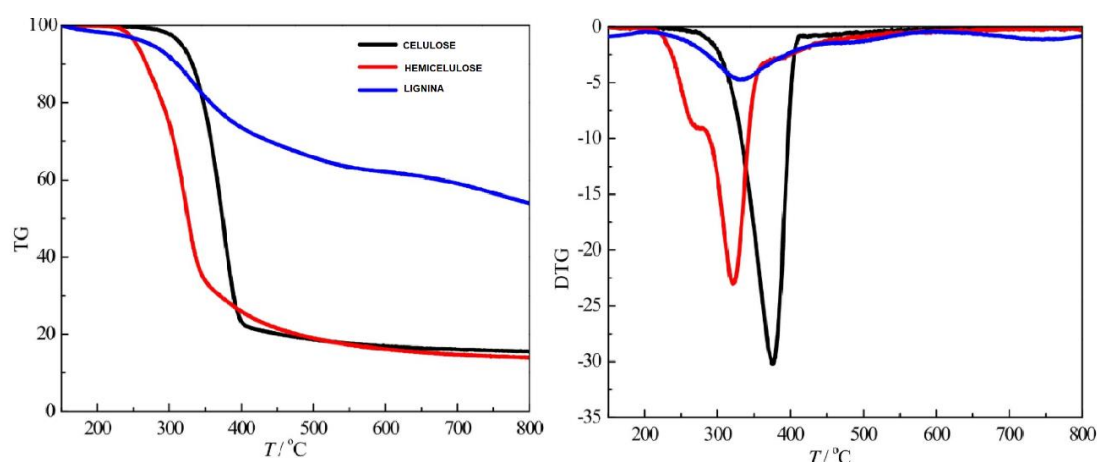


Fonte: Uddin et al. (2018)

Os três principais constituintes da biomassa, celulose, hemicelulose e lignina, sofrem decomposição térmica em diferentes faixas de temperaturas, dando origem a uma gama de produtos e tornando o processo de pirólise complexo, onde muitas variáveis devem ser levadas em consideração para a obtenção de produtos com características e propriedades de interesse.

Quan et al. (2016) investigaram o perfil de degradação térmico dos três principais constituintes lignocelulósicos separadamente: celulose, hemicelulose e lignina em um analisador termogravimétrico. As curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétricas derivadas (DTG) dos três componentes a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min sob atmosfera de nitrogênio são mostradas na Figura 6. Os componentes da biomassa possuem diferenças em sua estrutura química, que irão resultar em diferentes perfis de degradação.

Figura 6. Perfil de perda de peso para as amostras de celulose, hemicelulose e lignina



Fonte: Adaptado de Quan, Gao & Song (2016)

A degradação da celulose encontra-se principalmente no intervalo de temperatura de 260 – 410 °C, com taxa máxima de perda de 30,12 % observada a 375 °C e com um resíduo de 15,6 % em 800 °C. O polímero de celulose é formado por monômeros de glicose, com ausência de ramificações possuindo uma alta estabilidade térmica. Por outro lado, a hemicelulose consiste em um heteropolissacarídeo ramificado e estrutura amorfa, possuindo baixa energia de ativação em suas ligações sendo mais facilmente degradada quando comparada a celulose. A degradação da hemicelulose inicia-se em uma faixa de temperatura mais baixa 210 – 370 °C, com um resíduo de 14 % a 800 °C. A degradação da hemicelulose mostra dois picos na curva de DTG, o primeiro a 270 °C, que pode ser atribuído a quebra das ligações glicosídicas entre as unidades de xilana e das cadeias laterais, o segundo pico a 320 °C deve-se a abertura da unidade de xilana, que ocorre a temperaturas mais altas. A lignina, que consiste em uma rede de moléculas aromáticas, possui alta estabilidade térmica e sua decomposição ocorre em uma ampla faixa de temperatura, mostrando um perfil de curva DTG mais amplo e plano, que inicia a temperatura ambiente até aproximadamente 600 °C, com uma perda de massa de apenas 4,7 %, o resíduo sólido deixado ao final da pirólise é o mais alto (54 %).

As diferenças nas estruturas dos componentes além da sua natureza química explicam os diferentes comportamentos de degradação térmica observados. Estudos dessa natureza servem como uma previsão do comportamento térmico de biomassas, no entanto, outros fatores devem ser levados em consideração devido à alta influência das interações entre estes componentes, além dos parâmetros de processo e do reator utilizado.

O processo de pirólise pode ser dividido em duas grandes categorias: pirólise rápida e pirólise lenta (Tabela 1), que irá depender da taxa de aquecimento (NEVES et al., 2011; AHMED; HAMEED, 2020). Alguns parâmetros de processos devem ser levados em consideração, pois além dos constituintes intrínsecos da biomassa outros fatores também irão influenciar no rendimento e propriedades físico-químicas dos produtos de pirólise, tendo destaque a temperatura de pico, taxa de aquecimento e tempo de residência no interior do reator (DEMIRBAS, 2001; ASADULLAH et al., 2007; LEE et al., 2013; KAN; STREZOV; EVANS, 2016; CHARUSIRI; VITIDSANT, 2018). A temperatura de pico corresponde à temperatura máxima atingida durante o processo de pirólise, já a taxa de aquecimento diz respeito a temperatura empregada por unidade de tempo, até atingir a temperatura final desejada (UDDIN et al., 2018). O processo de pirólise requer um maior entendimento sobre os fatores que influenciam os rendimentos e características dos produtos de obtenção, composição da matéria-prima, bem como a dinâmica do reator utilizado; sendo essencial o estudo de tais parâmetros para a industrialização em larga escala desses biocombustíveis. Os produtos obtidos do processo de pirólise são bioprodutos de valor agregado densos em energia.

Tabela 1. Parâmetros típicos de operação para o processo de pirólise

Processo de pirólise	Tempo de residência (s)	Taxa de aquecimento	Tamanho da partícula (mm)	Temperatura de pico (°C)
Lenta	450 – 550	2 – 30 °C/min	5 – 50	350 – 600
Rápida	0,5 – 10	Até 1000 °C/s	< 1	> 700

Fonte: Adaptado de Jahirul et al. (2012)

Alguns trabalhos fazem uma comparação dos rendimentos dos produtos de pirólise mantendo as mesmas condições de processo, variando apenas a taxa de aquecimento e período de residência no reator; destacando dessa forma as interações destes parâmetros de processo nos rendimentos dos produtos de pirólise lenta e rápida para a mesma biomassa.

Al Arni (2018) realizou experimentos de pirólise lenta e rápida em escala laboratorial com bagaço de cana-de-açúcar utilizando um reator de leito fixo; foi empregado gás hélio com uma vazão de 1 L/min durante toda a fase de experimento. Nos ensaios de pirólise lenta a taxa de aquecimento foi de 45 °C/min e tempo de permanência após atingir a temperatura de pico de uma hora. Os rendimentos obtidos para a

temperatura de 390 °C de carbonizado, bio-óleo e gases foram de 33,67 %, 27,11 % e 26,43 %; respectivamente. Já nos experimentos de pirólise rápida, a taxa de aquecimento foi de 120 °C/min e tempo de permanência de 20 minutos. O ensaio com temperatura de pico de 380 °C os rendimentos de carbonizado, bio-óleo e gases foram de 28,33 %, 47,13 % e 11,33 %; respectivamente. Nota-se a influência do tipo de pirólise diretamente nos rendimentos de carbonizado e produtos líquidos, devido a maior remoção do material volátil quando empregado taxas de aquecimentos mais severas.

Pütün et al. (2007) também investigaram os efeitos da pirólise rápida e lenta nos resíduos de tabaco. Os ensaios foram conduzidos em um reator tubular de leito fixo sob atmosfera de nitrogênio (200 cm³/min). Nos ensaios de pirólise lenta, a taxa de aquecimento utilizada foi de 7 °C/min e tempo de permanência de 30 minutos. Com temperatura de pico de 400 °C o rendimento de *biochar* foi de 50 %, bio-óleo de 20 % e gases 15 %. O teor de água contido no bio-óleo foi quantificado e foi de aproximadamente 15 %. Para os ensaios de pirólise rápida a vazão de nitrogênio foi de 100 cm³/min e taxa de aquecimento de 300 °C /min. Dentre as temperaturas investigadas, 550 °C foi a que obteve maior rendimento de bio-óleo (30 %) e rendimento de carbonizado e gases foram 26 % e 28 %; respectivamente.

2.4.2 Pirólise lenta

O processo de pirólise lenta é utilizado para maximizar a produção de carbonizado, tendo como característica um alto tempo de permanência no interior do reator onde os vapores produzidos durante a reação continuam a reagir entre si, dando origem aos diferentes produtos de pirólise.

Ahmed et al. (2020) realizaram experimentos de pirólise lenta utilizando diferentes frações de biomassas florestais como galhos, cascas e resíduos de podas. Foram investigadas diferentes temperaturas de pico e taxa de aquecimento fixa (25 °C/min) para avaliação da influência nos rendimentos de produtos de pirólise. Os resultados obtidos mostraram que um menor teor de umidade da matéria-prima é promissor para o processo de pirólise e as biomassas com menor teor de cinzas foram consideradas melhores para recuperação energética através do processo termoquímico. O rendimento de carbonizado foi superior (58,35 %) na menor temperatura de pico investigada (400 °C) e menor (29,42 %) na maior faixa (600 °C). Destacando assim o efeito da temperatura nos processos de pirólise, onde em maiores temperaturas ocorre uma maior decomposição da biomassa.

Setter et al. (2020) também observaram o efeito da temperatura no rendimento de carbonizado obtido para pirólise lenta da casca de café. Os rendimentos foram de 39,82 % para 34,68 % quando a temperatura de pico aumentou de 350 °C para 450 °C. A formação do *biochar* é intensificada até 450 °C; nesta faixa de temperatura é descrita como decomposição primária da maioria das biomassas lignocelulósicas, onde ocorre maior decomposição da matéria-prima.

Na pirólise lenta, os rendimentos de gases tendem a aumentar com o aumento da temperatura de pico devido a presença de reações secundárias causadas no bio-óleo, resultando em maiores rendimentos de produtos gasosos e menor rendimento da fração condensável. Demiral et al. (2012) realizaram experimentos de pirólise lenta com espiga de milho para determinar a influência da taxa de aquecimento, temperatura de pico e vazão do gás de arraste empregado. O rendimento gasoso foi mínimo a 400 °C (35,04%) e máximo a 550 °C (37,96%), com uma taxa de aquecimento de 40 °C/min e tempo de permanência de 30 minutos ou até a ausência de saída de produtos gasosos do reator.

2.4.3 Pirólise rápida

O processo de pirólise rápida tem como característica elevadas temperaturas de pico e taxas de aquecimento, tempo de residência curto e devido as altas taxas de aquecimento o tamanho da partícula deve ser pequeno, que irá resultar em um alta taxa de transferência de calor na superfície da biomassa, além de um resfriamento rápido dos vapores para maximizar o rendimento de bio-óleo. Normalmente nestas reações o rendimento de produtos líquidos é de 60 – 75 %, 15 – 25 % de sólidos e 10 – 20 % de produtos gasosos, dependendo da biomassa utilizada (JAHIRUL et al., 2012).

O aumento dos estudos acerca da pirólise rápida tem crescido devido à valorização do produto obtido. O bio-óleo pode ser facilmente transportado, quando comparado a matéria-prima, além de poder ser utilizado para produção de combustíveis e produtos químicos de alto valor (AUERSVALD et al., 2020). Biswas et al. (2017) em estudos de pirólise rápida com resíduos de biomassas agrícolas relataram que para cada matéria-prima existe uma temperatura específica de pirólise para produção máxima de bio-óleo, que acima desta o rendimento é diminuído, favorecendo a produção de gases. Resultados similares foram descritos em outros trabalhos (KRISHNA et al., 2016; GUEDES; LUNA; TORRES, 2018; SETTER et al., 2020).

Tsai et al. (2006) estudaram os efeitos da temperatura no rendimento de produtos líquidos em experimentos de pirólise rápida para palha de arroz, casca de coco e bagaço

de cana-de-açúcar. O rendimento líquido aumentou de forma significativa quando a temperatura investigada foi de 400 a 500 °C (15 para 38 % para palha de arroz, 23 para 47 % para o bagaço de cana-de-açúcar e 12 para 36 % para casca de coco) com taxa de aquecimento de 100 °C/min e tempo de retenção no interior do reator de 60 s.

Yuan et al. (2020) avaliaram os efeitos da temperatura em ensaios de pirólise lenta e rápida para a casca de noz. Para a temperatura de 600 °C foi observado claramente o efeito no rendimento de carbonizado. Para a pirólise rápida a amostra foi posicionada no interior do reator após atingir a temperatura de pico e mantida durante 15 minutos, nos ensaios de pirólise lenta utilizou taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de reação de 30 minutos. Os rendimentos de carbonizado foram inferiores nos ensaios de pirólise rápida (22 %) que os ensaios de pirólise lenta (27 %), quando empregada a mesma temperatura de pico e vazão de gás inerte (150 mL/min).

2.4.3.1 Biochar

O *biochar* é um material rico em carbono com estrutura porosa e possui conteúdo energético de acordo com a matéria-prima de origem e condições de pirólise empregadas. O seu rendimento é favorecido por pirólise lenta, baixas temperaturas e maior tempo de residência. Nos processos de pirólise rápida e instantânea é considerado um subproduto (ZHANG et al., 2020).

Normalmente a temperatura utilizada quando deseja maximizar os rendimentos de carbonizado é entre 350 – 600 °C (JAHIRUL et al., 2012). As características do carbonizado como área superficial específica, estrutura porosa, conteúdo mineral e grupos de superfície dependem das características empregadas no processo, como atmosfera de reação, transferência de calor e massa, taxas de aquecimento e temperatura de pirólise (CHA et al., 2016).

De acordo com as características alcançadas para o carbonizado, o mesmo pode ser utilizado como adsorvente de poluentes, biocombustível, melhorado para uso como carvão ativado e empregado na agricultura para correção e fontes de nutrientes do solo (BONELLI; BUONOMO; CUKIERMAN, 2007; LEE et al., 2013; KAN; STREZOV; EVANS, 2016; GWENZI et al., 2017; EL-NAGGAR et al., 2019).

Al Arni (2018) investigou diferentes temperaturas nos rendimentos de produtos de pirólise lenta em escala laboratorial com bagaço de cana-de-açúcar, foi utilizado gás hélio como gás de arraste com uma vazão de 1 L/min durante toda a fase de experimento, taxa de aquecimento de 45 °C/min e tempo de permanência após atingir a temperatura de

pico de uma hora. Os rendimentos obtidos para a temperatura de 580 °C de carbonizado, bio-óleo e gases foram de 33,33 %, 22,67 % e 30,50 %; respectivamente. Para a temperatura de 980 °C e as mesmas condições de operação, notou-se que elevando tempo de permanência no interior do reator causou uma redução no rendimento de carbonizado e bio-óleo, com aumento de mais de 20 % dos gases produzidos. Os rendimentos foram 30,67 %, 19,33 % e 37,50 % de carbonizado, bio-óleo e gases; respectivamente.

Em estudos com biomassa residual de pinheiro Amini et al. (2019) também avaliaram o efeito da taxa de aquecimento (5 – 30 °C) e temperatura de pico no rendimento de carbonizado obtido. Para temperatura de 500 °C o aumento de bio-óleo aconteceu de forma sutil quando a taxa de aquecimento aumentou de 5 °C (49,1 %) para 30 °C (51,5 %) acompanhado da redução no rendimento de carbonizado de 30,5 % para 24,1 %. No entanto, quando fez-se variar a temperatura de pico (400 – 800 °C) com taxa de aquecimento de 30 °C/min, os efeitos no rendimento dos produtos foram mais significativos, devido ao aumento de temperatura fornecer energia suficiente para o rompimento das ligações da biomassa. O melhor rendimento de bio-óleo foi observado a 500 °C (51,5 %); quando a temperatura estava muito elevada (800 °C), houve uma redução neste rendimento (43,2 %) que pode ser atribuído a reações secundárias dos voláteis que acontece a elevadas temperaturas. O rendimento de carbonizado diminuiu de 35,5 % para 16,7 % quando a temperatura aumentou de 400 °C para 800 °C, ao passo que a produção de gases aumentou de 22,7 % para 40 %.

Lee et al. (2013) avaliaram o rendimento dos produtos de pirólise lenta em reator de leito fixo em escala de bancada do bagaço de cana-de-açúcar. Para a temperatura de pico de 500 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de reação de uma hora, os rendimentos de carbonizado, bio-óleo e gases foram de 24,5 %, 55,1 % e 20,4 %; respectivamente. A biomassa utilizada possuía teor de cinzas de 2,1 % e carbono fixo de 13,7 %, que são as propriedades que irão refletir no rendimento de carbonizado obtido. Em relação ao bio-óleo, este irá se relacionar com a quantidade de matéria-volátil que para esta biomassa foi de 71 %.

2.4.3.2 Bio-óleo e gases não-condensáveis

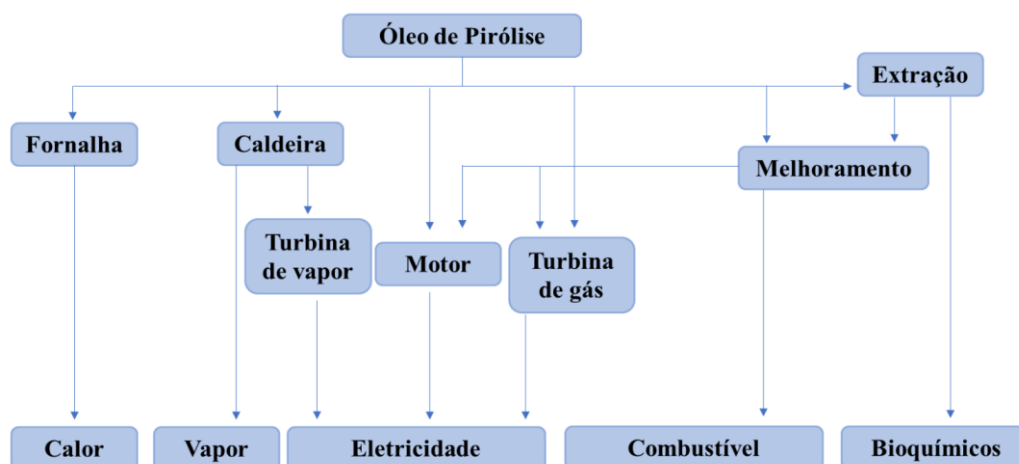
O bio-óleo é um líquido castanho escuro composto por fases aquosa e orgânica, podendo ser constituído por diversos compostos como ácidos, álcoois, cetonas, aldeídos, fenóis, açúcares e furanos. Os rendimentos associados ao bio-óleo estão relacionados aos processos de pirólise rápida e instantânea. A fase aquosa presente irá depender do teor de

umidade inicial da biomassa e da água formada durante o processo de pirólise (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

O bio-óleo tem sido testado como combustível em caldeiras para produção de calor e eletricidade, fornos e motores de combustão. Entretanto, para o seu uso em motores são necessárias modificações, devido ao seu elevado teor de oxigênio e baixo pH. Podem ser utilizados também para produção de bioquímicos e aditivos em diversas indústrias (ASADULLAH et al., 2007; JACOBSON; MAHERIA; KUMAR DALAI, 2013).

Os produtos gasosos de pirólise precisam ser arrefecidos rapidamente para que sejam condensados, reduzindo as reações secundárias e dando origem ao bio-óleo. Além de serem mais facilmente transportados do que a biomassa *in natura*, podem dar origem em uma gama de produtos de valor. Os possíveis usos dessa fração estão esquematizados na Figura 7.

Figura 7. Aplicações do óleo de pirólise



Fonte: Adaptado de Bridgwater, Toft & Brammer (2002)

De acordo com Hossain & Davies (2013) os rendimentos de produtos de pirólise lenta a uma temperatura de 400 °C são 35, 30 e 35 % para carbonizado, bio-óleo e gases; respectivamente. Setter et al. (2020) realizaram ensaios de pirólise com a casca de café e os rendimentos líquidos de bio-óleo aumentaram de 27,77 % para 31,94 % quando as temperaturas aumentaram de 350 °C para 450 °C; respectivamente.

Os produtos gasosos não-condensáveis são formados por CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, e pequenas quantidades de outros gases (SETTER et al., 2020). Esses gases produzidos podem ser re-circulados para o reator de pirólise, para aquecimento e

aplicações potenciais para a produção de calor e eletricidade, além da produção de gases individuais como CH₄ ou H₂ (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

Além das principais características que afetam o rendimento dos produtos de pirólise que são temperatura de pico e taxa de aquecimento, a vazão de gás de varredura também possui influência principalmente nos produtos líquidos. O gás de varredura atua no tempo de permanência dos gases de pirólise, fazendo com que estes deixem a zona quente do reator, minimizando reações secundárias como re-condensação e re-polimerização, que resulta no aumento do rendimento de bio-óleo. Amini et al. (2019) avaliaram a influência do gás de arraste no rendimento líquido da pirólise de biomassa residual de pinheiro. As vazões investigadas foram 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 350 mL/min de nitrogênio. O rendimento máximo de bio-óleo foi obtido com a vazão de 100 mL/min, ao passo que o rendimento de carbonizado e gases foram mínimos. No entanto, com o aumento das vazões, o rendimento líquido diminuiu aumentando os produtos gasosos, que pode ter sido ocasionado pelo rápido e inadequado resfriamento dos vapores de pirólise. Este comportamento também foi observado por Heidari et al. (2014) em experimentos de pirólise rápida em um reator de leito fluidizado contínuo em escala de bancada utilizando madeira de eucalipto com temperatura de pico de 450 °C e taxa de alimentação de 1,7 g/min. Inicialmente com o aumento da vazão de nitrogênio (de 11 L/min para 12,6 L/min) o rendimento de bio-óleo aumentou de 51,9 % para 61,1 %, entretanto com uma vazão maior (14 L/min), o rendimento diminuiu para 59,9 %.

Makkawi et al. (2019) investigaram o rendimento de produtos de pirólise rápida utilizando palhas, cachos vazios e folhas de tamareira utilizando um reator de leito fluidizado. Com uma temperatura de pico de 525 °C, taxa de alimentação de 0,3 kg/h e nitrogênio como gás de arraste (17 L/min). O tempo de permanência do gás no interior do reator de aproximadamente 1 segundo. O rendimento obtido para o carbonizado, bio-óleo e gases foram de 37,2 %, 38,8 % e 24 %; respectivamente. No entanto, 10,4 % do rendimento líquido era formado por água. O baixo rendimento de bio-óleo pode ser atribuído ao teor elevado de carbono fixo e cinzas verificados na matéria-prima, que favorece o rendimento de carbonizado.

Lazzari et al. (2016) realizaram um estudo semelhante para avaliação do rendimento dos produtos de pirólise rápida com um forno vertical em escala de laboratório utilizando biomassa residual após processamento da manga. Foi otimizado a temperatura, com taxa de aquecimento de 100 °C/min e tempo de reação de 10 minutos. As temperaturas investigadas foram 450, 550 e 650 °C. Para a fração denominada

tegumento (mais exterior do fruto) o rendimento de bio-óleo aumentou de 35,6 % para 38,8 % quando a temperatura foi aumentada de 450 para 650 °C. Para a amêndoa do fruto, o rendimento líquido foi máximo (28,1 %) a 450 °C e mínimo (27,4 %) a 650 °C. Essa diferença observada no rendimento de bio-óleo pode ser ocasionada ao teor de lignina observado no tegumento, onde a presença deste pode contribuir em maiores rendimentos de bio-óleo e degradação em uma ampla faixa de temperatura, enquanto a amêndoa tem como constituintes principais a celulose, hemicelulose e ácidos graxos.

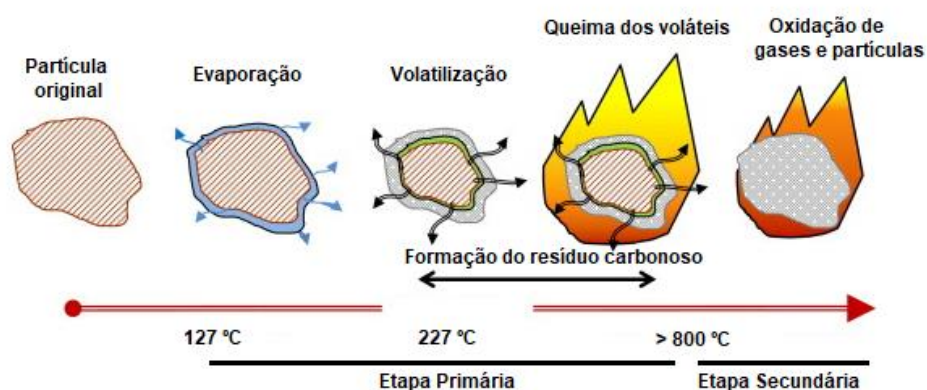
2.5 Combustão de biomassa

A combustão é uma conversão termoquímica em que a degradação do material ocorre na presença de oxigênio e a energia química armazenada é transformada em calor. Dentre os processos termoquímicos é o mais amplamente utilizado, por permitir ser empregado em qualquer tipo de biomassa, no entanto se restringe a teores de umidade menores de 50 % para viabilidade do processo (LOPES SILVA et al., 2014).

Entretanto, com esta prática ocorre a emissão de poluentes atmosféricos, que são produtos de combustão lançados na atmosfera (CARVALHO JR & LACAVA, 2003; TEKIN; KARAGÖZ; BEKTA, 2014) sendo um dos principais problemas relacionados com a combustão de biomassa para aproveitamento energético. Partindo dessa problemática a necessidade do estudo das emissões geradas ao longo do processo de combustão. Durante a combustão de biomassa para produção de energia, são formadas partículas ultrafinas a partir da condensação de produtos da etapa pirolítica (entre 150 e 230 °C), processo de agregação complexo que forma partículas de carbono negro (fuligem) (LE BLOND et al., 2017).

O processo de queima da biomassa pode ser dividido em duas grandes etapas: combustão primária e secundária (Figura 8). A etapa primária é responsável pela secagem, volatilização, ignição e a queima propriamente dita, ou seja, resulta em alterações de caráter físico e químico na biomassa utilizada. O aquecimento inicial promove a hidrólise, oxidação, desidratação e pirólise da biomassa com o aumento da temperatura; tendo como produto substâncias voláteis, substâncias alcalinas e fração carbonosa com alta reatividade (SIMONEIT et al., 1999).

Figura 8. Fases de combustão de uma partícula de biomassa



Fonte: Adaptado de Piriou et al. (2013)

A etapa de combustão secundária irá oxidar os gases e partículas que foram liberados na etapa anterior, esta segunda etapa necessita de altas temperaturas, mistura de ar suficiente e turbulência do fluxo gasoso, que será responsável pela mistura adequada dos produtos presentes na câmara de combustão. Ao atingir a temperatura de ignição, o calor externo deposita-se no material combustível e parte desse é tomado por chama intensa, impulsionando o início da combustão. Na fase de combustão flamejante praticamente todo material encontra-se com chamas; ocorre a oxidação do material volátil e remoção dos produtos de degradação da celulose, hemicelulose e lignina com posterior combustão parcial e completa. Notam-se temperaturas superiores a 340 °C que favorecem a combustão completa e emissão de material particulado com menores diâmetros. Na fase incandescente, caracteriza-se por uma combustão incompleta, ausência de chamas e a queima propriamente dita (SIMONEIT et al., 1999).

A combustão de biomassa impacta o meio ambiente através dos seus produtos de emissão para a atmosfera, dependendo do componente analisado pode influenciar o ambiente de forma local, regional ou global. A emissão de material particulado afeta principalmente o ambiente local, juntamente aos outros produtos de combustão incompleta (VAN LOO & KOPPEJAN, 2008). Os poluentes emitidos para a atmosfera como produto da combustão são monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), metano e material particulado (CHEN et al., 2017). Dentre esses o que tem maior impacto na saúde é o material particulado, devido à capacidade de penetrar no sistema respiratório e quando em frações ultrafinas podem atingir a região alveolar dos pulmões, prejudicando as trocas gasosas (LE BLOND et al. 2017; CARVALHO Jr & LACAVA, 2003).

Neste contexto, Cieslinski et al. (2015) avaliaram as emissões atmosféricas de diferentes biomassas em um queimador em escala laboratorial em uma câmara fechada, utilizando um monitor DataRAM4 e um amostrador de gás. O diâmetro das partículas de emissão da combustão do bagaço de cana-de-açúcar foi correspondente à fração fina de 1 μm para os três testes realizados; sendo essa a fração mais nociva à saúde. As concentrações máximas foram observadas durante a fase de chama e valores menores para fase de incandescência.

Costa et al. (2012) observaram em seu trabalho a existência de relação entre a distribuição de tamanho do material particulado e as fases de combustão. O estudo avaliou a emissão de poluentes da combustão de biomassa da floresta Amazônica em condições laboratoriais e em campo; utilizando os mesmos instrumentos de medições para fins comparativos, DataRAM4 e impactador de cascata. As faixas de diâmetros obtidos para os ensaios em laboratório foram levemente maiores, com distribuição de 0,06 μm – 0,3 μm e de 0,0347 μm – 0,2 μm para os estudos em campo; ambos os resultados registrados na fase de chama. Para a fase incandescente as faixas de distribuições foram maiores para os dois ensaios, 0,1 – 0,6 μm e de 0,1– 0,3 μm , para os testes em laboratório e em campo; respectivamente.

Existem diversas configurações de câmaras de combustão que podem ser utilizados para queima de biomassa. Naydenova et al. (2020) realizaram um estudo com diferentes espécies agrícolas dominantes na Bulgária. O reator utilizado foi um leito fluidizado estacionário em escala laboratorial, a temperatura observada no leito variou entre 700 e 900 °C, o MP foi coletado nas temperaturas médias de 700, 750, 800, 850 e 900 °C. O diâmetro das partículas coletadas durante o experimento era em sua maioria submicrométricas, na faixa de 0,1 – 2,5 μm e um pico em torno de 0,25 μm .

Os estudos de monitoramento de emissão de poluentes por resíduos de culturas agrícolas são bastante recorrentes, uma vez que a queima é uma das principais alternativas para o destino desses resíduos, além dos benefícios nutricionais que oferecem para o solo, quando o mesmo é queimado em campo após a colheita. Sanchis et al. (2014) avaliou a influência do teor de umidade (5, 10 e 20 %) na emissão de poluentes da queima da palha de arroz, os teores selecionados correspondem a umidade comumente observada na palha nas condições de campo. Foi utilizada uma câmara de combustão aberta e a coleta do MP foi realizado com um impactador de cascata. Os testes tiveram duração entre 19 e 34 minutos. Os fatores de emissões (FE) observado para o $\text{MP}_{2,5}$ foram 5,86 g/kg, 8,66 g/kg e 20,67 g/kg para as palhas com teores de 5 %, 10 % e 20 %; respectivamente. Esse

resultado é consoante com outros trabalhos e essa diferença corresponde ao maior teor de umidade resultar em uma combustão incompleta, com maior emissão de partículas.

Chantara et al. (2019) realizaram a simulação de queima em uma câmara de combustão aberta para palha de arroz, resíduos de milho e florestais. A coleta de MP deu-se com a utilização de um impactador de cascata e teve início após a ignição até o final do processo de combustão. Os fatores de emissão (FE) observados foram de 3,88 g/kg para palha de arroz, 2,15 g/kg para os resíduos de milho e 3,33 g/kg para o resíduo florestal. Por outro lado, Sillapapiromsuk et al. (2013) realizou a combustão das mesmas biomassas utilizando uma câmara de combustão de sistema fechado e para coleta de partículas utilizou um Minivol portátil. Os FEs observado para o MP₁₀ da queima de palha de arroz, resíduo de milho e florestal foram de 0,69 g/kg, 0,90 g/kg e 1,52 g/kg; respectivamente. Vários fatores podem ser indicados como determinantes na emissão de partículas, como o tipo de câmara de combustão utilizada, propriedades da biomassa, condições específicas de queima, dentre outros. Sendo difícil de determinar como cada propriedade destas mencionadas pode afetar diretamente na concentração de partículas emitidas.

2.5.1 Monitoramento de qualidade do ar

A prática de monitoramento dos poluentes atmosféricos é importante por mensurar a quantidade desses, acompanhar mudanças da química atmosférica ao longo dos anos, avaliar a qualidade com o propósito de manter abaixo dos limites estabelecidos pelos órgãos responsáveis através de definições das concentrações limites permissíveis e em alguns casos, restrições das emissões, além de fornecer dados para ações de emergência quando em períodos de inversão térmica; que é quando os poluentes representam riscos à saúde (CONAMA, 1987; CETESB, 2000). Os órgãos de fiscalização como a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), por exemplo, monitoram alguns poluentes, como SO₂, NO₂, O₃, CO, material particulado correspondente à fração de partículas inaláveis finas (MP_{2,5}) e fração respirável grossa (MP₁₀) além de chumbo e fumaça.

O padrão nacional de qualidade do ar atualmente vigente no Brasil data de 1990 (Resolução CONAMA nº 003/1990), alguns estados brasileiros contam com padrões mais restritivos, como por exemplo o estado de São Paulo que conta com limites estaduais que foram revisados em 2008 com base nas diretrizes estabelecidas pela OMS (Organização Mundial da Saúde), resultando no Decreto Estadual nº 59113 de 23/04/2013, onde é

proposto um conjunto de metas gradativas e progressivas para que os limites de poluição atmosférica sejam reduzidos até os mesmos limites estabelecidos pela OMS (CETESB, 2018).

Os padrões brasileiros de material particulado ainda estão longe dos limites estabelecidos por outros órgãos, podendo ser até três vezes maiores do que o tolerado em outros países. Nos EUA os padrões são estabelecidos pela Agência de Proteção ao Meio Ambiente dos Estados Unidos da América (EPA), nos países da Europa pela Comissão Europeia do Meio Ambiente (ECE) e há também os recomendados pela Organização Mundial da Saúde (OMS) (Tabela 2).

No estado de São Paulo o monitoramento desses poluentes é realizado por estações fixas que contam com equipamentos capazes de mensurar poluentes gasosos e particulados. Nessas unidades ocorre a avaliação dessas amostragens de forma média horária, sendo em seguida transmitidos esses dados para a central, onde são armazenados e validados para divulgação (CETESB, 2019).

Tabela 2. Comparação entre os padrões Comparação entre os padrões diários e anuais de MP_{2,5} e MP₁₀ adotados pelo Brasil (CONAMA e CETESB), Estados Unidos (EPA), União Europeia (ECE) e os recomendados pela Organização Mundial de Saúde (OMS)

Padrão	Concentração (µg/m ³)	
	MP _{2,5}	MP ₁₀
OMS – 24 horas	25	50
OMS – anual	10	20
CONAMA – 24 horas	-	150
CONAMA – anual	-	50
EPA – 24 horas	35	-
EPA – anual	15	150
ECE – 24 horas	-	50
ECE – anual	25	40
CETESB – 24 horas	60	120
CETESB – anual	20	40

Fonte: Adaptado de Marques & Santos, (2012); CETESB (2018).

Com o intuito de monitorar a concentração de poluentes atmosféricos, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), criou por meio da Resolução nº 05 de 15 de junho de 1989 o Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar – PRONAR, um dos instrumentos básicos para gestão ambiental. A Resolução CONAMA 08/90 estabelece os limites máximos da emissão de partículas totais (PT) e dióxido de

enxofre (SO₂) para processos de combustão externa em fontes fixas (caldeiras, geradores de vapor, fornalhas e outros equipamentos).

Os limites são expressos em peso de poluente por poder calorífico superior do material combustível utilizado. No plano de controle estabelecido, a Resolução 382/2006 define os limites de emissão para poluentes atmosféricos de fontes fixas novas, onde são categorizadas 13 plantas industriais com seus respectivos limites. Os limites de emissão são estabelecidos para as atividades em que a licença de instalação foi solicitada após janeiro de 2007, nesta são monitorados poluentes gasosos e particulados. Os limites de emissão de MP gerados em processos de geração de calor a partir da combustão de bagaço de cana-de-açúcar em plena carga são descritos na Tabela 3. A Resolução 436/11 é complementar as duas anteriores e os limites são estabelecidos por poluente e tipo de fonte com instalação anterior ao ano de 2007.

Tabela 3. Padrões Nacionais de limites de emissão de MP em fonte fixa em processos de geração de calor a partir da combustão de cana-de-açúcar

Potência Térmica Nominal (MW)	MP (mg/Nm³)
< 10	280
> 10 e < 75	230
> 75	200

Fonte: CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente)

2.5.2 Material Particulado

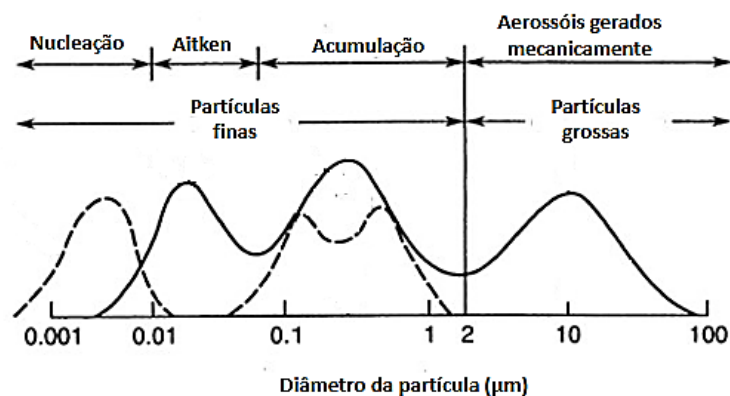
A química atmosférica é resultado de complexas interações que acontecem com os gases e partículas suspensas que estão susceptíveis a mudanças e reações. O material particulado pode estar na forma líquida ou sólida, em uma faixa de diâmetro aerodinâmico entre 0,002 e 100 µm diferindo dos aerossóis, que inclui o gás que mantém as partículas sólidas ou líquidas em suspensão (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000). O fenômeno de dispersão é importante para qualidade do ar, pois permite a diluição desses poluentes na atmosfera e irá depender da magnitude de lançamento e transporte. Quanto à dispersão, os poluentes atmosféricos podem ser de fontes móveis (automóveis, aviões, trens) ou estacionárias (indústrias, queima de biomassa, emissões naturais, entre outras) (DRUMM et al., 2014).

Além do material particulado ser de grande preocupação devido aos efeitos nocivos à saúde, o mesmo é responsável por alguns processos atmosféricos, como por exemplo, a dispersão da luz. Sendo assim, as avaliações das propriedades dessas partículas são

importantes, o que incluem: concentração, massa, tamanho, composição química e propriedades ópticas e aerodinâmicas. Dessas, o tamanho é o mais importante por possibilitar relacionar com a fonte de origem da partícula, efeitos na saúde, visibilidade e clima; além da determinação de propriedades secundárias como volume, massa, velocidade de deposição e alcance das partículas no trato respiratório (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000; DENG et al., 2019).

Whitby e colaboradores (1972) sugeriram que as partículas ocorriam em agrupamentos de tamanhos específicos e que eram dispostos três grupos distintos de faixa de tamanho (Figura 9). Partículas grossas, correspondente a partículas com $D_a > 2,5 \mu\text{m}$ e partículas que compõem a faixa fina, com $D_a < 2,5 \mu\text{m}$. A fração fina comumente apresenta maior concentração em relação à fração total de massa do MP; sendo assim foi subdividido em partículas com diâmetros entre $0,01 - 0,08 \mu\text{m}$, conhecidas como moda de Aitken e aquelas com faixa de D_a entre $0,08$ e $1,2 \mu\text{m}$, conhecidas como faixa de acumulação (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000; WHITBY; HUSAR; LIU, 1972). Com o avanço nas técnicas de detecção e monitoramento de partículas nanométricas (inferiores a 10 nm), foi estabelecido à faixa de MP ultrafino, denominado de moda de nucleação, em que compreende partículas com D_a inferior a $0,01 \mu\text{m}$.

Figura 9. Representação da faixa de distribuição de aerossol atmosférico



Fonte: Adaptado de Finlayson-Pitts & Pitts (2000)

2.5.3 Amostragem e coleta de partículas

As amostragens de poluentes atmosféricos podem ser categorizadas em amostragem do ar ambiente e amostragem diretamente na fonte, por exemplo, em um duto ou uma chaminé, com propósito de verificar produtos gerados em processo ou se os poluentes lançados na atmosfera estão dentro dos limites estabelecidos. O monitoramento de emissões de poluentes em fontes fixas é necessário para estabelecer que determinada

fonte da atividade industrial atenda aos requisitos federais ou estaduais, quando existentes (CONAMA, 2006).

A obtenção de uma amostra representativa de partículas em fontes fixas requer a separação da fração particulada do ar, consiste em um dos primeiros passos para que sejam possíveis posteriores análises físicas e químicas do material coletado. Alguns parâmetros devem ser controlados para manter a representatividade e integridade da amostra. Até mesmo os equipamentos de coleta utilizados, como sondas e amostradores, devem ser altamente ajustáveis e seguir normas de construções estabelecidas e aceitas pelos órgãos ambientais licenciadores. A presença de curvas em sondas de amostragens deve ser as mais curtas possíveis para minimizar a perda de material particulado por sedimentação gravitacional nas arestas presentes (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000).

Amostragens de partículas na pluma da fumaça de uma chaminé ou ao fim de um direcionador de fluxo, são realizadas com o propósito de coleta de uma amostra significativa do material particulado que seria emitido para a atmosfera. Em alguns casos, quando ocorrem diluições do ar sujo e diminuição da temperatura é possível a coleta de partículas de origem secundárias. Uma das classes de equipamentos amplamente utilizados para a realização da coleta destas partículas são os impactadores de cascata (VINCENT, 1989).

O princípio de um impactador baseia-se na inércia das partículas presentes em um fluxo gasoso, o material particulado presente em uma rede confinada tende a seguir em linha reta o qual pode impactar em uma superfície, e aderir devido à presença de um obstáculo e a velocidade de fluxo. Usualmente utilizam-se placas com material filtrante para que as partículas possam aderir e o fluxo de gás flua ao redor das placas (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000).

Uma propriedade comum quando se trata de aerossóis é a sua concentração. Esta pode ser expressa em termos de concentração mássica e concentração em número. Os valores de concentração mássica representam a massa de material particulado presente em uma unidade de volume de ar ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) e a concentração em número representa o número de partículas por volume unitário de ar (OBAIDULLAH et al., 2012; VINCENT et al., 1989).

As partículas oriundas do processo de combustão podem atingir diversas regiões do sistema respiratório, o que resulta em graves problemas a longo prazo. Um estudo avaliando os efeitos na saúde das pessoas que estão em contato com os poluentes emitidos da queima de cana-de-açúcar em áreas urbanas em épocas de safra e fora de safra,

registraram concentrações mássicas de $MP_{2,5}$ de $23,50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $8,00 \mu\text{g}/\text{m}^3$; respectivamente. Por outro lado, nas áreas de plantio a concentração foi de $61 \mu\text{g}/\text{m}^3$, média diária superior ao que é estabelecido pela OMS (PRADO et al., 2012).

Estudo realizado na bacia Amazônica avaliou a emissão de MP_{10} diária utilizando amostradores de ar de alto volume (Hi-Vol), com uma vazão de amostragem de $1,13 \text{ m}^3/\text{min}$. Observou-se alta concentração de partículas; com níveis de $72,6 \pm 66,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, concentração superior ao recomendado pela OMS. Análises iônicas indicaram altas correlações das espécies primárias geradas ligadas a queima de biomassa e ressuspensão do solo (CUSTODIO et al., 2019).

Quando se trata de experimentos realizados em câmara de combustão, normalmente estes dados são expressos em termos de FE, que considera a massa de poluente alvo emitida por unidade de biomassa queimada. Zhang et al. (2013) avaliou as emissões ocasionadas pela queima da palha de cana-de-açúcar em uma câmara de combustão. O combustível utilizado com mais de 50 cm. O FE para o MP_{10} e $MP_{2,5}$ foram 5,65 e 4,12 g/kg; respectivamente.

Alguns estudos na literatura para cana-de-açúcar são uma forma de estimar a emissão dessas partículas que acontece no campo. Sillapapiromsuk et al. (2013) realizaram um estudo com esse propósito, onde foi utilizado uma câmara de combustão aberta. Os testes tiveram duração de 5 a 6 minutos e foi utilizado aproximadamente 0,8 kg de biomassa. A coleta de MP se deu com um amostrador isocinético. O $MP_{2,5}$ foi responsável por quase 70 % da partículas totais emitidas, com FE de 1,19 g/kg; próximo ao relatado por Hall et al. (2012) em testes de combustão em uma câmara aberta para biomassa de cana-de-açúcar que foi de $2,5 \pm 0,66$.

3. OBJETIVOS

3.1 Geral

Estudar os processos de conversão termoquímica, combustão e pirólise, visando a valorização da mistura de palha e bagaço de cana-de-açúcar.

3.2 Específicos

- Caracterizar as biomassas de palha e bagaço de cana-de-açúcar através das análises química, elementar, termogravimétrica (TGA e DTG) e poder calorífico.
- Realizar testes preliminares de queima da biomassa de cana-de-açúcar visando estabelecer o perfil fluidodinâmico do queimador piloto.
- Quantificar gravimetricamente e monitorar os poluentes particulados emitidos durante o processo de combustão da mistura palha/bagaço de cana-de-açúcar usando um queimador piloto.
- Avaliar o processo de pirólise lenta da biomassa de cana-de-açúcar (bagaço e palha) variando o efeito da temperatura de pico, visando maximizar a produção de carbonizado, usando um reator de pirólise de leito fixo em escala laboratorial.
- Quantificar gravimetricamente os produtos do processo de pirólise e caracterizar físico-quimicamente o carbonizado obtido.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Matéria-prima e caracterização química

O bagaço e a palha de cana-de-açúcar foram cedidos pela Usina de açúcar e álcool Santa Cruz, do grupo São Martinho, localizada na cidade de Américo Brasiliense – SP. O material foi seco ao sol e acondicionado até o momento das etapas de combustão e pirólise.

A biomassa de cana-de-açúcar foi caracterizada quanto ao teor de celulose, hemicelulose, lignina, acetil, cinzas e extrativos; de acordo com a metodologia padrão de caracterização de carboidratos e lignina estruturais de biomassa, do *National Renewable Energy Laboratory* – NREL (SLUITER et al., 2012).

4.2 Análise Imediata

Foi realizada análise imediata para as biomassas testadas, para a determinação do teor de umidade, matéria volátil, cinza e carbono fixo por diferença; as mesmas foram determinadas com base nas normas europeias CEN/TS 15148, *Solid biofuels* – Métodos para determinação do conteúdo de matéria-volátil, EN/TS 14775 – Método para determinação do conteúdo de cinzas e CEN/TS 14774-3 – Método para determinação do conteúdo de umidade.

4.3 Análise Elementar

Para a análise elementar das amostras de biomassas foi utilizado um Analisador Elementar CHNS/O 2400 série II (Perkin Elmer) localizado no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas do Instituto de Química de Araraquara.

O analisador elementar possibilita a determinação de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio. A técnica utilizada para a determinação de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre é a combustão em meio de oxigênio puro. Sendo que a determinação de oxigênio é realizada pela técnica de pirólise em uma mistura de hélio/hidrogênio.

4.4 Poder Calorífico

A determinação do poder calorífico pode ser estimada a partir de equações e com base nos resultados obtidos da análise elementar (C, H, N, O, S) e umidade (W). Sendo assim, de posse desses dados, determinou-se o PCS (poder calorífico superior), que

considera a energia liberada na forma de calor e a energia gasta na vaporização da água, e o PCI (poder calorífico inferior) que considera apenas a energia disponível.

As equações propostas por Mendeliev (1949) foram utilizadas para a determinação do PCI e PCS:

$$PCI = 339C + 1030H - 109(O - S) - 24W \quad (1)$$

$$PCS = 2,3381 + 0,351C \quad (2)$$

Para a determinação do PCS dos carbonizados obtidos, utilizou os resultados obtidos da análise elementar e a seguinte equação (CHANNIWALA & PARIKH, 2002):

$$PCS = 34,91X_C + 117,83X_H + 10,05X_S - 10,34X_O - 1,51X_N - 2,11X_{cinzas} \quad (3)$$

Onde, X_C é a fração mássica de carbono; X_H é a fração mássica de hidrogénio; X_S é a fração mássica de enxofre; X_O é a fração mássica de oxigênio; X_N é a fração mássica de nitrogênio; e X_{cinzas} é a fração mássica de cinzas.

4.5 Análise de termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)

Os experimentos termogravimétricos foram realizados em um analisador térmico simultâneo SDT-Q600 TAA e os resultados foram analisados utilizando o *software* TA Advantage 2005TGA localizado no Departamento de Energia da Unesp Campus Guaratinguetá. O intervalo de temperatura avaliado foi de 30 – 1200 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Aproximadamente 5 mg de cada amostra foi inserida em um cadinho de alumina de 90 µL (5x5 mm). A atmosfera inerte foi estabelecida com a inserção de nitrogênio com uma taxa de fluxo de 80 mL/min, para evitar que ocorra a oxidação da amostra. Cada amostra foi analisada com duas réplicas.

4.6 Métodos Analíticos

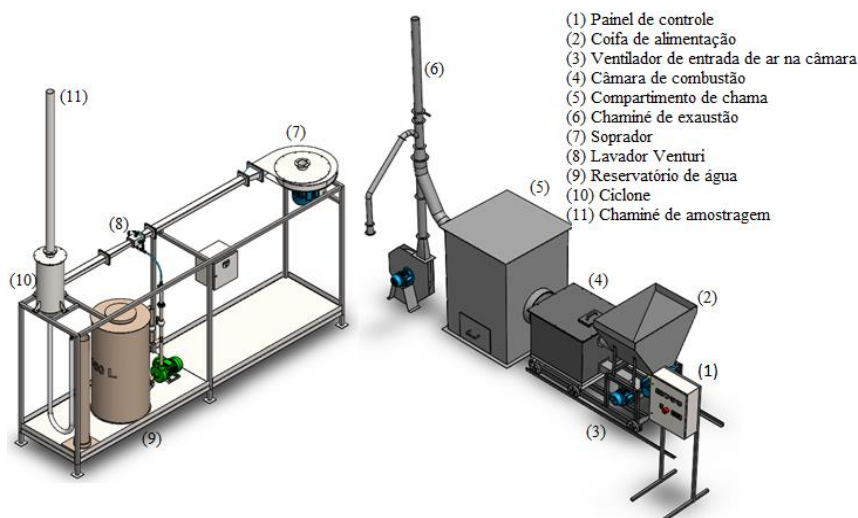
Para a caracterização da biomassa foram realizadas análises de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para determinação das concentrações de açúcares e ácido acético. As amostras obtidas da etapa de caracterização da biomassa foram previamente filtradas em filtro Sep Pak C18, foram injetadas (volume de injeção de

20 µL) em um sistema de cromatografia líquida Shimadzu acoplado a um detector de índice de refração RID. Durante a cromatografia, os açúcares glicose, xilose e arabinose e o ácido acético foram separados através da utilização de fase móvel H₂SO₄ 0,01 N, em uma coluna analítica BIO-RAD AMINEX HPX-87H (300 X 7,8 mm) mantida à temperatura de 60 °C e velocidade de fluxo de 0,6 mL/min.

4.7 Experimentos de combustão da biomassa de cana-de-açúcar

Os testes preliminares e de combustão foram realizados no módulo experimental fabricado pela empresa SELLER, localizado nas dependências do prédio de Engenharia Química da UNESP – Araraquara. A unidade é constituída por alimentador rotativo, câmara de combustão, compartimento de chama, lavador Venturi, ciclone, sopradores e dutos de exaustão (Figura 10). Durante os experimentos o lavador Venturi permaneceu desligado.

Figura 10. Instalação experimental para queima de biomassa e coleta das partículas



Fonte: Elaboração Própria

4.7.1 Perfil fluidodinâmico do módulo experimental

Foram realizados ensaios preliminares de medições de velocidade com um termo-anemômetro (INSTRUTHERM modelo TAFR – 190) em três pontos do queimador: duto abaixo do alimentador (responsável pela vazão de ar de entrada na câmara de combustão), chaminé de exaustão 1 e chaminé de exaustão 2 (Figura 11).

O parâmetro velocidade do gás é o que determina a forma como ocorre o arraste de partículas no interior do duto. Nesta etapa não houve queima de biomassa, apenas

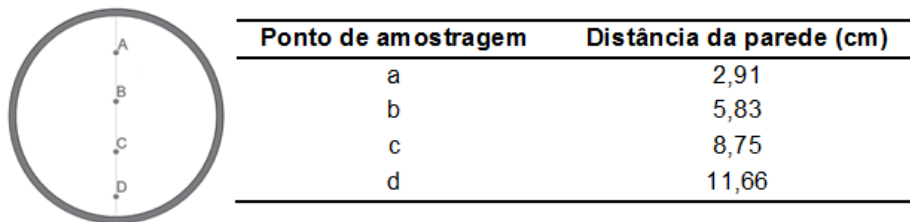
manteve-se o equipamento com os ventiladores, exaustores e controladores em operação. Em cada duto foram tomados quatro pontos igualmente espaçados (Figura 12) para medir a velocidade, foram realizadas três repetições em cada ponto.

Figura 11. Pontos de medições de velocidade no queimador piloto (setas vermelhas nos pontos de amostragem 1,2 e 3)



Fonte: Elaboração Própria

Figura 12. Pontos amostrados na seção transversal na chaminé de amostragem ($D = 11,69 \text{ cm}$)



Fonte: Elaboração Própria

No duto correspondente à vazão de ar na entrada da câmara de combustão, a válvula de controle que realiza o ajuste foi posicionada em 6 pontos, além de totalmente aberta e totalmente fechada (Figura 13). Para as medições realizadas nas chaminés, não houve variação da injeção do fluxo de ar, mantendo-a constante durante todos os testes. A mesma foi fixada no ponto 1, onde foi observado suprimento de ar suficiente para a combustão da biomassa sem causar turbulência.

Figura 13. Dispositivo que controla a entrada de vazão de ar na câmara de combustão



Fonte: Elaboração Própria

4.7.2 Amostragem da queima da biomassa de cana-de-açúcar

A biomassa (mistura palha/bagaço) antes de ser queimada teve seu teor de umidade determinado por medidas gravimétricas até peso constante. Os testes deram-se em quatro faixas de velocidades de ar observadas no duto de amostragem (ponto 11-chaminé de amostragem, Figura 10). A amostragem do material particulado ocorreu na pluma da fumaça e foi utilizado um direcionador de fluxo para que os gases de combustão fluíssem até o impactador de cascata de Andersen com oito estágios (Figura 14).

Figura 14. Impactador de cascata de Andersen



Fonte: Elaboração Própria

O impactador de Cascata de Andersen com oito estágios trata-se de um amostrador ativo utilizado para amostragem de material particulado. A vazão de amostragem foi de 37,5 l/min; o fracionamento das partículas realizado varia de 10,0 a 0,4 μm de diâmetro, de acordo com a Tabela 4. A bomba utilizada no sistema succiona as partículas presentes na corrente gasosa para dentro do impactador. As partículas sofrem aceleração dentro do equipamento e são impactadas nos filtros de fibra de vidro posicionados em cada estágio.

Para cada teste foram utilizados 9 filtros de fibra de vidro AP 15 Merck Millipore (diâmetro de 90 mm), divididos em 7 estágios, um filtro *backup* e um branco da amostra

para o impactador de cascata. Todos os filtros foram previamente secos em estufa a 105 °C por no mínimo 24 horas, posteriormente foram transferidos para um dessecador, no qual permaneceram por 20 minutos. Realizou-se a pesagem dos filtros até peso constante em balança analítica Mettler Toledo AX26 com precisão de $\pm 0,00001$ g; foram guardados em envelopes de folha de alumínio, e colocados em embalagens seladas para armazenamento até o momento dos testes de queima.

Tabela 4. Faixas de diâmetros e diâmetro de corte para cada estágio

Estágio	Faixa de diâmetro (μm)	Diâmetro de Corte (μm)
0	9,0 – 10,0	9,0
1	5,8 – 9,0	5,8
2	4,7 – 5,8	4,7
3	3,3 – 4,7	3,3
4	2,1 – 3,3	2,1
5	1,1 – 2,1	1,1
6	0,7 – 1,1	0,7
7	0,4 – 0,7	0,4
Filtro <i>backup</i>	0 – 0,4	0

Fonte: Tisch Environmental, INC. (1999).

Após a coleta das partículas emitidas pela queima de biomassa, os filtros de cada estágio foram dobrados ao meio e colocados de volta nos envelopes de folha de alumínio, posteriormente foram fechados e armazenados em freezer a -14 °C; para conservação dos mesmos e análises posteriores. Para a quantificação das partículas, os filtros foram retirados do freezer e mantidos a temperatura ambiente até o momento da pesagem.

4.7.3 Condições experimentais para combustão da biomassa de cana-de-açúcar - Testes preliminares

Os testes preliminares de queima da biomassa foram realizados para verificação das condições fluído-térmicas dos gases no momento de combustão e o comportamento do amostrador utilizado. As condições utilizadas para a realização dos testes preliminares estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Condições para a queima da biomassa de cana-de-açúcar – Testes preliminares

Teste	Velocidade média (m/s)	Vazão de amostragem na chaminé (m³/s)	Velocidade do Alimentador (rpm)	Tempo de Amostragem (min)
1	4,19±0,23	0,045	95	10
2	4,19±0,23	0,045	161,5	5
3	5,40±0,22	0,057	161,5	5
4	6,85±0,35	0,073	570	10
5	8,21±0,49	0,088	570	8

4.7.4 Testes de combustão da biomassa de cana-de-açúcar

Após avaliação dos resultados obtidos nos testes preliminares de combustão, foram determinadas as condições para os ensaios subsequentes. As condições estabelecidas para a coleta do material particulado estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Condições estabelecidas para os experimentos de combustão da biomassa de cana-de-açúcar

Ensaio	Velocidade média (m/s)	Vazão de amostragem na chaminé (m³/s)	Velocidade do Alimentador (rpm)	Tempo de amostragem (min)
1	4,19±0,23	0,045	570	5
2	5,40±0,22	0,057	570	5
3	6,85±0,35	0,073	570	5
4	8,21±0,49	0,088	570	5

Foram realizados dois testes para cada faixa de velocidade e para cada ensaio foram queimados cerca de 6 kg de biomassa, a qual foi adicionada na coifa de alimentação (Figura 10 – item 2) e através de um parafuso rosca sem-fim levada para a câmara de combustão (Figura 10 – item 4). A injeção de ar realizada na câmara de combustão é proveniente de um ventilador (Figura 10 – item 3) o qual possui um dispositivo que permite controlar a vazão de ar injetado e foi fixada no suprimento mínimo de ar (Figura 10 – ponto 1). A câmara de combustão tem uma grelha perfurada no seu interior que permanece em uma posição fixa determinada pelo fabricante, ao término dos ensaios foi removida para a limpeza das cinzas acumuladas.

Após a câmara de combustão, os gases de combustão são direcionados para a unidade de compartimento de chama (Figura 10 – item 5) onde ocorre o monitoramento da temperatura e além disso um soprador realiza a injeção de ar limpo impulsionando e diluindo os gases de combustão, uma parte sai na chaminé de exaustão (Figura 10 – item

6) e outra parte dos gases vai para um conjunto de sopradores (Figura 10 – item 7) que permitem o direcionamento dos gases para a chaminé de amostragem (Figura 10 – item 11).

A coleta com o impactador de cascata se deu na chaminé de amostragem e foi iniciada após a biomassa estar totalmente na fase de chama, observada dentro da câmara de combustão e a temperatura dos gases de combustão atingirem valores próximos a 200 °C; uma maneira de estimar que o processo de volatilização da combustão da biomassa já foi iniciada.

Os testes de coleta de partículas tiveram duração de 5 minutos e a frequência de alimentação foi fixada, no módulo de controle do queimador piloto, em 570 rpm (motor elétrico WEG – modelo W22). Parâmetros como velocidade no duto de amostragem, temperatura ambiente, temperatura dos gases na unidade de compartimento de chama, quantidade de biomassa queimada foram monitorados. Nesta etapa, foi possível calcular o fator de emissão (FE) para o MP_{2,5} e MP₁₀ em g/kg (g de partículas emitidas por kg de biomassa seca queimada), utilizando a seguinte equação (AMARAL et al., 2016):

$$FE = \frac{X MP_y \times V_{total}}{massa_{combustível}} \quad (3)$$

Onde, XMP_y é a concentração de MP da fração correspondente, MP_{2,5} ou MP₁₀, V_{total} é o volume total de ar que flui pela chaminé durante o período de amostragem e massa_{combustível} é a massa seca de biomassa consumida na amostragem.

4.8 Experimentos de pirólise da biomassa de cana-de-açúcar

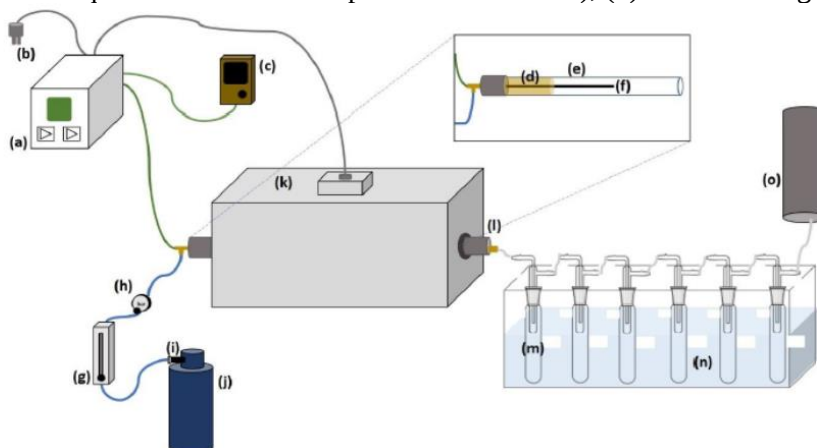
4.8.1 Descrição do módulo experimental

Os experimentos de pirólises foram realizados no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro – Portugal. O módulo utilizado corresponde a um reator de leito fixo em escala laboratorial e foi utilizado para pirolisar pequenas quantidades de biomassa. Possui controle de temperatura, taxa de aquecimento e vazão de nitrogênio que é inserido. O reator e forno utilizado encontram-se esquematizado na Figura 15.

O forno utilizado permite o aquecimento do reator tubular de quartzo que nele é inserido. É formado por uma caixa com um tubo de alumina envolto por uma resistência elétrica. Este sistema encontra-se revestido por uma espessa lâ de vidro, de forma a

minimizar a perda de calor por condução; mantendo a temperatura no interior do reator na faixa pretendida.

Figura 15. Representação esquemática do reator de leito fixo em escala laboratorial. (a) Controlador de temperatura; (b) Conexão elétrica; (c) Unidade de aquisição de dados de temperatura; (d) Lã cerâmica; (e) Reator de quartzo; (f) Termopar; (g) Rotâmetro; (h) Manômetro de pressão; (i) Redutor de pressão; (j) Cilindro de N₂; (k) Forno elétrico tubular; (l) Exaustão de gases do reator de pirólise; (m) Condensadores; (n) Caixa térmica com água (líquido em equilíbrio com sólido à pressão atmosférica); (o) Exaustão de gases.



Fonte: Elaboração Própria

O reator possui 2 cm de diâmetro interno e 35 cm de comprimento e funciona por batelada. A temperatura ao longo do reator não é a mesma, sendo assim de grande importância o estabelecimento do perfil de temperatura ao longo do corpo do reator, de forma ao final disso, determinar o comprimento do reator em que a temperatura se mostra mais uniforme, onde será disposta a biomassa. Neste caso corresponde a cerca de 10 cm do corpo do reator, sendo a parte inicial, em que a temperatura é mais baixa do que o estabelecido, preenchida com lã cerâmica e a parte final do reator deixada livre para liberação de gases e líquidos do processo de pirólise (Figura 16).

No interior do reator há um termopar que realiza o monitoramento da temperatura interna do tubo. Este termopar permite alimentar o controlador de temperatura (Eurotherm modelo 3216) de forma a regular a potência fornecida ao forno e assim controlar a temperatura de pico e a taxa de aquecimento estabelecida inicialmente. Este controlador encontra-se ligado a um *Data Logger* que registra a evolução da temperatura interna ao longo do tempo, sendo possível ao fim dos ensaios a recolha dos dados da rampa de aquecimento através do software Testo – Comfort Software Basic 5.0.

Figura 16. Reator de pirólise com a biomassa disposta na zona de aquecimento (10 cm)



Fonte: Elaboração Própria

Conectado ao reator encontra-se um sistema para a injeção de nitrogênio, para que o processo ocorra na ausência de um agente oxidante, com uma taxa controlada de 0,250 L/min. Para controlar a vazão de nitrogênio, foram instalados um rotâmetro e um manômetro com suas respectivas válvulas. O nitrogênio atua passando pela amostra e arrastando os produtos líquidos e gasosos de pirólise até a saída do reator (Figura 17). Estes gases passam por um sistema com seis condensadores em um banho com gelo (nos três últimos condensadores são colocados algodão em seu interior para a condensação de macromoléculas que ainda estejam presente na fase gasosa); o que acarreta na condensação dos gases dando origem a um líquido que fica retido no interior destes; os demais, dito gases não-condensáveis são liberados através do sistema de exaustão. Os condensadores são pesados antes e depois dos ensaios de pirólise para determinação do rendimento líquido.

Figura 17. Saída de gases e bio-óleo do reator



Fonte: Elaboração Própria

4.8.2 Calibração do controlador

Para que o controlador tenha um bom desempenho para o forno em que está sendo utilizado e para a biomassa específica, faz-se necessário sua calibração para que o mesmo seja capaz de manter a temperatura de acordo com as necessidades do processo, respeitando a taxa de aquecimento e temperatura de pico estabelecida. Esta etapa consiste em tentativas até que uma boa rampa de aquecimento seja atingida.

Estas tentativas levam a obtenção de valores de cada variável PID – proporcional, integral e derivativo. Cada um destes descreve elementos básicos de um controlador PID.

Sendo assim, fez-se necessário a realização de um *tuning* do equipamento, ou seja, a determinação de cada um desses coeficientes. No *tuning* os parâmetros PID são ajustados de acordo com o processo a ser controlado e as características da biomassa. Um bom controle da temperatura acarreta uma rampa de aquecimento estável, ausência de picos de aquecimento mais alta ou mais baixa que a temperatura determinada e uma resposta rápida a perturbações externas, sendo rapidamente restaurado.

4.8.3 Condições experimentais para pirólise da biomassa de cana-de-açúcar

Foram estabelecidas as condições de operação para os processos de pirólise da biomassa de cana-de-açúcar com base em relatos na literatura para pirólise lenta (PÜTÜN et al., 2007; DEMIRAL; ERYAZICI; ŞENSÖZ, 2012; AL ARNI, 2018).

- Taxa de aquecimento (T_a) – 10 °C/min;
- Temperatura de pico (T_p) – 450 °C;
- Após ser atingida a temperatura de pico, a amostra permaneceu a esta temperatura durante 30 minutos. A vazão de nitrogênio utilizada foi de 0,250 L/min (PTN).

Para cada amostra, foram realizados repetidos testes para obtenção de carbonizado suficiente para as análises seguintes. Para o bagaço de cana-de-açúcar, resíduo das destilarias Brasileiras, foi testado T_p de 550 °C e 650 °C, além de T_a de 20 °C/min, para avaliação da influência no rendimento dos produtos do processo.

4.8.4 Balanço mássico do processo de pirólise

Para cada biomassa (palha e bagaço) foi utilizada um valor mássico diferente de material, com base na densidade da matéria-prima e considerando as zonas de aquecimento do reator.

O balanço de massa permite a determinação dos três produtos obtidos ao término do processo de pirólise: carbonizado, bio-óleo e gases. Após as pesagens da fração carbonizada e do bio-óleo obtido; a quantidade de gases não-condensáveis produzidos no processo é determinado por diferença apresentada na equação (4):

$$m_{bm} = m_{char} + m_{boil} + m_{gas} \quad (4)$$

Onde m_{bm} é a massa em gramas inserida no reator; m_{char} é a massa em gramas do carbonizado obtido; m_{boil} é a massa em gramas do bio-óleo coletado e m_{gas} é a massa em gramas do óleo.

4.8.5 Rendimento dos produtos de pirólise

Sabendo a quantidade de biomassa inicial inserida no reator, é possível a determinação do rendimento dos produtos de pirólise. Para a determinação destes em base seca, considera-se que a água liberada durante o processo de pirólise, encontra-se na fase líquida dos produtos, ou seja, no bio-óleo. Sendo assim:

$$\eta_{char\ bs} = \frac{m_{char}}{m_{bm\ bs}} \times 100 \quad (5)$$

$$\eta_{boil\ bs} = \frac{m_{boil} - (m_{bm\ btq} - m_{bm\ bs}) \times 100}{m_{bm\ bs}} \quad (6)$$

$$\eta_{gas\ bs} = \frac{m_{gas}}{m_{bm\ bs}} \times 100 \quad (7)$$

Onde, $\eta_{char\ bs}$ é o rendimento, em porcentagem, do carbonizado obtido; $\eta_{boil\ bs}$ é o rendimento, em porcentagem, do bio-óleo obtido e $\eta_{gas\ bs}$ é o rendimento, em porcentagem do gás.

4.8.6 Caracterização do carbonizado obtido do processo de pirólise

O carbonizado obtido para as biomassas nas condições definidas foram analisados gravimetricamente e caracterizados quanto à análise imediata (voláteis, cinzas e carbono fixo) seguindo as normas europeias que já foram expostas no item 3.2 para as biomassas *in natura* e análises elementar quanto as porcentagens de C, H, N, S, e O.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização química, análise imediata e elemental da biomassa de cana-de-açúcar

Os principais constituintes dos materiais lignocelulósicos são celulose, hemicelulose, lignina, extrativos, grupos acetil e cinzas, que apresentam faixas de decomposição térmica diferentes; sendo assim importante o seu estudo para os processos de combustão e pirólise bem como de conversão química, que afetará o rendimento de produtos. Os teores obtidos para estes constituintes estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Composição química da palha, bagaço e mistura (1:1) da biomassa de cana-de-açúcar

Material	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Cinzas (%)	Extrativos (%)	Acetil (%)
Mistura Palha/Bagaço*	34,63±0,79	23,22±1,03	30,75±0,65	1,40±0,41	3,01±1,53	3,24±0,38
Palha*	37,48±1,81	26,27±1,39	23,90±0,62	3,75±0,09	16,53±1,11	4,54±0,18
Bagaço*	36,56±0,25	28,38±0,34	22,02±0,63	1,64±0,62	11,37±1,58	2,85±0,13
Mistura Palha/Bagaço^a	41,99	30,25	23,74	-	2,97	-
Mistura Palha/Bagaço^b	32,92	26,65	28,62	-	7,71	-
Palha^a	39,4	29,86	21,83	-	4,58	-
Palha^c	38,1	29,2	24,2	-	5,9	-
Bagaço^d	36,9	26,3	19,2	-	12,7	-
Bagaço^e	34,6	18,9	27,6	-	8,8	-
Bagaço^f	42,3	22,3	21,3	-	6,7	-

*Presente trabalho; ^aÁvila, Forte e Goldbeck (2018); ^bMoutta et al. (2014); ^cOliveira et al., (2014);

^dKanwal et al. (2019); ^eDussán et al. (2016) e ^fSluiter et al. (2016).

Os resultados obtidos neste trabalho para a mistura palha/bagaço de cana-de-açúcar (50 % de cada) ficaram mais próximos aos relatados por Moutta et al. (2014), exceto aos teores de extrativos e cinzas, que no trabalho dos mesmos foram superiores.

O teor de cinzas na cana-de-açúcar costuma estar associado com eventos de contaminação inorgânica do solo (ÁVILA; FORTE; GOLDBECK, 2018). Assim, amostras com elevados teores de cinzas dizem respeito à presença de sujidades vindas do solo, principalmente presente nas palhas. Os valores de cinzas observados para a palha ($3,75 \pm 0,09$ %) foram superiores aos observados para o bagaço ($1,64 \pm 0,62$ %); o valor obtido para a mistura ($1,40 \pm 0,41$ %) ficou mais próximo ao do bagaço. Os extrativos são componentes que podem ser removidos com água ou solventes orgânicos, e na sua maioria são açúcares, taninos, gomas, amidos, corantes, gorduras, dentre outros.

O teor de celulose obtido para o bagaço ($36,56 \pm 0,25 \%$) foi próximo ao observado na palha ($37,48 \pm 1,81 \%$). Kanwal et al. (2019) também determinaram a composição química destas frações da biomassa e relataram valores de 36,9 % de celulose para o bagaço. O teor de hemicelulose obtido nas frações foi similar, e um valor inferior foi obtido para a mistura.

As variações observadas na composição de materiais lignocelulósicos devem-se principalmente à idade, tempo de armazenamento, condições de cultivo e colheita, período de safra, localidade, características do solo, dentre outros fatores, podendo variar até mesmo dentro da mesma espécie (SLUITER et al., 2016).

Os resultados da análise imediata encontram-se sumarizados na Tabela 8. O teor de umidade das biomassas foram 8,23 % e 7,18 %, para a palha e bagaço. Para o emprego em processos termoquímicos recomendam-se $< 10 \%$ de umidade, valores maiores que esse torna o processo energeticamente desfavorável, pois requer calor adicional para evaporar a água presente; reduzindo a eficiência de conversão térmica da biomassa.

Tabela 8. Composição elementar e imediata da palha e bagaço de cana-de-açúcar.

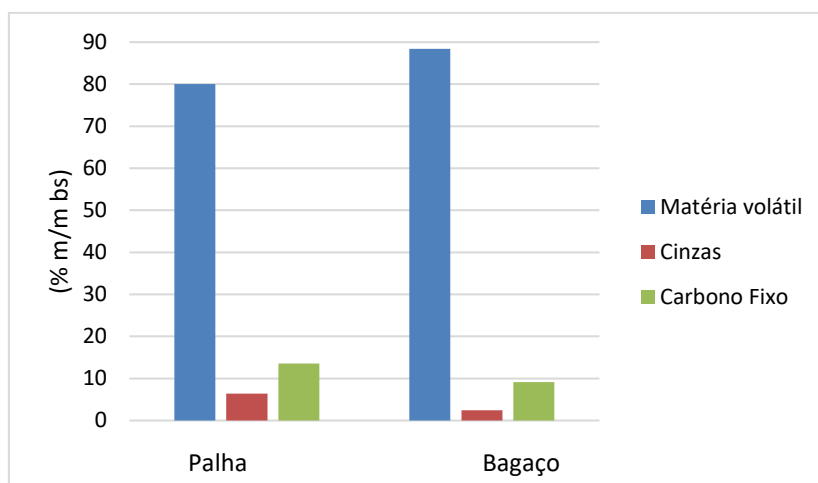
Propriedades	Palha	Bagaço
<i>Análise elementar (p%)</i>		
Carbono (C)	44,50	45,45
Hidrogênio (H)	5,63	5,53
Nitrogênio (N)	1,1	0,74
Oxigênio (O)	39,24	35,42
Enxofre (S)	1,26	1,24
H/C	0,17	0,12
O/C	0,88	0,78
<i>Análise Imediata (p%)</i>		
Umidade	$8,23 \pm 0,34$	$7,18 \pm 0,29$
Voláteis	$80,03 \pm 0,66$	$88,40 \pm 2,16$
Carbono fixo	$13,55 \pm 0,96$	$9,12 \pm 2,4$
Cinzas	$5,90 \pm 0,55$	$2,31 \pm 0,21$
PCI (MJ/kg)	15,17	15,96
PCS (MJ/kg)	17,96	18,29

O bagaço possui um teor de matéria volátil mais alto quando comparado à palha (Figura 18), sendo assim uma matéria-prima mais reativa e facilmente desvolatilizada, podendo ser considerada uma biomassa relevante para o processo de pirólise, tendo como principal produto de formação o bio-óleo.

O teor superior de cinzas na palha está associado com problemas durante o processo de conversão termoquímica, o que reduz a taxa de queima, aumentando os incidentes de incrustações e corrosão nos reatores. Foi também determinado o valor de carbono fixo por diferença para as biomassas, e os valores foram 9,12 % e 13,55 % m/m bs para o bagaço e palha; respectivamente.

O teor de carbono fixo está associado com o rendimento de carbonizado obtido, podendo assim fazer uma previsão do processo de pirólise. A palha possui um teor de carbono fixo superior ao bagaço (Figura 18), sendo assim deverá ser aquela que o rendimento de carbonizado obtido será mais elevado.

Figura 18. Teor de matéria volátil, cinzas e carbono fixo das biomassas utilizadas



Fonte: Elaboração Própria

A composição elementar para a palha e o bagaço foi similar (Tabela 8), com uma maior diferença na quantidade de oxigênio. A composição obtida para o bagaço foi próxima ao relatado por Cardoso et al. (2019) com valores de 47,03 %, 5,5 %, 1,08 % e 46,34 % para carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio; respectivamente. O carbono e o hidrogênio são elementos importantes para a liberação de calor durante o processo de conversão termoquímica. Para fins energéticos são desejáveis biomassas com baixa porcentagem de oxigênio e alto teor de carbono (SETTER et al., 2020). Os resultados obtidos para C foram de 44,50 % e 45,45 %, sendo a palha a fração com menor teor de C.

A proporção observada de H/C e O/C foi mantida aproximadamente a mesma para as frações investigadas e os valores obtidos foram baixos, comparados com outros relatados para biomassa lignocelulósicas; o que é desejável para a redução de emissão de

gases e vapores. O baixo teor de S e N acarreta em menores emissões de SO_x e NO_x durante os processos de conversão termoquímica, enquanto elevados teores de C e H contribuem positivamente com o poder calorífico durante o processo devido a conversão de CO, CH_4 e H_2 , enquanto o teor de O diminui por comportar-se como um agente oxidante, diminuindo o poder combustível (GAUTAM; CHAURASIA, 2020). Segundo Khiari et al. (2019) biomassas com teor de nitrogênio abaixo de 10 % não contribuem de forma significativa com a produção de NO_x durante o processo de degradação térmica.

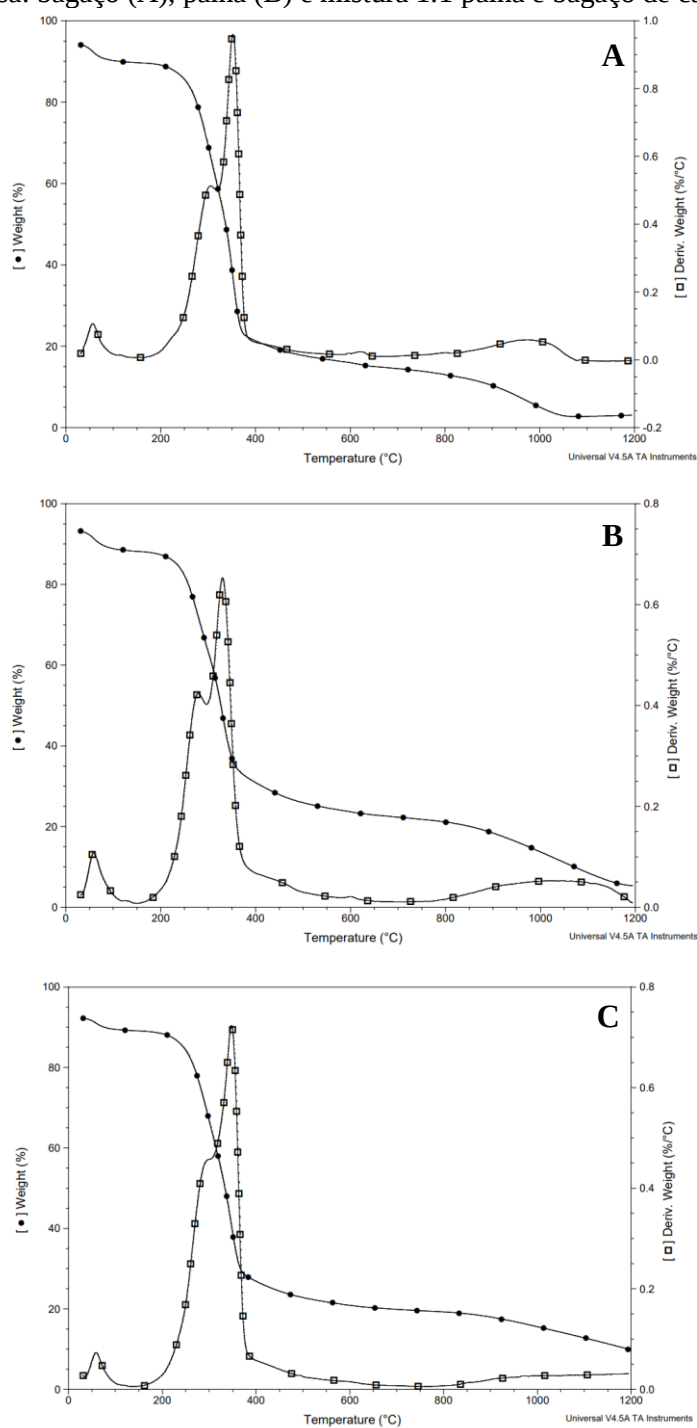
O poder calorífico representa a quantidade de energia liberada de um combustível durante sua combustão completa, sendo importante a sua determinação para avaliar seu uso como combustível. O poder calorífico encontrado para a palha e o bagaço foram próximos (Tabela 8), em concordância com os resultados obtidos por outros autores, que relataram poder calorífico para os resíduos do processamento da cana-de-açúcar de 16,42 MJ/kg (FERREIRA et al., 2020), 17,02 MJ/kg (LEE et al., 2013), 18 MJ/kg (VARMA; MONDAL, 2017) e 18,4 MJ/kg (PATTIYA; SUKKASI; GOODWIN, 2012).

5.2 Análise de termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)

A análise termogravimétrica é uma boa ferramenta para entender o processo de decomposição térmica da biomassa. O comportamento térmico do bagaço e palha de cana-de-açúcar é mostrado na Figura 19, através das curvas de TG e DTG.

Os perfis de degradação térmica foram similares para a palha, bagaço e mistura. Notou-se pequenas variações. Na Figura 19 (a) nota-se que o primeiro pico de degradação do bagaço ocorreu na temperatura de aproximadamente 60 °C, o segundo e o terceiro picos ocorreram em 310 °C e 350 °C. Foram quatro os eventos principais de degradação, o primeiro seria a evaporação da água, no intervalo de 25 – 150 °C, atribuído a umidade da amostra igual a $3,68 \pm 0,07$ %. O segundo evento no intervalo de 150 – 320 °C ($29,92 \pm 0,21$ %), o terceiro de 320 – 400 °C ($37,71 \pm 0,68$ %) e o quarto evento de 400 – 1200 °C ($17,24 \pm 1,02$ %) atribuídos a hemicelulose, celulose e lignina; respectivamente. Com um resíduo de $5,00 \pm 1,95$ %, atribuído ao teor de cinzas ou parte não degradada da amostra.

Figura 19. Decomposição térmica das amostras a uma taxa de 10°C/min – perfil de TGA e DTG para biomassa: bagaço (A), palha (B) e mistura 1:1 palha e bagaço de cana-de-açúcar (C)



Fonte: Elaboração Própria

Na Figura 19 (b) nota-se que o primeiro pico para a palha de cana-de-açúcar também ocorreu na temperatura de aproximadamente 60 °C, o segundo e o terceiro picos ocorreram em 280 °C e 335 °C. O segundo evento no intervalo de 150 – 300 °C ($29,92 \pm 0,21$ %), o terceiro de 300 – 400 °C ($37,71 \pm 0,68$ %) e o quarto evento de 400 – 1200 °C

($17,24 \pm 1,02$ %) atribuídos a hemicelulose, celulose e lignina; respectivamente. Com um resíduo de $5,00 \pm 1,95$ %, atribuído ao teor de cinzas da amostra ou parte não degradada.

O comportamento da mistura (1:1) como esperado foi próximo aos anteriores. Na Figura 19 (c), observou-se que o primeiro pico ocorreu na temperatura de aproximadamente 60 °C, o segundo e o terceiro picos ocorreram em 300 °C e 350 °C; respectivamente. A mistura palha e bagaço apresentaram quatro eventos principais de degradação, o primeiro se deve à evaporação da água, no intervalo de 25 – 150 °C, atribuído a umidade da amostra igual a $2,80 \pm 0,32$ %. O segundo evento no intervalo de 150 – 310 °C ($22,72 \pm 0,59$ %), o terceiro de 310 – 400 °C ($37,69 \pm 1,07$ %) e o quarto evento de 400 – 1200 °C ($16,19 \pm 0,65$ %), atribuídos a hemicelulose, celulose e lignina; respectivamente. Com um resíduo de $7,71 \pm 2,24$ %, podendo estar relacionado ao teor de cinzas ou ainda parte não degradada da amostra. Os resultados encontrados são similares aos relatados na literatura para biomassa de cana-de-açúcar (VARMA; MONDAL, 2017; HALDER et al., 2019; GALINA et al., 2019).

Varma & Mondal (2017) analisaram o comportamento térmico do bagaço de cana-de-açúcar em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O curva de TG apresentou quatro estágios de decomposição. Inicialmente abaixo de 200 °C, com uma perda de massa de 8 % que pode ser correspondente a umidade da amostra e remoção de extrativos. O maior pico de degradação com perda de massa de 53 % acontece entre 200 – 335 °C, que corresponde a degradação da hemicelulose e celulose. Após isso, para a faixa de 335 – 450 °C, ocorre a perda de massa correspondente a 26 % que pode ser atribuído a um teor residual de celulose, que possui maior estabilidade térmica quando comparada a hemicelulose e início da degradação da lignina. A última fase de degradação se alonga de 450 °C até 800 °C com uma pequena degradação de 6 %, devido à alta estabilidade da lignina. Uma fração residual de 4 % foi observada e pode ser atribuída ao teor de cinzas da biomassa.

No segundo estudo Halder et al. (2019) avaliou o perfil de decomposição térmica da palha de cana-de-açúcar com uma taxa de aquecimento de 20° C/min. Também foi possível destacar quatro estágio principais de perda de massa. Na primeira fase o pico corresponde a desidratação da amostra e iniciou entre 90 – 110 °C até 165 °C com perda de massa de 2 %. A maior perda de massa aconteceu entre 165 – 400 °C e corresponde a degradação da hemicelulose, celulose e início da lignina (aproximadamente 60 %). O terceiro estágio (400 – 550 °C) tem uma perda de massa de aproximadamente 8 % atribuída a resíduos de celulose e degradação da lignina. Para a faixa de 550 – 700 °C a

decomposição da biomassa torna-se quase linear e uma pequena perda de massa acontece nesse intervalo.

As curvas de TG/DTG obtidas com diferentes taxas de aquecimento para a mesma biomassa como as descritas acima, possuem aparência semelhante, onde a variação na taxa de aquecimento não altera o perfil de degradação térmica da biomassa, mas apenas muda o perfil de evolução térmica para temperaturas mais altas. A temperatura necessária para obter a mesma degradação precisará ser mais alta, uma vez que para atingir a mesma temperatura o tempo será reduzido, não sendo suficiente a permanência da biomassa para volatilização dos componentes voláteis; essa mudança é chamada de atraso térmico.

A partir desses resultados é possível determinar que o pico máximo de degradação destas biomassas é entre 350 – 400 °C, nesta zona de temperatura pode-se considerar uma área de decomposição ativa para essas biomassas, o que é atribuído à degradação da celulose e hemicelulose, componentes majoritários de biomassas lignocelulósicas.

5.3 Perfil Fluidodinâmico do módulo experimental

As vazões para as quatro faixas de velocidades analisadas no módulo experimental nesta etapa estão apresentadas na Tabela 9. Os valores descritos são correspondentes a posição 1 da injeção de ar (0,034 m³/s), a mesma utilizada para os testes preliminares e ensaios de queima, o perfil completo encontra-se no anexo.

Tabela 9. Vazão obtida para o suprimento de ar mínimo na entrada na câmara de combustão e nas chaminés de exaustão 6 e 11.

$V_{\text{chaminé amostragem}}^*$ (m/s)	$Q_{\text{média entrada}}$ (m ³ /s)	$Q_{\text{média chaminé exaustão}}$ (m ³ /s)	$Q_{\text{média chaminé amostragem}}$ (m ³ /s)
4,19 ± 0,23	0,034 ± 0,002	0,147 ± 0,009	0,045 ± 0,002
5,40 ± 0,22	0,034 ± 0,002	0,133 ± 0,009	0,057 ± 0,002
6,85 ± 0,35	0,034 ± 0,002	0,131 ± 0,005	0,073 ± 0,003
8,21 ± 0,49	0,030 ± 0,002	0,126 ± 0,002	0,088 ± 0,005

*Velocidade média observada na chaminé de amostragem quando o soprador era colocado em diferentes potências.

A partir das velocidades obtidas para o perfil fluidodinâmico foi possível calcular a vazão dentro do duto e nas chaminés, um parâmetro útil quando se utiliza amostradores ativos para coleta de partículas. Notou-se um perfil turbulento do fluxo gasoso com

número de Reynolds de 40.000. Tal comportamento foi observado em todas as amostragens dos dutos e nas chaminés.

5.4 Combustão da biomassa de cana-de-açúcar

5.4.1 Testes preliminares - Concentração de Material Particulado (MP)

Os resultados de concentração e taxa de emissão de partículas obtidos nos testes preliminares com o impactador de Cascata de Andersen de 8 estágios estão apresentados nas Tabelas 10 ao 15. Os resultados obtidos nesta etapa permitiram definir os parâmetros da velocidade de alimentação da biomassa e tempo de amostragem para os testes seguintes. As taxas de alimentação de biomassa testadas foram: 95; 161,5 e 570 rpm.

Tabela 10. Concentração e taxa de emissão de partículas de MP coletado – Teste 1 ($V_{\text{chaminé amostragem}} = 4,19 \text{ m/s}$; alimentação 95 rpm e amostragem de 10 min).

Estágio	Amostra mg	Concentração $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Taxa de emissão mg/h
0	1,57	5548	918,70
1	1,52	5371	889,44
2	1,88	6643	1100,09
3	1,94	6855	1135,20
4	2,99	10565	1749,62
5	7,59	26820	4441,35
6	10,94	38657	6401,64
7	10,38	36678	6073,95
Filtro <i>backup</i>	20,56	72650	12030,86

$$\text{PM}_{2,5} = 174.805 \mu\text{g}/\text{m}^3; \text{PM}_{10} = 209.787 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

Tabela 11. Concentração e taxa de emissão de partículas de MP coletado – Teste 2 ($V_{\text{chaminé amostragem}} = 4,19 \text{ m/s}$; alimentação 161,5 rpm e amostragem de 5 min).

Estágio	Amostra mg	Concentração $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Taxa de emissão mg/h
0	1,38	9787	1620,76
1	1,37	9716	1609,02
2	1,66	11773	1949,61
3	1,96	13900	2301,95
4	2,02	14326	2372,42
5	2,57	18226	3018,38
6	2,90	20567	3405,95
7	4,15	29432	4874,04
Filtro <i>backup</i>	6,09	43191	7152,51

$$\text{PM}_{2,5} = 111.416 \mu\text{g}/\text{m}^3, \text{PM}_{10} = 170.918 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

Tabela 12. Concentração e taxa de emissão de MP coletado – Teste 3 ($V_{\text{chaminé amostragem}} = 5,40$ m/s; alimentação 161,5 rpm e amostragem de 5 min).

Estágio	Amostra mg	Concentração $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Taxa de emissão mg/h
0	0,61	4326	915,21
1	0,71	5035	1065,24
2	0,69	4894	1035,24
3	0,91	6454	1365,31
4	3,00	21277	4501,04
5	1,82	12908	2730,63
6	2,13	15106	3195,74
7	2,47	17518	3705,85
Filtro <i>backup</i>	4,42	31348	6631,53

$\text{PM}_{2,5} = 76.880 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $\text{PM}_{10} = 118.866 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Tabela 13. Concentração e taxa de emissão de MP coletado – Teste 4 ($V_{\text{chaminé amostragem}} = 6,85$ m/s; alimentação 570 rpm e amostragem de 10 min)

Estágio	Amostra mg	Concentração $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Taxa de emissão mg/h
0	0,46	1625	435,94
1	0,30	1060	284,31
2	0,51	1802	483,32
3	0,98	3463	928,749
4	1,43	5053	1355,21
5	1,21	4276	1146,72
6	0,9	3180	852,93
7	1,01	3569	957,18
Filtro <i>backup</i>	2,72	9611	2577,75

$\text{PM}_{2,5} = 20.636 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $\text{PM}_{10} = 33.639 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Tabela 14. Concentração e taxa de emissão de MP coletado – Teste 5 ($V_{\text{chaminé amostragem}} = 8,21$ m/s; alimentação 570 rpm e amostragem de 8 min).

Estágio	Amostra mg	Concentração $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Taxa de emissão mg/h
0	0,57	2517	788,53
1	0,46	2031	636,36
2	0,47	2076	650,19
3	0,5	2208	691,69
4	0,51	2252	705,53
5	0,6	2650	830,03
6	0,68	3003	940,70
7	0,71	3136	982,20
Filtro <i>backup</i>	0,86	3798	1189,71

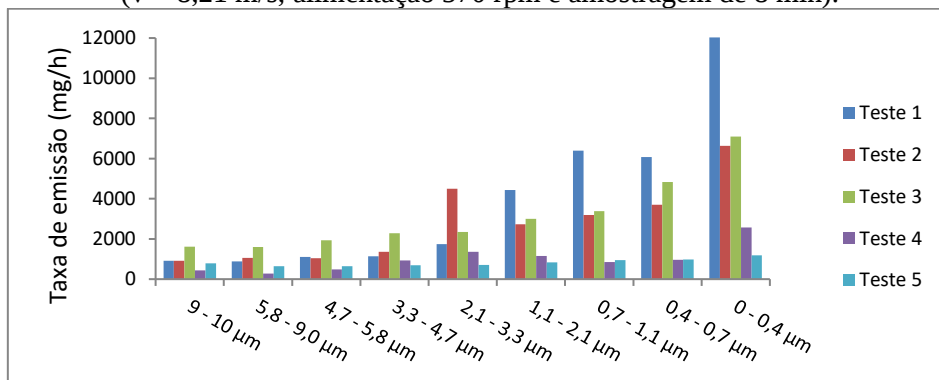
$\text{PM}_{2,5} = 12.587 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $\text{PM}_{10} = 23.671 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Nos testes 1, 2 e 3 onde foram utilizadas as menores rotações de alimentação (95 e 161,5 rpm), observou-se um comportamento mais instável na câmara de combustão. Nos testes 4 e 5 utilizando uma frequência de 570 rpm, a combustão entrou em regime mais rapidamente, iniciando assim a coleta de material particulado com o amostrador.

Foi realizada uma avaliação do tempo de amostragem com base nas análises gravimétricas. Observou-se que nos testes com duração de 5 minutos (testes 2 e 3) havia quantidade satisfatória de material particulado depositado no filtro de amostragem, o suficiente para a realização das análises seguintes. Os testes com duração acima de 5 minutos (1, 4 e 5), os filtros obtidos estavam com alguns pontos sem material, presumindo que os furos presentes nos estágios do impactador poderiam estar saturados com partículas, dificultando sua deposição no filtro. Deste modo, as condições para alimentação da biomassa nos testes seguintes e o tempo de amostragem foram fixados em 570 rpm e 5 minutos; respectivamente.

Na Figura 20 estão representadas as taxas de emissão dos cinco testes preliminares. Em termos mássicos, a amostragem em menor velocidade (4,19 m/s e 5,40m/s) teste 1, 2 e 3 foram os testes com maior taxa de emissão de partículas por hora, resultado observado na maioria das faixas de diâmetros de MP amostrado (Figura 20, cor azul, vermelha e verde). O perfil se manteve, seguindo em ordem decrescente de taxas de emissão para as velocidades de 6,85 m/s (teste 4) e 8,21 m/s (teste 5). Este comportamento pode ser atribuído ao fenômeno de dispersão que acontece com o aumento da velocidade, resultando em uma diluição das partículas e coleta de menos material. Assim, a taxa de emissão de partículas coletadas decresceu com o aumento da velocidade.

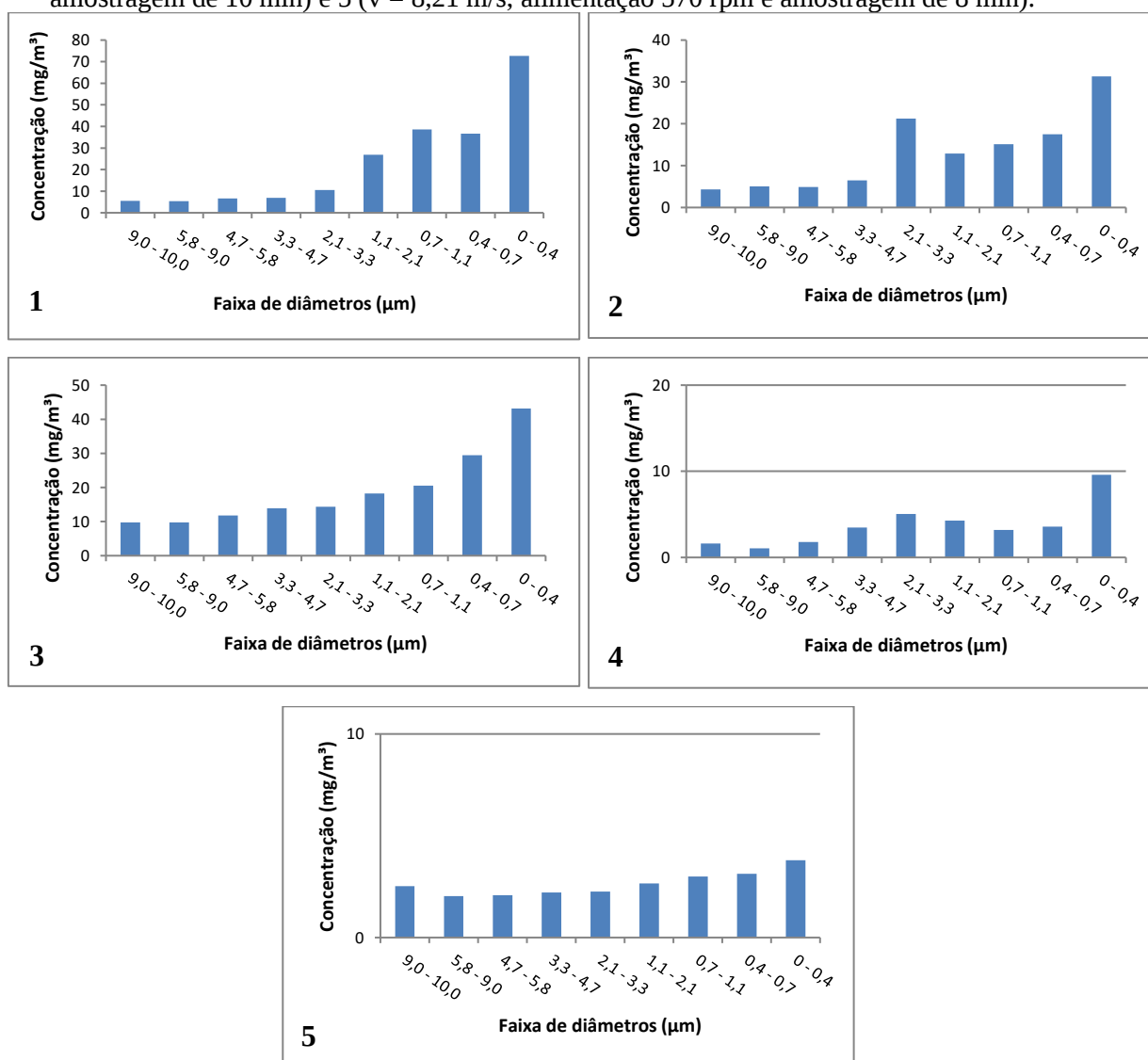
Figura 20. Taxa de emissão dos testes preliminares por faixa de diâmetro de partículas para os testes 1 ($v = 4,19$ m/s; alimentação 95 rpm e amostragem de 10 min), 2 ($v = 4,19$ m/s; alimentação 161,5 rpm e amostragem de 5 min), 3 ($v = 5,40$ m/s; alimentação 161,5 rpm e amostragem de 5 min), 4 ($v = 6,85$ m/s; alimentação 570 rpm e amostragem de 10 min) e teste 5 ($v = 8,21$ m/s; alimentação 570 rpm e amostragem de 8 min).



Fonte: Elaboração Própria

Para os testes 4 ($v = 6,85$ m/s; alimentação 570 rpm e amostragem de 10 minutos) e 5 ($v = 8,21$ m/s; alimentação 570 rpm e amostragem de 8 minutos) realizou-se um acompanhamento da temperatura dos gases de combustão a cada 2 minutos. No teste 4 a faixa obtida ficou entre $116,5$ °C – 130 °C e no teste 5 entre 229 °C – 233 °C. As concentrações de partículas por volume de ar amostrado dos cinco testes preliminares em cada estágio do impactador de cascata estão representadas na Figura 21.

Figura 21. Concentração de material particulado coletado em cada estágio do impactador de cascata para os testes preliminares 1 ($v = 4,19$ m/s; alimentação 95 rpm e amostragem de 10 min), 2 ($v = 4,19$ m/s; alimentação 161,5 rpm e amostragem de 5 min), 3 ($v = 5,40$ m/s; alimentação 161,5 rpm e amostragem de 5 minutos), 4 ($v = 6,85$ m/s; alimentação 570 rpm e amostragem de 10 min) e 5 ($v = 8,21$ m/s; alimentação 570 rpm e amostragem de 8 min).



Observando as concentrações mássicas de partículas obtidas em cada estágio do impactador de cascata (Figura 21), nota-se que o filtro correspondente ao *backup* que

realiza coleta de partículas menores que $0,4\ \mu\text{m}$, registrou maior concentração em todos os testes realizados, indicando que as partículas correspondentes à fração fina foram emitidas em maior concentração. Este comportamento é característico do processo de combustão e pode estar relacionado à qualidade do processo; a biomassa utilizada possuía umidade abaixo de 10 %, o que tende a ter uma combustão rápida e intensa, resultando em partículas de menores diâmetros.

Resultados semelhantes foram obtidos por Costa et al. (2012) em experimentos de avaliação da emissão de partículas finas em testes de combustão de biomassa da Floresta Amazônica em uma câmara de combustão aberta. Foi utilizado um DataRAM4 para coleta de partículas em condições isocinéticas, com tempo de amostragem de aproximadamente 30 minutos. As partículas coletadas correspondiam ao diâmetro ultrafino, com concentração que variou de 60 a $400.000\ \text{mg}/\text{m}^3$.

Na maioria das vezes, a emissão de partículas em maiores diâmetros está relacionada com uma combustão ineficiente, que pode ser atribuída à umidade do material utilizado, fases da combustão, disponibilidade de oxigênio, dentre outros fatores (FRANÇA et al., 2012; HALL et al., 2012). A concentração mássica para as partículas finas ($\text{MP}_{2,5}$) representou no teste 1 ($v = 4,19\ \text{m/s}$; alimentação 95 rpm e amostragem de 10 min), mais de 80 % da massa total do material particulado coletado, para os demais esta ficou entre 50 % – 60 % do total mássico das partículas.

As concentrações mássicas obtidas de $\text{MP}_{2,5}$ para os cinco testes foram 174, 111, 77, 20 e $12\ \text{mg}/\text{m}^3$; respectivamente. Observou-se as maiores concentrações para as menores faixas de velocidade do fluido no duto de amostragem. Costa et al. (2012) obtiveram durante uma amostragem de queima aberta sob condições laboratoriais utilizando biomassa da Floresta Amazônica uma concentração média de $\text{MP}_{2,5}$ de $185\ \text{mg}/\text{m}^3$, durante todo o processo de queima.

Os resultados obtidos são similares aos encontrados por França et al. (2012), onde foi utilizado um módulo experimental aberto para simular a queima de pré-colheita da biomassa de cana-de-açúcar que acontece no campo. Em seus testes com duração de aproximadamente 6 minutos, a concentração de $\text{MP}_{2,5}$ amostrada atingiu valores máximos de $110\ \text{mg}/\text{m}^3$ e mínimo de $20\ \text{mg}/\text{m}^3$; que foram gerados durante as fases de chama e latente. Os resultados obtidos estão correlacionados com o teor de umidade da biomassa amostrada no teste, que variou de 16 % a 49 %, valores superiores aos utilizados neste trabalho. Dos nove testes realizados, 8 tiveram toda a faixa de diâmetro amostrada entre $0,1$ e $0,2\ \mu\text{m}$; correspondente ao material ultrafino.

Cieslinski et al. (2015) realizaram testes de queima para diversas biomassas utilizando uma câmara de combustão. Para o bagaço de cana-de-açúcar a concentração de MP_{2,5} obtida em 10 minutos foi de 400 mg/m³ e a faixa de diâmetro obtida para as partículas foi menor que 1,0 µm. Nota-se que apesar de tratar da mesma biomassa utilizada, os resultados obtidos diferem quanto à concentração de partículas emitidas, que são resultados das diferentes condições de queima utilizada e *design* da câmara de combustão.

As diferentes fases da combustão também resultam em variadas faixas de diâmetros coletados, o fogo mais intenso (fase de chama) resulta na maioria das vezes em partículas de menores diâmetros e em maiores concentrações, já a combustão que atinge menores temperaturas, resulta em partículas de maiores diâmetros (HALL et al., 2012).

A taxa de emissão para o teste de velocidade de 6,85 m/s que atingiu temperaturas inferiores (132 °C) a concentração de MP_{2,5} foi de 20,63 mg/m³ e para a velocidade de 8,21 m/s, com maiores faixas de temperatura (230 °C) a concentração de MP_{2,5} foi de 12,58 mg/m³. Este comportamento é atribuído à diluição que ocorre nas maiores faixas de velocidades dentro do duto de amostragem característico da unidade experimental utilizada, o que resulta em menores concentrações de partículas. Tal comportamento pode ser melhor compreendido com base na equação para o cálculo de concentração de MP, em que maiores velocidades e volume de gás no interior do duto, acarretará em menores concentrações e taxa de emissão de partículas:

$$C = \frac{M (\mu g)}{V (m^3)} \quad (8)$$

Onde M é a massa de MP coletado em µg, V é o volume de gás que flui no interior do duto.

5.4.2 Resultados dos experimentos de combustão - Concentração de MP

Os resultados mássicos e o fator de emissão de partículas para os ensaios de combustão da mistura palha/bagaço de cana-de-açúcar, em que foram fixados a taxa de alimentação em 570 rpm e o tempo de amostragem em 5 minutos com velocidades de 4,19m/s; 5,40m/s; 6,85m/s e 8,21 m/s (dois ensaios para cada faixa de velocidade) usando o impactador de Cascata de Andersen de 8 estágios estão apresentados no Anexo e os resultados sintetizados na Tabela 15.

Tabela 15. Concentração de material particulado ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 2,5 e 10 μm e FE para os testes nas faixas de velocidade de 4,19 (ensaio 1 e 2), 5,40 (ensaio 3 e 4), 6,85 (ensaio 5 e 6) e 8,21 m/s (ensaio 7 e 8).

Parâmetro	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 8
MP_{2,5}	49	27	41	36	39	35	27	21
MP₁₀	61	37	75	57	74	74	60	37
FE_{2,5}	0,55	0,30	0,46	0,40	0,44	0,34	0,30	0,24
FE₁₀	0,68	0,41	0,84	0,64	0,83	0,84	0,67	0,42

O aspecto dos filtros após os testes de combustão pode ser observado na Figura 22. Observa-se uma cor cinza uniforme nos primeiros estágios, correspondentes aos maiores diâmetros de corte, ao passo que as partículas diminuem de tamanho nota-se um maior número de partículas, até chegar ao estágio correspondente ao filtro *backup* que se encontra totalmente coberto e de cor preta.

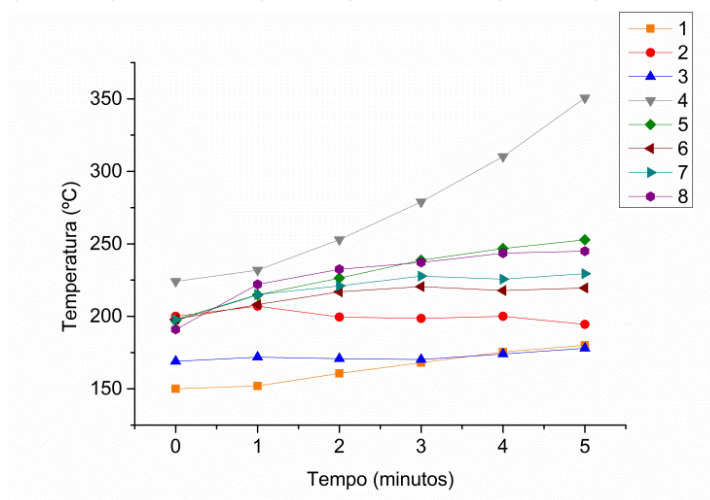
Figura 22. Material particulado coletado com 5 minutos de duração para uma velocidade de $v = 4,19 \text{ m/s}$



Fonte: Elaboração Própria

Os ensaios com maiores faixas de temperatura (Figura 23) tiveram como consequência menores concentrações emitidas. A ocorrência do fogo mais intenso resulta em uma combustão de maior qualidade e influencia diretamente no diâmetro da partícula e na concentração das emissões.

Figura 23. Perfil de temperatura dos gases na câmara de combustão – Ensaio 1 e 2 ($v = 4,19$ m/s), 3 e 4 ($v = 5,40$ m/s) 5 e 6 ($v = 6,85$ m/s), 7 e 8 ($v = 8,21$ m/s).



Fonte: Elaboração Própria

As concentrações de partículas dos ensaios 1 ao 8 divididos por faixa de diâmetro estão representadas nas Figuras 24 e 25.

O comportamento de emissão das partículas nos ensaios seguiu os resultados obtidos nos testes preliminares, uma maior emissão para as faixas de menor velocidade. A fração correspondente as partículas finas ($MP_{2,5}$) foram emitidas em maior concentração; no ensaio 1 ($v = 4,19$ m/s; $T_{média}$ 164,3 °C) foi responsável pela emissão de mais de 80 % da fração mássica total, no ensaio 2 ($v = 4,19$ m/s; $T_{média}$ 199,9 °C) por mais de 70 %, no ensaio 3 ($v = 5,40$ m/s; $T_{média}$ 172,30 °C) mais de 50 %, no ensaio 4 ($v = 5,40$ m/s; $T_{média}$ 274,77 °C) e no ensaio 5 ($v = 6,85$ m/s; $T_{média}$ 229,42 °C) mais de 60 %, no ensaio 6 ($v = 6,85$ m/s; $T_{média}$ 213,47 °C) e no ensaio 7 ($v = 8,21$ m/s; $T_{média}$ 219,42 °C) mais de 45 % e no ensaio 8 ($v = 8,21$ m/s; $T_{média}$ 228,55 °C) mais de 55 % da fração mássica total.

Este comportamento é atribuído ao processo de combustão de biomassa, que tem como característica a emissão em maior concentração de partículas micrométricas ($< 1\mu m$), além de que o baixo teor de umidade da biomassa influencia este parâmetro, comportamento também observado por França et al. (2012). Comparando a concentração de partículas coletadas no filtro *backup* ($< 0,4\mu m$) para as mesmas faixas de velocidades, na maioria dos ensaios foi observada uma maior emissão nos testes com maior temperatura média, o que se deve à qualidade da combustão que tem como resultado uma maior emissão de partículas ultrafinas.

Figura 24. Concentração de material particulado coletado em cada estágio do impactador de cascata nos ensaios: 1 ($v = 4,19$ m/s; $T_{\text{média}} 164,3$ °C), 2 ($v = 4,19$ m/s; $T_{\text{média}} 199,9$ °C), 3 ($v = 5,40$ m/s; $T_{\text{média}} 172,30$ °C) e 4 ($v = 5,40$ m/s; $T_{\text{média}} 274,77$ °C).

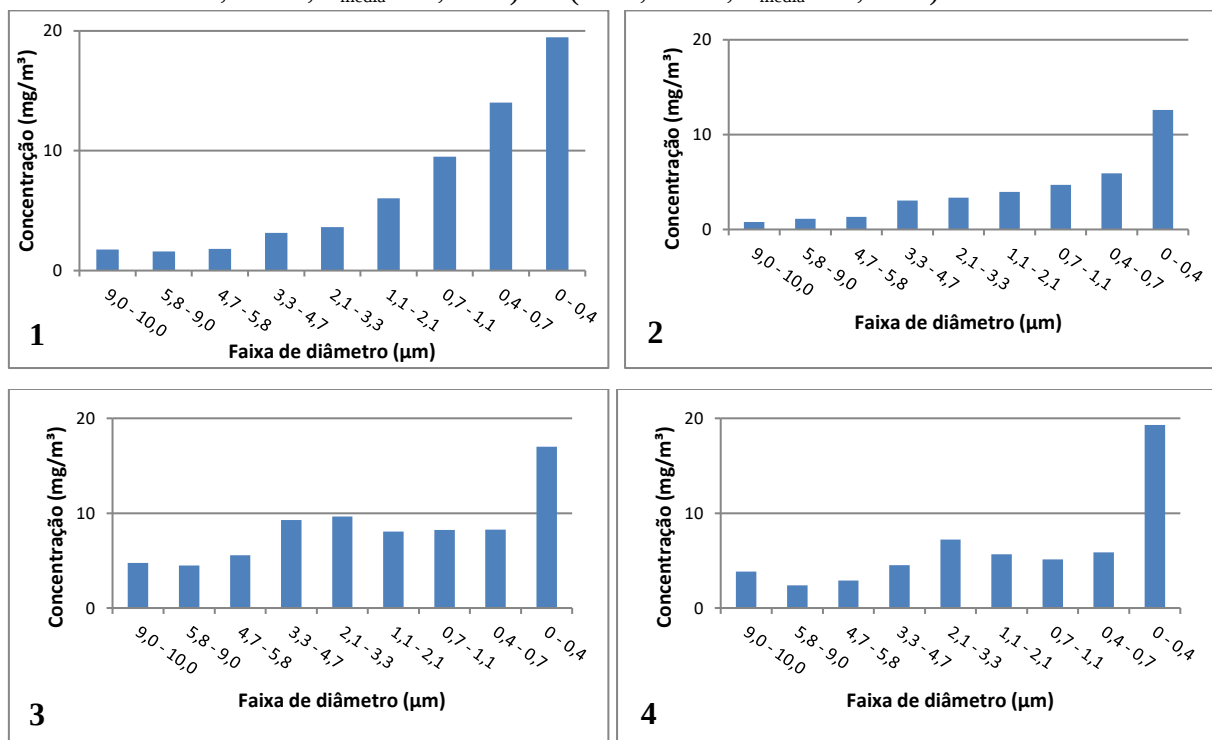
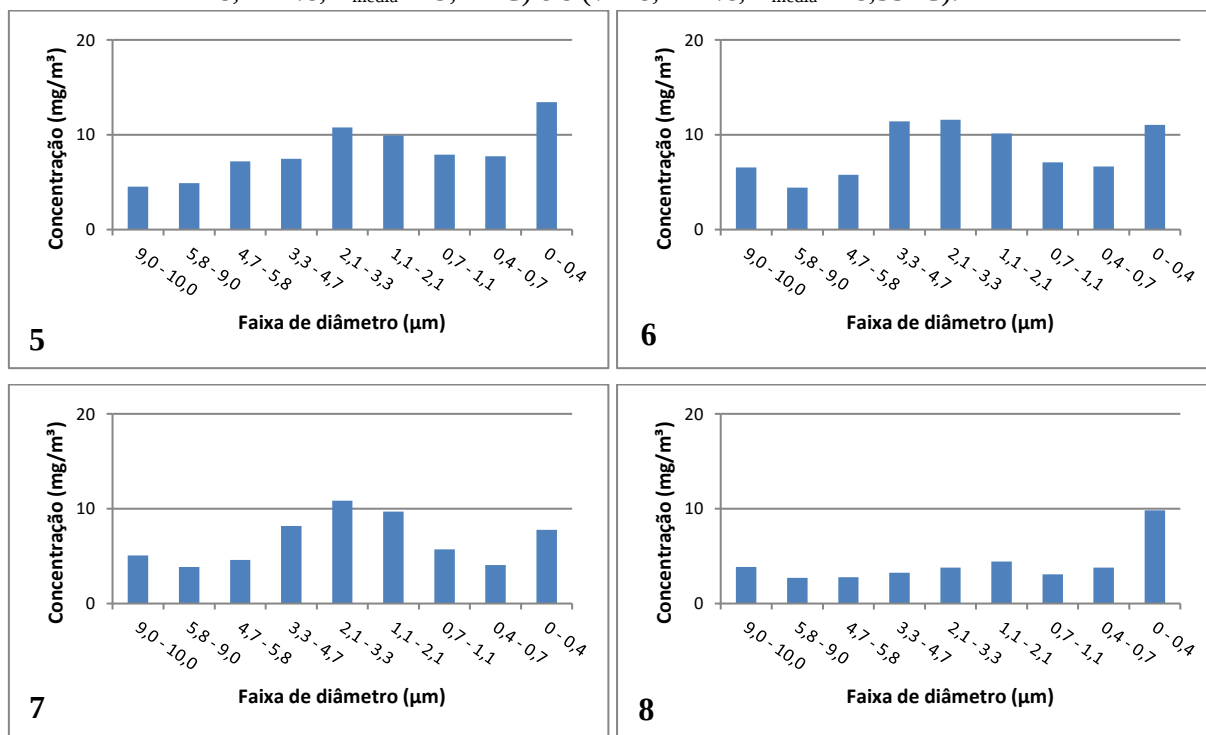


Figura 25. Concentração de material particulado coletado em cada estágio do impactador de cascata nos ensaios: 5 ($v = 6,85$ m/s; $T_{\text{média}} 229,42$ °C), 6 ($v = 6,85$ m/s; $T_{\text{média}} 213,47$ °C), 7 ($v = 8,21$ m/s; $T_{\text{média}} 219,42$ °C) e 8 ($v = 8,21$ m/s; $T_{\text{média}} 228,55$ °C).



Nos ensaios 1 (concentração no filtro backup $19.466,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $T_{\text{média}}$ na câmara de gases $164,3^\circ\text{C}$) e 2 (concentração no filtro backup $12586,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $T_{\text{média}}$ na câmara de gases $199,9^\circ\text{C}$) de velocidade de $4,19 \text{ m/s}$ este comportamento não foi observado, o que se deve ao fato de que no ensaio 2 a palha utilizada para a mistura estava sem moer, resultando em um material de maior diâmetro, que tende a uma combustão pobre devido a transferência de calor dificultada pela alta relação área/volume quando comparado a materiais de menor granulometria (AMARAL et al., 2019).

Os fatores de emissão do $\text{MP}_{2,5}$ obtidos ficaram no intervalo de $0,305$ no ensaio 2 ($v = 4,19 \text{ m/s}$; $T_{\text{média}}$ na câmara de gases $199,9^\circ\text{C}$) e $0,551$ para o ensaio 1 ($v = 4,19 \text{ m/s}$; $T_{\text{média}}$ $164,3^\circ\text{C}$). As emissões de poluentes tanto gasosos quanto particulados dependem inteiramente do tipo de combustível, processo de combustão, projeto das instalações, equipamentos e métodos de amostragem. É desejável a determinação de fatores de emissões precisos para o desenvolvimento de inventários e rateio de fontes (ALVES et al., 2010). Entretanto, a ampla variedade de instalações de queima de biomassa relatadas na literatura, mostra uma faixa variável de FE que dependem diretamente da diluição utilizada, que previne a saturação dos equipamentos de amostragem além da vazão do fluxo gasoso na chaminé, obtido durante o período de amostragem.

A vazão do fluxo gasoso obtido neste trabalho variou entre $0,046 \text{ m}^3/\text{s}$ ($v = 4,19 \text{ m/s}$) e $0,090 \text{ m}^3/\text{s}$ ($v = 8,21 \text{ m/s}$), uma vazão baixa quando comparada às observadas em outros trabalhos. Por tratar-se de um coeficiente que irá refletir de forma diretamente proporcional no fator de emissão obtido, os coeficientes aqui relatados são algumas ordens inferiores aos descritos na literatura, e reflete as características da unidade piloto de combustão.

Alguns FE relatados na literatura estão no intervalo de $2,17 - 2,8 \text{ g/kg}$ para ensaios de combustão com biomassa de cana-de-açúcar, em testes de queima aberta realizados em condições laboratoriais (YOKELSON et al., 2008; FRANÇA et al., 2012) e queima de biomassa em campo amostrada por aeronaves (LE CANUT et al., 1996).

França et al. (2012) amostrou material particulado fino ($\text{MP}_{2,5}$) emitido pela combustão de palha de cana-de-açúcar em uma queima aberta em condições laboratoriais. Os pesquisadores utilizaram um monitor DataRAM 4 com amostragens que duraram cerca de 4 minutos. O fator de emissão (FE) obtido foi de $2,6 \pm 1,6 \text{ MP}_{2,5}/\text{kg}$ de biomassa seca queimada. A biomassa utilizada possuía um teor de umidade alto, além de uma camada de solo e hastes com folhas foram adicionadas para que as condições experimentais fossem as mais próximas possíveis ao que acontece no campo. Yokelson

et al. (2008) em experimentos também em escala laboratorial de queima de biomassa de cana-de-açúcar, com teor de umidade abaixo de 9 % encontrou FE similares, na ordem de 2,17g MP_{2,5}/kg de biomassa seca queimada. Hall et al. (2012) obtiveram fatores de emissão de $2,49 \pm 0,66$ g MP_{2,5}/kg de biomassa de cana-de-açúcar utilizando um queimador que simula o processo de combustão em campo.

Sanchis et al. (2014) avaliaram a emissão de MP_{2,5} da combustão de casca de arroz em uma câmara de combustão aberta; o material com taxa de umidade de 5% teve FE superiores aos observados para cana-de-açúcar, em torno de $5,86 \pm 1,85$ g MP_{2,5}/kg, o que está relacionado ao tipo de biomassa utilizada. Zhang et al. (2013) realizaram testes de combustão controlada da palha de cana-de-açúcar e de arroz, FE superiores foram encontrados para as emissões de cana-de-açúcar no interior do duto; os resultados foram de $5,65 \pm 1,3$ g/kg e $4,12 \pm 1,1$ g/kg para o MP₁₀ e MP_{2,5}; respectivamente.

Os ensaios realizados em câmaras de combustão fechadas são mais representativos e próximos ao nosso estudo, é o caso dos experimentos de Venkataraman & Rao (2001) que avaliaram as emissões de partículas obtidas dos processos de queima de madeira, a unidade experimental consistia em um fogão à lenha, e sobre este uma chaminé para a coleta dos gases de exaustão. As concentrações do material particulado foram obtidas a partir da massa coletada de todos os estágios do impactador de cascata (MOUDI). Os FE obtidos foram de 0,8 – 1,8 g/kg de biomassa queimada.

Um outro estudo de Gonçalves et al. (2010) caracterizaram as emissões de MP₁₀ do processo de combustão a lenha de madeiras comuns em Portugal. A unidade experimental consistia em um fogão com a presença de uma chaminé para exaustão dos produtos de queima. A biomassa utilizada possuía 15 a 30 cm de comprimento e para cada ensaio foram utilizados entre 5,9 e 6,2 kg de madeira. Foi utilizado um impactador de cascata de um único estágio para coleta das partículas e um fluxo gasoso de 2,3 m³/h. Os FE obtidos para o MP₁₀ variaram entre $1,12 \pm 0,25$ (pinheiro) e $2,89 \pm 0,90$ g/kg (sobreiro) de madeira queimada (base seca).

Por outro lado, Cereceda-Balic et al. (2017) realizaram a coleta de MP da queima de diferentes madeiras usando uma câmara de combustão controlada. A coleta de MP_{2,5} foi realizada nas diferentes fases de combustão: ignição, chama e combustão lenta. O FE_{2,5} obtido para a fase de chama, a mesma investigada em nosso estudo, foi de $0,65 \pm 0,08$ g/kg para o *Pinus radiata*, $0,56 \pm 0,05$ g/kg para o *Eucalyptus globulus* e de $0,52 \pm 0,03$ g/kg *Nothofagus obliqua*.

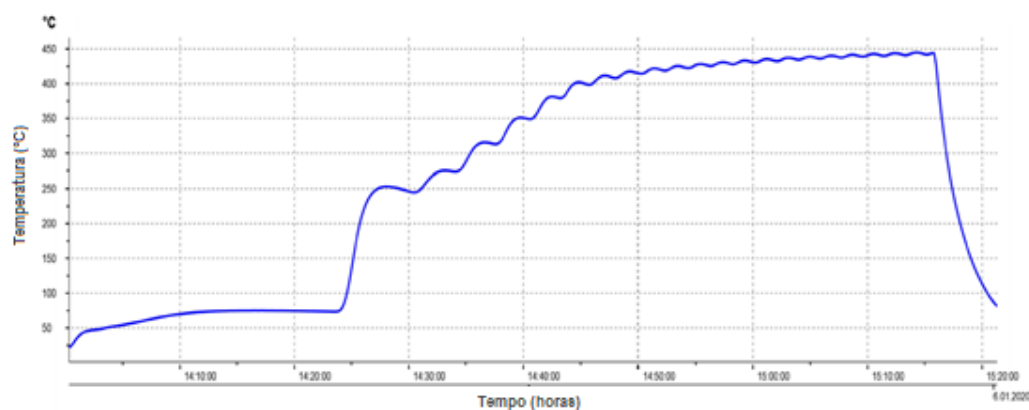
Os fatores de emissão obtidos para o MP₁₀ ficaram no intervalo de 0,414 no ensaio 2 ($v = 4,19$ m/s; $T_{\text{média}}$ na câmara de gases $199,9$ °C) e 0,847 no ensaio 3 ($v = 5,40$ m/s; $T_{\text{média}}$ $172,30$ °C). As diferenças observadas dos FE podem estar relacionadas principalmente às características intrínsecas da biomassa utilizada, como granulometria do material combustível, densidade, umidade que podem afetar a qualidade da combustão e unidade experimental; onde os maiores FE correspondem a uma menor eficiência de combustão além serem reflexos das condições experimentais empregadas (AMARAL et al., 2016).

5.5 Pirólise da biomassa de cana-de-açúcar

5.5.1 Efeito da temperatura

Foi realizado a calibração do controlador de temperatura do forno tubular. O primeiro *tuning* feito com bagaço de cana-de-açúcar para 450 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, permitiu o seguinte perfil de temperatura (Figura 26).

Figura 26. Rampa de temperatura de ensaio com bagaço de cana-de-açúcar a uma temperatura de 450 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

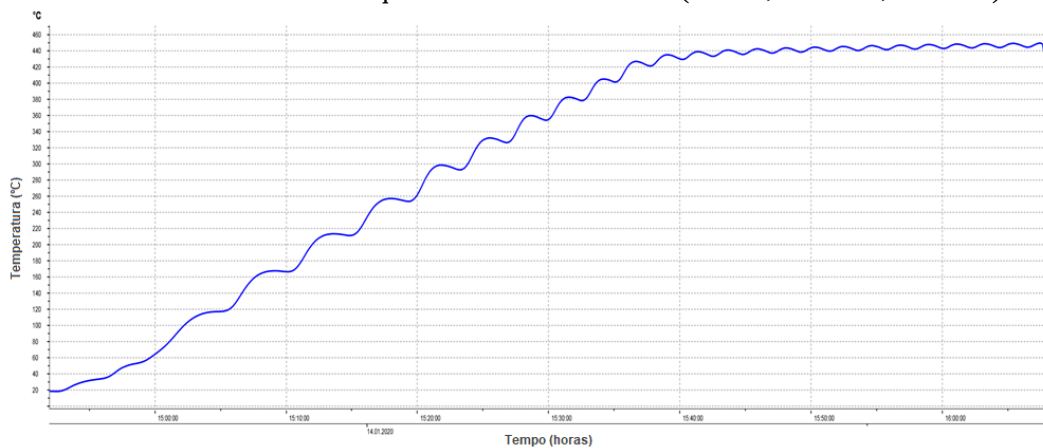


Fonte: Elaboração Própria

Como é possível verificar na Figura 26, existe um pico de temperatura antes da mesma ser controlada a 450 °C; esse pico é evidente em 250 °C, após isso o perfil de temperatura manteve-se bem ajustado. Por essa razão, foi feito um novo *tuning* com o bagaço da cana-de-açúcar, desta vez para a temperatura de 250 °C. Foram obtidos os seguintes coeficientes de PID ($P = 80$; $I = 1522$; $D = 250$).

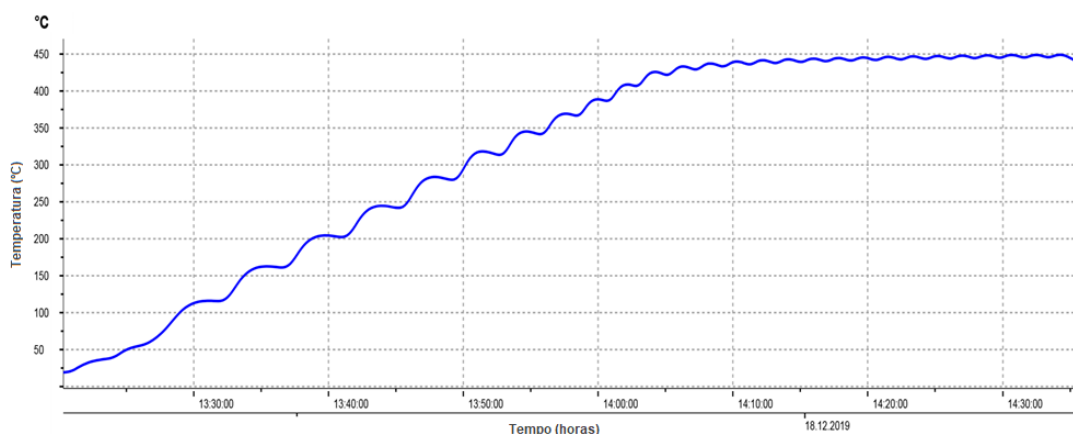
Em seguida, foram realizados novos experimentos para avaliar o controle de temperatura ao decorrer da reação com os novos coeficientes obtidos (Figura 27). Foi possível verificar que a temperatura é melhor controlada do que anteriormente, não sendo observado a subida abrupta da temperatura. Uma vez que o bagaço apresentou um comportamento uniforme do perfil de temperatura, realizou-se novos experimentos também com a palha (Figura 28), para verificar se estes valores se adequam a mesma.

Figura 27. Rampa de temperatura de ensaio com bagaço de cana-de-açúcar a uma temperatura de 450 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min ($P = 80$, $I = 1522$, $D = 250$).



Fonte: Elaboração Própria

Figura 28. Rampa de temperatura de ensaio com a palha de cana-de-açúcar a uma temperatura de 450 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min ($P = 80$, $I = 1522$, $D = 250$).



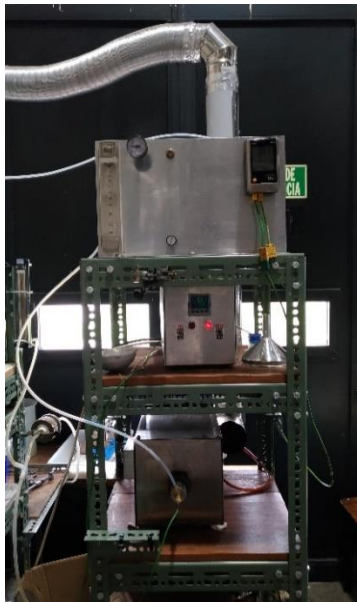
Fonte: Elaboração Própria

Foi observado que os coeficientes se ajustaram para a palha e o bagaço, além de que quando avaliada a temperatura de pico e taxa de aquecimento mais elevada, a mesma comportou-se de forma relativamente estável para as condições avaliadas, portanto foram estes os valores de PID utilizados ao longo dos próximos ensaios.

5.5.2 Experimentos de pirólise da biomassa de cana-de-açúcar

Os experimentos de pirólise deram-se no reator de leito fixo em escala laboratorial mostrado na Figura 29.

Figura 29. Reator de leito fixo em escala laboratorial utilizado nos experimentos



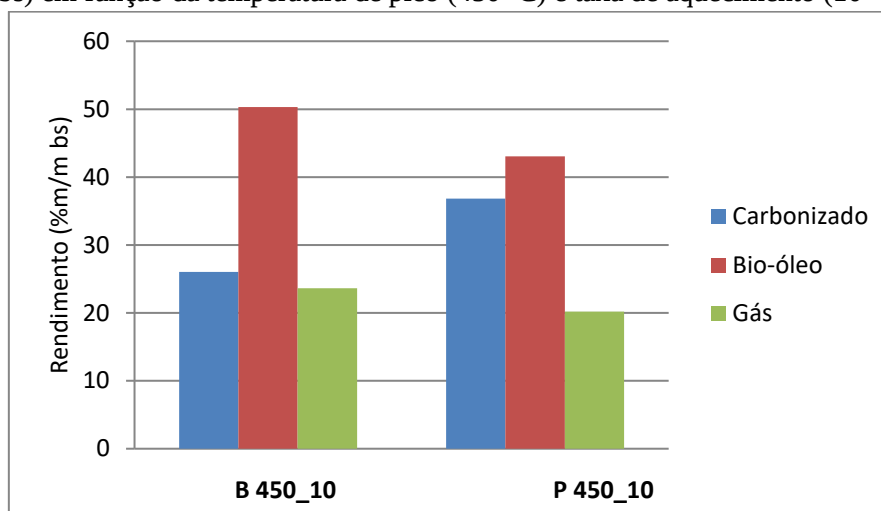
Fonte: Elaboração Própria

A vazão de nitrogênio foi mantida constante durante o processo de pirólise (0,250 L/min), de acordo com o perfil de temperatura a biomassa foi disposta entre os 15 e 24 cm em relação ao comprimento do tubo. O tempo em que a amostra é mantida em temperatura de pico após a mesma ser atingida foi de 30 minutos.

Foi determinado o rendimento de carbonizado, bio-óleo e gases, em base seca, bem como o desvio padrão associada a cada um destes. Os resultados obtidos estão sumarizados na Figuras 30 e 31, e descritos no Anexo B.

A Figura 30 mostra os resultados mássicos obtidos para a temperatura de pico de 450 °C para a palha e o bagaço. Para a temperatura investigada inicialmente (450 °C) o rendimento de carbonizado foi superior para a palha (36,80 %), o que está associado à biomassa com o maior teor de carbono fixo quando comparada ao bagaço. O bagaço teve um rendimento de 26,04 % m/m bs.

Figura 30. Rendimento dos produtos de pirólise do bagaço (B450_10) e palha (P450_10) (% m/m bs) em função da temperatura de pico (450 °C) e taxa de aquecimento (10 °C/min).



Fonte: Elaboração Própria

O rendimento de bio-óleo foi superior para o bagaço com 50,31 %, biomassa com maior teor de material volátil (88,40 %), o que favorece os rendimentos líquidos. Um menor rendimento foi observado para a palha (43,02 %), biomassa com maior teor de cinzas (5,90 %), o que normalmente acarreta menores rendimentos líquidos e consequentemente aumento da produção de carbonizado e gás. Os rendimentos de gases foram de 20,17 % para a palha e 23,65 % para o bagaço, sendo estes dependentes dos rendimentos obtidos para o carbonizado e bio-óleo, uma vez que foi determinado por diferença.

Charusiri & Vitidsant (2018) também realizaram ensaios de pirólise lenta com a palha da cana-de-açúcar, foram investigadas diversas temperaturas de pico com taxa de aquecimento de 20 °C/min e tempo de reação de 15 minutos, porém o rendimento de *biochar* para 450 °C foi superior (44,13 %) ao observado neste estudo, que pode ser atribuído as diferentes condições experimentais e principalmente ao teor de cinzas na palha que era de 10,23 %, enquanto que neste estudo foi de 5,90 %.

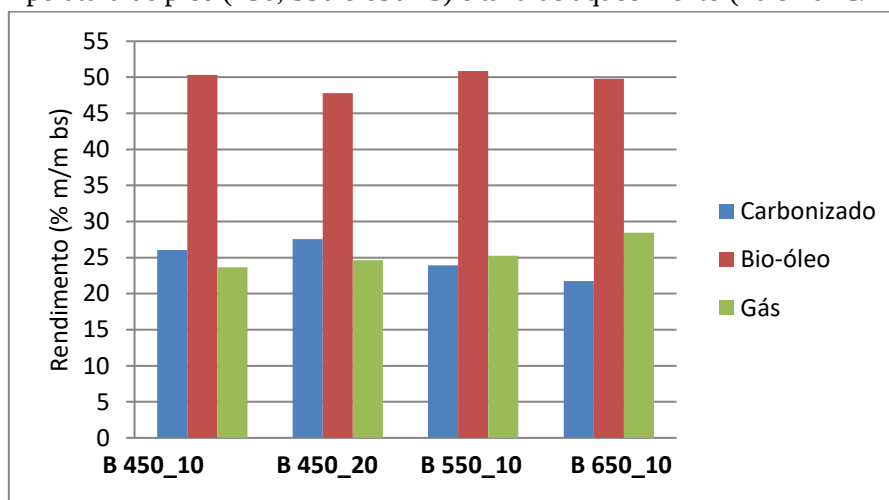
Cardoso et al. (2019) realizaram ensaios de pirólise rápida com bagaço de cana-de-açúcar utilizando o reator de leito fixo em escala de laboratório utilizando nitrogênio como gás de arraste. O tempo de permanência no interior do reator foi de 5 minutos e temperatura de pico de 600 °C. Os ensaios visavam a produção de bio-óleo, onde os rendimentos obtidos foram de 27,29 %, 29 % e 43,71 % de carbonizado, bio-óleo e gases; respectivamente.

Lee et al. (2013) em ensaios de pirólise lenta em um reator de leito fixo em escala de bancada, avaliou o rendimento de produtos de pirólise a uma temperatura de 500 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de nitrogênio de 1,5 L/min. A biomassa permaneceu no reator por uma hora. O objetivo avaliado era produção de carbonizado além de desenvolvimento das principais propriedades do carbonizado como poros e aumento da área superficial. Os rendimentos obtidos para carbonizado, bio-óleo e gases foram 24,5 %, 55,1 % e 20,4 %; respectivamente.

Lin & Kuo (2012) realizaram experimentos de pirólise lenta em um reator de leito fixo para avaliação dos produtos de pirólise, com taxa de aquecimento de 1,2 °C/min e diversas temperaturas de pico investigadas com tempo de residência de 3 horas. A máxima produção de carbonizado foi observado a 400 °C (40 %), também foi nesta temperatura a maior produção de bio-óleo (47 %) com decréscimo nas temperaturas de 500 (45 %) e 600 °C (42 %). A produção máxima de gases aconteceu na maior temperatura investigada (600 °C) com um rendimento de 20 %.

Os rendimentos obtidos para os produtos de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar, biomassa que foi investigada outras condições operacionais, estão descritas na Figura 31.

Figura 31. Rendimento dos produtos de pirólise do bagaço (% m/m bs) em função da temperatura de pico (450, 550 e 650 °C) e taxa de aquecimento (10 e 20 °C/min).



Fonte: Elaboração Própria

Nota-se o efeito da temperatura na distribuição dos produtos de pirólise. À medida que a temperatura de pico aumenta, favorece o rendimento de produtos líquidos e gases, devido a degradação térmica e presença de reações secundárias. Dewangan et al. (2016) observou esse mesmo comportamento em ensaios de pirólise lenta em escala laboratorial para o bagaço de cana-de-açúcar com temperatura de pico na faixa de 350 – 550 °C com taxa de aquecimento de 20 °C/min. Quando a temperatura aumentou de 350 °C para 500 °C, o rendimento de bio-óleo foi de 37 % para o valor máximo de 47,15 %, o produto gasoso também foi maximizado na maior faixa de temperatura de 550 °C (33 %) quando comparado a menor faixa de temperatura 350 °C (15 %).

O rendimento máximo de carbonizado com a taxa de aquecimento de 10 °C/min foi observado a 450 °C (26,04 %). Para 550 e 650 °C os rendimentos de carbonizados foram 23,90 % e 21,75 %; respectivamente. Foi possível verificar que para uma mesma taxa de aquecimento, o rendimento de carbonizado diminui com o aumento da temperatura de pico. Mesmo comportamento foi observado por Charusiri & Vitidsant (2017) para as temperaturas de 400, 450, 500, 550, 600 e 650 °C com rendimentos de carbonizado de 40,85 %, 36,92 %, 32,29 %, 28,25 % e 27,11 %; respectivamente.

O rendimento de carbonizado com aumento da taxa de aquecimento de 10 para 20 °C/min foi de 26,04 % e 27,57 %; respectivamente. Os rendimentos de carbonizados registrados para as faixas de temperaturas investigadas foram similares ao relatado por Lee et al., (2013) que obteve 24,5 % de carbonizado para o bagaço de cana-de-açúcar a 500 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min em reações de pelo menos uma hora.

Relativamente ao rendimento de bio-óleo, notaram-se poucas variações deste nas condições testadas. Com um pico a 550 °C (50,85 %), seguido de um decréscimo a 650 °C (49,79 %) que pode ser atribuída à presença de reações secundárias no vapor de pirólise, devido ao maior tempo de reação, resultando em maiores rendimentos de gases não-condensáveis, consequentemente diminuindo os rendimentos líquidos. Para a temperatura de 450 °C os rendimentos foram de 50,31 % e 47,81 % para as taxas de aquecimento de 10 e 20 °C/min; respectivamente. Desta forma o comportamento observado é um maior rendimento de produtos líquidos com o aumento da temperatura de pico (CHARUSIRI; VITIDSANT, 2018).

Em relação ao rendimento de gases, o mesmo variou entre 23,65 % e 28,46 %. Como ilustrado na Figura 31, para a mesma taxa de aquecimento, houve um aumento no rendimento ao passo que a temperatura de pico foi elevada. A precisão do rendimento

mássico de gases está associada a maiores desvios-padrão, uma vez que a sua determinação por diferença depende dos resultados mássicos de carbonizado e óleo.

Outro estudo também avaliou os rendimentos de pirólise em diferentes temperaturas para biomassa de cana-de-açúcar, incluindo palha e bagaço. Charusiri & Vitidsant (2017) realizaram experimentos com um reator de pirólise que foi aquecido com um forno elétrico com taxa de aquecimento de 20 ° C/min, nitrogênio como gás de varredura (80 – 200 cm³/min) e tempo de residência de 15 minutos. Com a temperatura de 400 °C, os rendimentos de produtos foram 40,85 %, 33,19 % e 25,96 % para o carbonizado, bio-óleo e gases; respectivamente. Para a maior faixa de temperatura investigada (600 °C) o carbonizado diminuiu (27,11 %), pouca variação foi observada para o bio-óleo (31,82 %) enquanto o rendimento de gases foi maximizado (41,07 %).

Figura 32. Primeiro (a) e último (b) condensador do sistema de coleta de óleo



Fonte: Elaboração Própria

A Figura 32 mostra o primeiro (a) e último (b) condensadores com bio-óleo retido no seu interior. Observou-se uma maior quantidade óleo nos primeiros condensadores; nos últimos, notou-se uma pequena quantidade de óleo retido nos algodões que pode ser atribuído as macromoléculas que foram arrastadas no sentido da exaustão.

5.5.3 Análise imediata do carbonizado

Os ensaios de pirólise com a palha e o bagaço permitiu a obtenção de um carbonizado e bio-óleo que pode ser observado na Figura 33. Além de determinar os rendimentos do processo, é importante a caracterização do produto obtido para entender possíveis aplicações. Desta forma foi determinado a análise imediata do carbonizado obtido. Os resultados são mostrados na Tabela 23.

Figura 33. Carbonizado e bio-óleo obtidos através do processo de pirólise lenta com biomassa de cana-de-açúcar.



Fonte: Elaboração Própria

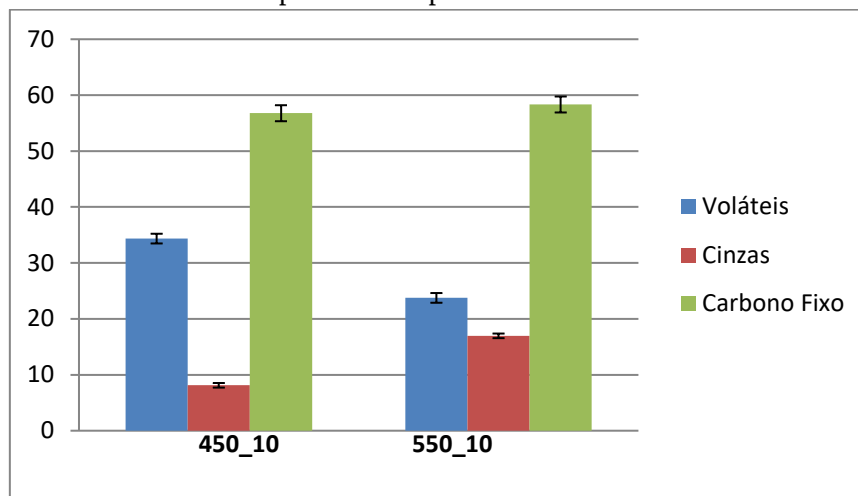
Tabela 16. Análise imediata e poder calorífico para o carbonizado sob diferentes condições de pirólise e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Propriedades	Char –Palha	Char – Bagaço	
	Char_450	Char_450	Char_550
<i>Análise Imediata (p%)</i>			
Voláteis	36,65 ± 1,44	35,11 ± 1,65	23,75 ± 0,07
Cinzas	14,55 ± 0,65	8,12 ± 0,41	16,96 ± 3,08
Carbono Fixo	49,37 ± 0,83	56,77 ± 1,43	58,33 ± 1,65
PCS (MJ/kg)	25,37	27,93	26,96
Char_450 (carbonizado com Tp 450 °C), Char_550 (carbonizado com Tp 550 °C)			

Os resultados obtidos da análise imediata do carbonizado para a temperatura de 450 °C estão descritos na Tabela 23. Em relação ao teor de matéria volátil, foi possível obter resultados que variaram de 23,75 % a 36,65 % m/m bs. Com um maior teor para palha. De forma geral, quando analisados os resultados de análise imediata para fração carbonizada e a biomassa *in natura*, nota-se que a reação de pirólise resulta em um carbonizado com maior teor de cinzas e carbono fixo, devido à perda da fração volátil da biomassa inicial. Os resultados obtidos para o bagaço com as duas temperaturas de pico (450 e 550 °C) estão representados na Figura 34.

Como é possível observar na Figura 34, o teor de matéria volátil da fração carbonizada diminui com o aumento da temperatura de pico, para 450 °C o teor foi de 36,65 % e para 550 °C foi 24,40 %. O teor de cinzas comporta-se de forma inversa aos voláteis, uma vez que a diminuição de matéria volátil resulta em aumento das cinzas e carbono fixo. O teor de cinzas aumentou de 8,12 % para 16,96 % quando a temperatura de pico foi aumentada de 450 °C para 550 °C.

Figura 34. Teor de matéria volátil, cinzas e carbono fixo do carbonizado obtido do bagaço para as temperaturas de pico de 450 e 550 °C.



Fonte: Elaboração Própria

O comportamento notado para o carbono fixo foi menos expressivo, indo de 56,77 % para 58,33 %, para 450 e 550 °C, respectivamente. Mesmo comportamento foi observado por um outro estudo de Yang et al. (2019) que produziram *biochar* a partir de resíduos vegetais utilizando duas temperaturas de pico (200 e 500 °C), com uma rampa de 7 °C/min e tempo de reação de duas horas. A temperatura de pico refletiu de forma direta nos carbonizados obtidos. Maiores temperaturas removem uma maior quantidade de matéria volátil, para 200 °C o teor obtido foi de 56,44 % enquanto que para 500 °C foi de 12,43 %. Os teores de cinzas e carbono fixo são maximizados a temperaturas elevadas, o teor de cinzas foi de 16,59 % e 36,67 % para 200 °C e 500 °C; respectivamente. Enquanto o carbono fixo observado foi de 25,77 % para 200 °C e 50,17 % para 500 °C. O teor de cinzas para o carbonizado de palha de arroz é substancialmente maior quando comparado com os resíduos da cana-de-açúcar, isso se deve as características imediatas e elementar das matérias-primas utilizadas.

Por outro lado, Lee et al. (2013) para uma temperatura de 500 °C o carbonizado de bagaço de cana-de-açúcar possuía um menor teor de matéria volátil (9,17 %), maior teor de carbono fixo (80,97 %) e um menor teor de cinzas (8,57 %) quando comparado aos resultados deste trabalho para temperatura de 550 °C. Estas diferenças podem ser atribuídas as diferentes condições experimentais empregadas nos estudos.

Zhang et al. (2015) avaliou as características imediatas para o carbonizado obtido por pirólise lenta da palha de trigo com tempo de reação de uma hora. Para a temperatura de 400 °C o teor de matéria volátil, carbono fixo e cinzas foram respectivamente: 33,85

%, 40,41 % e 25,74 %. Enquanto para 600 °C os teores foram 17,80 %, 49,85 % e 32,33 % para matéria volátil, carbono fixo e cinzas; respectivamente.

Levando em consideração que uma das explorações do carbonizado obtido através do processo de pirólise é sua utilização como fonte energética, é de grande importância a determinação do poder calorífico dessas frações obtidas. O PCS obtido para o *biochar* da palha ($T_p = 450\text{ °C}$ e $T_a = 10\text{ °C/min}$) foi de 25,37 MJ/kg enquanto que para o bagaço foram de 27,93 MJ/kg ($T_p = 450\text{ °C}$ e $T_a = 10\text{ °C/min}$) e 26,96 MJ/kg ($T_p = 550\text{ °C}$ e $T_a = 10\text{ °C/min}$); foi observado que houve uma alteração significativa em relação a biomassa inicial, que possui um PCS de 17,96 MJ/kg (palha) e 18,29 MJ/kg (bagaço). O PCS obtido está próximo ao que tem sido relatado na literatura para carbonizado de biomassa de cana-de-açúcar. Charusiri & Vitidsant (2018) obtiveram para o *biochar* de bagaço de cana-de-açúcar ($T_p = 550\text{ °C}$) um PCS de 22,93 MJ/kg.

Os resultados obtidos também são próximos aos descritos para carbonizados de outras matérias-primas. Zhang et al. (2015) obteve um PCS de 21,70 MJ/kg para o carbonizado de palha de trigo, onde a temperatura de pico foi de 400 °C e tempo de reação de 2 horas. Lee et al. (2013) caracterizou os produtos de pirólise diversos carbonizados de resíduos agrícolas obtidos por pirólise lenta com temperatura de pico de 500 °C, o PCS obtido para o *biochar* de fibra de coco, palha de arroz e resíduo florestal foram 31,31 MJ/kg, 31,88 MJ/kg e 31,95 MJ/kg; respectivamente. Foi observado um elevado aumento do PCS em relação a biomassa *in natura*, resultando em uma alta estabilidade do carbonizado obtido. Os PCS das amostras de biomassas eram 16,54 MJ/kg, 13,45 MJ/kg e 15,40 MJ/kg para a casca de coco, palha de arroz e resíduo florestal; respectivamente.

5.5.4 Análise elementar do carbonizado

Foram determinados os teores de C, H, N, S e O. Os resultados obtidos sumarizados na Tabela 24.

O processo de pirólise permite que a maior parte do carbono presente na biomassa fique disponível no carbonizado obtido. Estes resultados, bem como os valores obtidos para a biomassa que deu origem ao carbonizado, estão representados na Figura 35.

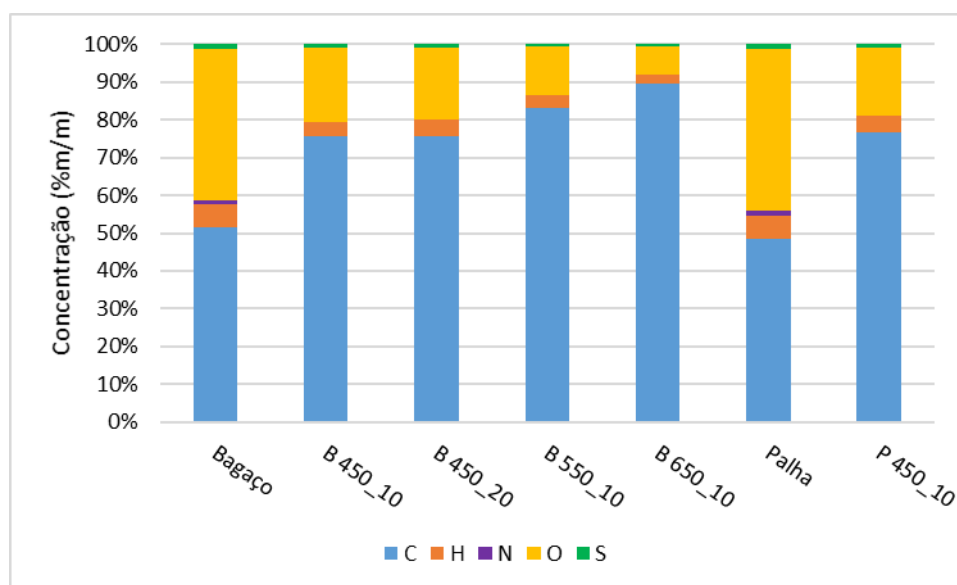
Tabela 17. Composição elementar do carbonizado obtido sob diferentes condições para a palha e bagaço de cana-de-açúcar.

Amostra	C	H	N	O	S	H/C	O/C
B 450_10	72,54	3,91	n.d.	18,68	0,97	0,05	0,26
B 450_20	71,23	4,07	n.d.	17,99	0,78	0,06	0,25
B 550_10	71,29	2,98	0,01	11,01	0,57	0,04	0,15
B 650_10	80,93	2,38	n.d.	6,7	0,47	0,03	0,08
P 450_10	64,91	3,83	n.d.	15,24	0,76	0,06	0,23

B 450_10: *biochar* do bagaço ($T_p=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_a=10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$), B 450_20: *biochar* do bagaço ($T_p=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_a=20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$), B 550_10: *biochar* do bagaço ($T_p=550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_a=10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$), B 650_10: *biochar* do bagaço ($T_p=650\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_a=10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$), P 450_10: *biochar* da palha ($T_p=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_a=20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$), C 450_10: *biochar* da celulignina ($T_p=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_a=20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$).

n.d= não detectado.

Figura 35. Composição elementar (% m/m) da palha e bagaço de cana-de-açúcar e respectivo carbonizado.



Nota-se que o carbonizado obtido possui teores de carbono mais elevados do que a amostra inicial, com valores que variam entre 64,91 e 80,93 % m/m. De acordo com o EBC - *European Biochar Certificate* (2012), para que um carbonizado produto de um processo de pirólise seja considerado *biochar*, o seu teor de carbono deve ser superior ou igual a 50 % m/m bs. Desta forma, todas as amostras de carbonizado obtidos podem ser consideradas *biochar*. Um carbonizado de matéria orgânica pirolisada cujo teor de carbono seja inferior a 50 % é classificado como PCM (*Pyrogenic Carbonaceous Material*).

Dentre as biomassas pirolisadas é possível concluir que para a condição de $T_p = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_a = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ apesar de tratar do ensaio com menor rendimento de *biochar* (21,75 %), consiste na amostra com maior teor de carbono. Desta forma não se deve levar em consideração apenas o rendimento do processo, mas também as características resultantes do carbonizado.

Em relação ao teor dos demais componentes (H, N, O, S) é possível verificar que os mesmos diminuem ao passo que o teor de carbono aumenta. Os teores de H obtidos para o *biochar* do bagaço foram 3,91 % ($T_p = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_a = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$), 4,07 % ($T_p = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_a = 20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$), 2,98 % ($T_p = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_a = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$) e 2,38 % ($T_p = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_a = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$), para o *biochar* da palha foi de 3,83 % ($T_p = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_a = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$). Relativamente ao O os teores para o *biochar* do bagaço foram 18,68 % ($T_p = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_a = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$), 17,99 % ($T_p = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_a = 20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$), 11,01 % ($T_p = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_a = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$) e 6,67 % ($T_p = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_a = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$), para o *biochar* da palha foi de 15,24 % ($T_p = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_a = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$). Por sua vez, o teor de S para o *biochar* do bagaço foram 0,97 % ($T_p = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_a = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$), 0,78 % ($T_p = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_a = 20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$), 0,57 % ($T_p = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_a = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$) e 0,47 % ($T_p = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_a = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$), para o *biochar* da palha foi de 0,76 % ($T_p = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_a = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$).

Um parâmetro importante que define a estabilidade do *biochar* obtido é a razão H/C_{org} e O/C_{org} . A EBC (2012) e IBI (2015) definem limites máximos para estes coeficientes, onde um valor acima irá indicar deficiências no processo de pirólise. Para o H/C_{org} o valor determinado é de 0,70 e para o O/C_{org} 0,40. Estes valores irão depender da biomassa e das condições de pirólise empregadas. É possível fazer uma estimativa desse parâmetro com base nos resultados de carbono total, que é constituído por carbono orgânico e inorgânico. Dessa forma, todas as amostras encontram-se dentro do limite estabelecido, indicando alta estabilidade do carbonizado obtido em relação a biomassa utilizada. As razões obtidas para o H/C ficaram na faixa de 0,03 – 0,06 e para o O/C entre 0,08 – 0,26.

Charusiri & Vitidsant (2018) caracterizaram o *biochar* da palha de cana-de-açúcar obtido por pirólise lenta em uma T_p de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e T_a de $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ com tempo de reação de 15 minutos, em termos de análise elementar e os teores de C, H, N e O foram 53,53 %, 1,92 %, 0,19 % e 4,13 %; respectivamente. O teor de carbono retido no carbonizado foi inferior ao obtido neste estudo para T_p de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (71,29 %), que pode ser devido ao baixo tempo de permanência no reator que foi de 15 minutos e neste trabalho de 30 minutos,

podendo favorecer o processo de carbonização além das diferentes taxas de aquecimento empregadas.

Lee et al. (2013) determinaram a composição elementar obtida para o carbonizado de bagaço de cana-de-açúcar obtido com T_p de 500 °C os teores obtidos de C, H, N e O foram de 85 %, 59 %, 2,82 %, 1,11 % e 10,48 %; respectivamente. O teor de carbono foi superior aos obtidos neste estudo, que pode ser devido as condições operatórias e características intrínsecas da biomassa.

6. CONCLUSÕES

Para a realização desse trabalho, foi proposto a valorização da palha e bagaço de cana-de-açúcar através de processos termoquímicos: combustão e pirólise. Tendo em conta os resultados experimentais obtidos e discutidos, é possível sintetizar um conjunto de conclusões. Ambos os estudos foram necessários etapas prévias de calibração e/ou determinação de melhores condições experimentais. No processo de combustão o estabelecimento do perfil fluidodinâmico do equipamento mostrou-se importante para determinar as condições de queima (suprimento de ar e vazão de alimentação) sem causar a saturação dos amostradores, além da determinação do tempo de amostragem para os ensaios subsequentes. Nos ensaios de pirólise a determinação dos coeficientes de operação PID, foram importantes para um melhor controle e ajuste da temperatura do processo.

Durante as etapas de combustão notou-se a influência direta da temperatura nos resultados de emissão do material particulado, o que influenciou em todos os demais coeficientes determinados: concentração, taxa de emissão e fator de emissão de partículas. A partir da análise gravimétrica dos ensaios de combustão, constatou-se que a maior parte das partículas emitidas durante a combustão de resíduos de cana-de-açúcar corresponde a partículas ultrafinas ($< 0,4 \mu\text{m}$), que são potencialmente os mais nocivos à saúde humana e mais difíceis de serem coletados por equipamentos de limpeza.

Nos ensaios em que foram fixados a vazão de alimentação e tempo de amostragem variando a velocidade do fluido no interior do duto, ficou claro o efeito de dispersão das partículas no gás, diminuindo a concentração mássica ao passo que esta velocidade aumenta. Os FE obtidos representam a condição específica empregada neste trabalho, que depende diretamente da vazão do fluxo gasoso observado na chaminé durante o período de amostragem. Além do que a composição variável dentro da mesma espécie da biomassa, condições de queima utilizadas e configuração da câmara de combustão influenciam nas emissões de poluentes gasosos e particulados.

Nos experimentos de pirólise foi possível verificar a influência da temperatura de pico nos rendimentos de produtos, em que baixas temperaturas maximizam o rendimento de carbonizado. O rendimento de bio-óleo e gases é favorecido por maiores temperaturas. Os rendimentos obtidos encontram-se na faixa do que tem sido relatado para biomassas lignocelulósicas para um processo de pirólise lenta. As propriedades imediatas da fração carbonizada obtida foram coerentes ao esperado de acordo com as propriedades da biomassa *in natura*, onde o rendimento de carbonizado é proporcional ao teor de carbono

fixo das amostras. Por outro lado, o teor de cinza reflete de forma inversamente no rendimento de bio-óleo. Foi possível também verificar a perda de matéria volátil das amostras após reações de pirólise, com aumento proporcional de carbono fixo e cinzas. O carbonizado obtido atende as normas Europeias para ser considerado um *biochar* de acordo com o teor de carbono das amostras, além de que houve um aumento significativo do poder calorífico do carbonizado obtido quando em comparação com a biomassa, podendo ser aproveitado para produção de energia.

Em geral, estes resultados demonstram a viabilidade do emprego dos resíduos da cana-de-açúcar em processos de conversão termoquímica, para obtenção de energia e bioprodutos; mas são necessárias otimizações adicionais dos parâmetros de operação, visando menores impactos ao meio ambiente e obtenção de bioquímicos com características adequadas para uso. Os resultados indicam que o processo de combustão emite grandes concentrações de MP ultrafino, devendo ser adotadas medidas que minimizem a dispersão dessas partículas na atmosfera. Para o processo de pirólise lenta, é necessário para torná-lo eficiente e viável a adoção de condições que maximizem os rendimentos de carbonizados; as condições ideais são baixas temperaturas de pico e taxas de aquecimento.

REFERÊNCIAS

AHMED, A. et al. Valorization of underutilized waste biomass from invasive species to produce biochar for energy and other value-added applications. **Environmental Research**, v. 186, n. April, p. 109596, 2020.

AHMED, M. J.; HAMEED, B. H. Insight into the co-pyrolysis of different blended feedstocks to biochar for the adsorption of organic and inorganic pollutants: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 265, p. 121762, 2020.

AJAO, O. et al. Hemicellulose based integrated forest biorefineries: Implementation strategies. **Industrial Crops and Products**, v. 126, n. October, p. 250–260, 2018.

AL ARNI, S. Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel. **Renewable Energy**, v. 124, p. 197–201, 2018.

ALAVIJEH, R. S.; KARIMI, K.; VAN DEN BERG, C. An integrated and optimized process for cleaner production of ethanol and biodiesel from corn stover by *Mucor indicus*. **Journal of C**, v. 249, 2020.

ALVES, C. A. et al. Smoke emissions from biomass burning in a Mediterranean shrubland. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 25, p. 3024–3033, 2010.

AMARAL, S. S. et al. Particulate matter emission factors for biomass combustion. **Atmosphere**, v. 7, n. 11, p. 1–25, 2016.

AMARAL, S. S. et al. CO₂, CO, hydrocarbon gases and PM_{2.5} emissions on dry season by deforestation fires in the Brazilian Amazonia. **Environmental Pollution**, v. 249, p. 311–320, 2019.

AMEN-CHEN, C.; PAKDEL, H.; ROY, C. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass : a review. v. 79, 2001.

AMINI, E. et al. Characterization of pyrolysis products from slow pyrolysis of live and dead vegetation native to the southern United States. **Fuel**, v. 235, n. June 2018, p. 1475–1491, 2019.

ASADULLAH, M. et al. Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. **Fuel**, v. 86, p. 2514–2520, 2007.

AUERSVALD, M. et al. Influence of biomass type on the composition of bio-oils from ablative fast pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, n. May, p. 104838, 2020.

ÁVILA, P. F.; FORTE, M. B. S.; GOLDBECK, R. Evaluation of the chemical

composition of a mixture of sugarcane bagasse and straw after different pretreatments and their effects on commercial enzyme combinations for the production of fermentable sugars. **Biomass and Bioenergy**, v. 116, n. 80, p. 180–188, 2018.

AWE, G. O.; REICHERT, J. M.; FONTANELA, E. Sugarcane production in the subtropics: Seasonal changes in soil properties and crop yield in no-tillage , inverting and minimum tillage. **Soil & Tillage Research**, v. 196, n. June 2019, p. 104447, 2020.

BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 2, p. 858–875, 2011.

BISWAS, B. et al. Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. **Bioresource Technology**, v. 237, p. 57–63, 2017.

BONELLI, P. R.; BUONOMO, E. L.; CUKIERMAN, A. L. Pyrolysis of Sugarcane Bagasse and Co-pyrolysis with an Argentinean Subbituminous Coal. **Energy Sources, Part A**, p. 731–740, 2007.

BRIDGWATER, A. V.; TOFT, A. J.; BRAMMER, J. G. **A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion**. [s.l: s.n.]. v. 6

CARDOSO, A. R. T. et al. Chemical characterization of the bio-oil obtained by catalytic pyrolysis of sugarcane bagasse (industrial waste) from the species *Erianthus Arundinaceus*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 2, p. 102970, 2019a.

CARDOSO, T. F. et al. A regional approach to determine economic, environmental and social impacts of different sugarcane production systems in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 120, n. November 2018, p. 9–20, 2019b.

CERECEDA-BALIC, F. et al. Emission factors for PM_{2.5}, CO, CO₂, NO_x, SO₂ and particle size distributions from the combustion of wood species using a new controlled combustion chamber 3CE. **Science of the Total Environment**, v. 584–585, n. x, p. 901–910, 2017.

CEREIJO, G. N.; CURTO-RISSO, P.; BIZZO, W. A. Simplified model and simulation of biomass particle suspension combustion in one-dimensional flow applied to bagasse boilers. **Biomass and Bioenergy**, v. 99, p. 38–48, 2017.

CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. Qualidade do ar no estado de São Paulo, 2018.

CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. Operação Inverno - Qualidade do ar. 2019.

CHA, J. S. et al. Production and utilization of biochar: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, p. 1–15, 2016.

CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, v. 81, n. 8, p. 1051–1063, 2002.

CHANTARA, S. et al. Emissions of pollutant gases, fine particulate matters and their significant tracers from biomass burning in an open-system combustion chamber. **Chemosphere**, v. 224, p. 407–416, 2019.

CHARUSIRI, W.; VITIDSANT, T. Upgrading bio-oil produced from the catalytic pyrolysis of sugarcane (*Saccharum officinarum* L) straw using calcined dolomite. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 6, n. October, p. 114–123, 2017.

CHARUSIRI, W.; VITIDSANT, T. Biofuel production via the pyrolysis of sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) leaves: Characterization of the optimal conditions. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 10, n. September, p. 71–78, 2018.

CHEN, J. et al. A review of biomass burning: Emissions and impacts on air quality, health and climate in China. **Science of the Total Environment**, v. 579, p. 1000–1034, 2017.

CHERUBINI, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 7, p. 1412–1421, 2010.

CIESLINSKI, J. E. F. et al. Study of combustion of different biomass and its atmospheric emissions. **Advanced Materials Research**, v. 1088, p. 549–556, 2015.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Controle da Poluição do ar*. Resolução nº 8 de 1990.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas*. Resolução nº 382 de 2006.

COSTA, M. A. M. et al. Real-time sampling of particulate matter smaller than 2.5 mm from Amazon forest biomass combustion. **Atmospheric Environment**, v. 54, p. 480–489, 2012.

CUSTODIO, D. et al. Carbonaceous components and major ions in PM 10 from the Amazonian Basin. **Atmospheric Research**, v. 215, n. April 2018, p. 75–84, 2019.

DAGNINO, E. P. et al. Studies on lignin extraction from rice husk by a soda-ethanol treatment: Kinetics , separation , and characterization of products. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 129, p. 209–216, 2017.

DE SOUZA DIAS, M. O. et al. Sugarcane processing for ethanol and sugar in Brazil. **Environmental Development**, v. 15, p. 35–51, 2015.

DEMIRAL, I.; ERYAZICI, A.; ŞENSÖZ, S. Bio-oil production from pyrolysis of corncob (*Zea mays* L.). **Biomass and Bioenergy**, v. 36, p. 43–49, 2012.

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

DENG, Q. et al. Particle deposition in the human lung: Health implications of particulate matter from different sources. **Environmental Research**, v. 169, p. 237–245, 2019.

DEWANGAN, A.; PRADHAN, D.; SINGH, R. K. Co-pyrolysis of sugarcane bagasse and low-density polyethylene: Influence of plastic on pyrolysis product yield. **Fuel**, v. 185, p. 508–516, 2016.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. Pyrolysis of Biomass. In: PANDEY, A. et al. (Eds.). **. Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels**. 2. ed. New Delhi: Academic Press, 2019. p. 217–244.

DIAS, M. O. S. et al. Applied Energy Biorefineries for the production of first and second generation ethanol and electricity from sugarcane. **APPLIED ENERGY**, v. 109, p. 72–78, 2013.

DRUMM, F. C. et al. Poluição atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores. **REGET/UFSM**, p. 66–78, 2014.

DUSSÁN, K. J. et al. Evaluation of oxygen availability on ethanol production from sugarcane bagasse hydrolysate in a batch bioreactor using two strains of xylose-fermenting yeast. **Renewable Energy**, v. 87, p. 703–710, 2016.

EBC - European Biochar Certificate. *Guidelines for a Sustainable Production of Biochar*. Version 6.2. European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland, 2012.

ECS – European Committee for Standardization. CEN/TS 14774-3, Solid biofuels – Methods for determination of moisture content – oven dry method. Brussels, 2004.

ECS – European Committee for Standardization. CEN/TS 14775, Solid biofuels – Methods for the determination of ash content. Brussels, 2004.

ECS – European Committee for Standardization. CEN/TS 15148, Solid biofuels – Methods for the determination of the content of volatile matter. Brussels, 2005.

EL-NAGGAR, A. et al. Biochar application to low fertility soils: A review of current status, and future prospects. **Geoderma**, v. 337, n. May 2018, p. 536–554, 2019.

FERREIRA, R. A. R. et al. Optimization of the oxidative fast pyrolysis process of

sugarcane straw by TGA and DSC analyses. **Biomass and Bioenergy**, v. 134, n. January, p. 1–7, 2020.

FRANÇA, D. A. et al. Pre-Harvest Sugarcane Burning: Determination of Emission Factors through Laboratory Measurements. **Atmosphere**, v. 3, n. X, p. 164–180, 2012.

GALINA, N. R. et al. Comparative study on combustion and oxy-fuel combustion environments using mixtures of coal with sugarcane bagasse and biomass sorghum bagasse by the thermogravimetric analysis. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, p. 741–754, 2019.

GAUTAM, N.; CHAURASIA, A. Study on kinetics and bio-oil production from rice husk, rice straw, bamboo, sugarcane bagasse and neem bark in a fixed-bed pyrolysis process. **Energy**, 2020.

GONÇALVES, C. et al. Characterisation of PM10 emissions from woodstove combustion of common woods grown in Portugal. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 35, p. 4474–4480, 2010.

GRANGEIRO, L. C. et al. New trends in biogas production and utilization. In: **Sustainable Bioenergy: Advances and Impacts**. [s.l: s.n.]. p. 199–223, 2019.

GUEDES, R. E.; LUNA, A. S.; TORRES, A. R. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 129, n. November 2017, p. 134–149, 2018.

GWENZI, W. et al. Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision. **Journal of Environmental Management**, v. 197, p. 732–749, 2017.

HALDER, P. et al. TGA-FTIR study on the slow pyrolysis of lignin and cellulose-rich fractions derived from imidazolium-based ionic liquid pre-treatment of sugarcane straw. **Energy Conversion and Management**, v. 200, n. September, p. 1–11, 2019.

HALL, D. et al. PAHs, carbonyls, VOCs and PM 2.5 emission factors for pre-harvest burning of Florida sugarcane. **Atmospheric Environment**, v. 55, p. 164–172, 2012.

HASSAN, S. S.; WILLIAMS, G. A.; JAISWAL, A. K. Lignocellulosic Biorefineries in Europe: Current State and Prospects. **Trends in Biotechnology**, v. 37, n. 3, p. 231–234, 2019.

HEIDARI, A. et al. Effect of process conditions on product yield and composition of fast pyrolysis of Eucalyptus grandis in fluidized bed reactor. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 2594–2602, 2014.

HOSSAIN, A. K.; DAVIES, P. A. Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 165–189, 2013.

JACOBSON, K.; MAHERIA, K. C.; KUMAR DALAI, A. Bio-oil valorization: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 91–106, 2013.

JAHIRUL, M. I. et al. Biofuels production through biomass pyrolysis - A technological review. **Energies**, v. 5, n. 12, p. 4952–5001, 2012.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126–1140, 2016.

KANWAL, S. et al. Effect of torrefaction conditions on the physicochemical characterization of agricultural waste (sugarcane bagasse). **Waste Management**, v. 88, p. 280–290, 2019.

KHIARI, B. et al. Biomass derived chars for energy applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 108, n. November 2018, p. 253–273, 2019.

KRISHNA, B. B. et al. Pyrolysis of Cedrus deodara saw mill shavings in hydrogen and nitrogen atmosphere for the production of bio-oil. **Renewable Energy**, v. 98, p. 238–244, 2016.

LAZZARI, E. et al. Production and chromatographic characterization of bio-oil from the pyrolysis of mango seed waste. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 529–536, 2016.

LE BLOND, J. S. et al. Particulate matter produced during commercial sugarcane harvesting and processing: A respiratory health hazard? **Atmospheric Environment**, v. 149, p. 34–46, 2017.

LE CANUT, P. et al. Airborne studies of emissions from savanna fires in southern Africa 1. Aerosol emissions measured with a laser optical particle counter. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 101, n. 19, p. 23615–23630, 1996.

LEE, Y. et al. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500 ° C. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 196–201, 2013a.

LEE, Y. et al. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 196–201, 2013b.

LIN, T.; KUO, C. Study of products yield of bagasse and sawdust via slow pyrolysis and iron-catalyze. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 96, p. 203–209, 2012.

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, 2014.

MAKKAWI, Y. et al. Fast pyrolysis of date palm (*Phoenix dactylifera*) waste in a bubbling fluidized bed reactor. **Renewable Energy**, v. 143, p. 719–730, 2019.

MARQUES, R.; DOS SANTOS, E. S. REDES DE MONITORAMENTO DE MATERIAL PARTICULADO INALÁVEL, LEGISLAÇÃO E OS RISCOS À SAÚDE. v. 8, n. 14, p. 115–128, 2012.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technol**, v. 83, n. 1, p. 37–46, 2002.

MOUTTA, R. D. O. et al. Enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse and straw mixtures pretreated with diluted acid. **Biocatalysis and Biotransformation**, v. 32, n. 1, p. 93–100, 2014.

NAYDENOVA, I. et al. Pollutants formation during single particle combustion of biomass under fluidized bed conditions: An experimental study. **Fuel**, v. 278, n. January, p. 117958, 2020.

NEVES, D. et al. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, n. 5, p. 611–630, 2011.

OBAIDULLAH, M. et al. A Review on Particle Emissions from Small Scale Biomass Combustion. **International Journal of Renewable Energy Research**, v. 2, n. 1, p. 147–159, 2012.

OLIVEIRA, L. R. M. et al. Combined process system for the production of bioethanol from sugarcane straw. **Industrial Crops and Products**, v. 58, p. 1–7, 2014.

ÖZDENKÇİ, K. et al. A novel biorefinery integration concept for lignocellulosic biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 149, p. 974–987, 2017.

PARIHAR, M. F. et al. AN EXPERIMENTAL STUDY ON PYROLYSIS OF BIOMASS. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 85, p. 458–465, 2007.

PATTIYA, A.; SUKKASI, S.; GOODWIN, V. Fast pyrolysis of sugarcane and cassava residues in a free-fall reactor. **Energy**, v. 44, n. 1, p. 1067–1077, 2012.

PIO, D. T. et al. Co-gasification of refused derived fuel and biomass in a pilot-scale bubbling fluidized bed reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 206, n. October 2019, 2020.

PIRIOU, B. et al. Potential direct use of solid biomass in internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 39, n. 1, p. 169–188, 2013.

PRADO, G. F. et al. Burnt sugarcane harvesting: Particulate matter exposure and the effects on lung function, oxidative stress, and urinary 1-hydroxypyrene. **Science of the Total Environment**, v. 437, p. 200–208, 2012.

PRASAD, S. et al. Enhancement of bio-ethanol production potential of wheat straw by reducing furfural and 5-hydroxymethylfurfural (HMF). **Bioresource Technology Reports**, v. 4, n. July, p. 50–56, 2018.

PÜTÜN, A. E. et al. Comparison between the “slow” and “fast” pyrolysis of tobacco residue. **Industrial Crops and Products**, v. 26, n. 3, p. 307–314, 2007.

QUAN, C.; GAO, N.; SONG, Q. Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 121, p. 84–92, 2016.

SANCHIS, E. et al. Gaseous and particulate emission profiles during controlled rice straw burning. **Atmospheric Environment**, v. 98, p. 25–31, 2014.

SARKAR, N. et al. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. **Renewable Energy**, v. 37, n. 1, p. 19–27, 2012.

SETTER, C. et al. Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions. **Fuel**, v. 261, n. September 2019, 2020.

SILLAPAPIROMSUK, S. et al. Determination of PM10 and its ion composition emitted from biomass burning in the chamber for estimation of open burning emissions. **Chemosphere**, v. 93, n. 9, p. 1912–1919, 2013.

SIMONEIT, B. R. T. et al. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. **Atmospheric Environment**, v. 33, n. 173–182, 1999.

SLUITER, A. et al. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. n. April 2008, 2012.

SLUITER, J. B. et al. Evaluation of Brazilian Sugarcane Bagasse Characterization: An Interlaboratory Comparison Study. **Agricultural Materials**, v. 99, n. 3, p. 579–585, 2016.

TARELHO, L. A. C.; NEVES, D. S. F.; MATOS, M. A. A. Forest biomass waste combustion in a pilot-scale bubbling fluidised bed combustor. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 4, p. 1511–1523, 2011.

TEKIN, K.; KARAGÖZ, S.; BEKTA, S. A review of hydrothermal biomass processing. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 673–687, 2014.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on

production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 467–481, 2016.

TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 76, n. 1–2, p. 230–237, 2006.

UDDIN, M. N. et al. An overview of recent developments in biomass pyrolysis technologies. **Energies**, v. 11, n. 11, 2018.

VARMA, A. K.; MONDAL, P. Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 704–717, 2017.

VASCONCELOS, M. H. et al. Techno-economic assessment of bioenergy and biofuel production in integrated sugarcane biorefinery: Identification of technological bottlenecks and economic feasibility of dilute acid pretreatment. **Energy**, v. 199, 2020.

VASSILEV, S. V. et al. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913–933, 2010.

VENKATARAMAN, C.; RAO, G. U. M. Emission factors of carbon monoxide and size-resolved aerosols from biofuel combustion. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 10, p. 2100–2107, 2001.

WANG, S. et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism : A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 33–86, 2017.

WHITBY, K. T.; HUSAR, R. B.; LIU, B. Y. H. The Aerosol Size Distribution of Los Angeles Smog. **Journal of colloid interface science**, v. 39, n. 1, p. 177–203, 1972.

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 1–33, 2011.

YANG, X. et al. Characterization and ecotoxicological investigation of biochar produced via slow pyrolysis: Effect of feedstock composition and pyrolysis conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 365, n. February 2018, p. 178–185, 2019.

YOKELSON, R. J. et al. Erratum: The tropical forest and fire emissions experiment: Laboratory fire measurements and synthesis of campaign data (Atmospheric Chemistry and Physics (2008) 8 (3509-3527)). **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 8, n. 16, p. 4497, 2008.

YUAN, T. et al. Comparison of bio-chars formation derived from fast and slow pyrolysis of walnut shell. **Fuel**, v. 261, n. October 2019, p. 116450, 2020.

ZHANG, C. et al. Evolution of the functionalities and structures of biochar in pyrolysis of poplar in a wide temperature range. **Bioresource Technology**, v. 304, n. February, p. 123002, 2020.

ZHANG, J.; LIU, J.; LIU, R. Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate. **Bioresource Technology**, v. 176, p. 288–291, 2015.

ZHANG, Y. et al. Emission inventory of carbonaceous pollutants from biomass burning in the Pearl River Delta Region, China. **Atmospheric Environment**, v. 76, n. x, p. 189–199, 2013.

Anexo A. Perfil completo de velocidade na chaminé de amostragem variando-se a potência dos sopradores em 30, 40, 50 e 60 Hertz. O duto foi dividido em 5 partes iguais e determinado a distância em relação a parede do duto em cm. Vazão teórica ($Q_{teórica}$) com bases nas velocidades e experimental (Q_{real}).

Velocidade	v₁	v₂	v₃	Média	Q_{teórica}	Q_{real}
30 Hz						
1 - 0 cm	3,83	3,81	4,09	3,91±0,16	0,042	0,043
2 - 2,8 cm	4,57	4,29	4,25	4,37±0,17	0,047	0,048
3 - 5,6 cm	4,46	4,34	4,30	4,37±0,08	0,047	0,048
4 - 8,4 cm	4,33	4,35	4,39	4,36±0,03	0,047	0,047
5 - 12 cm	4,05	4,06	3,79	3,967±0,15	0,042	0,043
40 Hz						
1 - 0 cm	5,51	5,02	4,87	5,13±0,33	0,055	0,056
2 - 2,8 cm	6,07	5,3	5,03	5,47±0,54	0,058	0,060
3 - 5,6 cm	5,58	5,48	5,38	5,48±0,10	0,059	0,060
4 - 8,4 cm	5,52	5,79	5,72	5,68±0,14	0,061	0,062
5 - 12 cm	5,06	5,74	4,88	5,23±0,45	0,056	0,057
50 Hz						
1 - 0 cm	6,35	6,38	6,47	6,40±0,06	0,068	0,070
2 - 2,8 cm	7,2	7,44	6,64	7,09±0,41	0,076	0,077
3 - 5,6 cm	7,22	7,51	7,06	7,26±0,23	0,078	0,079
4 - 8,4 cm	6,81	6,87	6,94	6,87±0,07	0,073	0,075
5 - 12 cm	6,56	6,58	6,67	6,60±0,06	0,071	0,072
60 Hz						
1 - 0 cm	8,08	8,32		8,20±0,17	0,087	0,089
2 - 2,8 cm	8,04	9,21		8,63±0,83	0,092	0,093
3 - 5,6 cm	8,72	8,49		8,61±0,16	0,092	0,093
4 - 8,4 cm	8,36	8,06		8,21±0,21	0,088	0,089
5 - 12 cm	7,35	7,48		7,42±0,09	0,079	0,080

Anexo B. Rendimento de produtos obtidos no processo de pirólise lenta e caracterização do carbonizado

Condições			η (% m/m bs)		
Amostra	Taxa (°C/min)	Temperatura (°C)	Carbonizado	Bio-óleo	Gás*
Bagaço	10	450	26,04 ± 0,49	50,31 ± 0,69	23,65 ± 0,78
Bagaço	20	450	27,57 ± 0,59	47,81 ± 2,59	24,61 ± 3,16
Bagaço	10	550	23,90 ± 0,87	50,85 ± 3,14	25,25 ± 2,33
Bagaço	10	650	21,75 ± 0,79	49,79 ± 3,34	28,46 ± 3,61
Palha	10	450	36,80 ± 0,95	43,02 ± 1,49	20,17 ± 2,22

*Valor obtido por diferença do carbonizado e bio-óleo.

ANEXO C. Resultados mássicos obtidos e fator de emissão de partículas para os ensaios de combustão da mistura palha/bagaço de cana-de-açúcar, em que foram fixados a taxa de alimentação em 570 rpm e o tempo de amostragem em 5 minutos com velocidades de 4,19m/s; 5,40m/s; 6,85m/s e 8,21 m/s (dois ensaios para cada faixa de velocidade) usando o impactador de Cascata de Andersen.

Tabela 18. Concentração, taxa e fator de emissão de MP coletado – Ensaio 1 ($v = 4,19$ m/s; $T_{\text{média}}$ na câmara de gases $164,3$ °C e $T_{\text{média}}$ ambiente $24,7$ °C).

Estágio	Amostra mg	Concentração $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Taxa de emissão mg/h	Fator de emissão $g_{MP}/kg_{\text{biomassa}}$
0	0,33	1760,00	289,35	0,020
1	0,30	1600,00	263,04	0,018
2	0,34	1813,33	298,12	0,020
3	0,59	3146,67	517,32	0,035
4	0,68	3626,67	596,24	0,041
5	1,13	6026,67	990,81	0,068
6	1,78	9493,33	1560,74	0,107
7	2,63	14026,67	2306,04	0,158
Filtro <i>backup</i>	3,65	19466,67	3200,40	0,219

$MP_{2,5} = 49.013,33 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $MP_{10} = 60.960 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $FE_{2,5} = 0,551$; $FE_{10} = 0,686$.

Tabela 19. Concentração, taxa e fator de emissão MP coletado – Ensaio 2 ($v = 4,19$ m/s; $T_{\text{média}}$ na câmara de gases $199,9$ °C e $T_{\text{média}}$ ambiente $25,6$ °C).

Estágio	Amostra mg	Concentração $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Taxa de emissão mg/h	Fator de emissão $g_{MP}/kg_{\text{biomassa}}$
0	0,15	800,00	131,52	0,009
1	0,21	1120,00	184,13	0,013
2	0,25	1333,33	219,21	0,015
3	0,57	3040,00	499,79	0,034
4	0,63	3360,00	552,40	0,038
5	0,74	3946,67	648,85	0,044
6	0,88	4693,33	771,61	0,053
7	1,11	5920,00	973,28	0,067
Filtro <i>backup</i>	2,36	12586,67	2069,31	0,142

$MP_{2,5} = 27.146,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $MP_{10} = 36.800 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $FE_{2,5} = 0,305$; $FE_{10} = 0,414$.

Tabela 20. Concentração, taxa e fator de emissão de MP coletado – Ensaio 3 ($v = 5,40$ m/s; $T_{\text{média}}$ na câmara de gases $172,30$ °C e $T_{\text{média}}$ ambiente $31,7$ °C).

Estágio	Amostra mg	Concentração $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Taxa de emissão mg/h	Fator de emissão $g_{\text{MP}}/\text{kg}_{\text{biomassa}}$
0	0,89	4746,67	1004,15	0,053
1	0,84	4480,00	947,74	0,050
2	1,04	5546,67	1173,39	0,062
3	1,74	9280,00	1963,18	0,104
4	1,81	9653,33	2042,15	0,109
5	1,51	8053,33	1703,68	0,091
6	1,54	8213,33	1737,52	0,092
7	1,55	8266,67	1748,81	0,093
Filtro backup	3,19	17013,33	3599,15	0,191

$\text{MP}_{2,5} = 41.546,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $\text{MP}_{10} = 75.253,33 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $\text{FE}_{2,5} = 0,467$; $\text{FE}_{10} = 0,847$.

Tabela 21. Concentração, taxa e fator de emissão de MP coletado – Ensaio 4 ($v = 5,40$ m/s; $T_{\text{média}}$ na câmara de gases $274,77$ °C e $T_{\text{média}}$ ambiente $31,7$ °C).

Estágio	Amostra mg	Concentração $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Taxa de emissão mg/h	Fator de emissão $g_{\text{MP}}/\text{kg}_{\text{biomassa}}$
0	0,72	3840,00	812,35	0,043
1	0,45	2400,00	507,72	0,027
2	0,54	2880,00	609,26	0,032
3	0,85	4533,33	959,02	0,051
4	1,35	7200,00	1523,15	0,081
5	1,06	5653,33	1195,96	0,064
6	0,96	5120,00	1083,13	0,058
7	1,10	5866,67	1241,09	0,066
Filtro backup	3,62	19306,67	4084,31	0,217

$\text{MP}_{2,5} = 35.946,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $\text{MP}_{10} = 56.800 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $\text{FE}_{2,5} = 0,404$; $\text{FE}_{10} = 0,639$.

Tabela 22. Concentração, taxa e fator de emissão de MP coletado – Ensaio 5 ($v = 6,85$ m/s; $T_{\text{média}}$ na câmara de gases $229,42$ °C e $T_{\text{média}}$ ambiente $27,8$ °C).

Estágio	Amostra mg	Concentração $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Taxa de emissão mg/h	Fator de emissão $g_{\text{MP}}/\text{kg}_{\text{biomassa}}$
0	0,85	4533,33	1224,00	0,051
1	0,92	4906,67	1324,80	0,055
2	1,35	7200,00	1944,00	0,081
3	1,4	7466,67	2016,00	0,084
4	2,02	10773,33	2908,80	0,121
5	1,86	9920,00	2678,40	0,112
6	1,48	7893,33	2131,20	0,089
7	1,45	7733,33	2088,00	0,087
Filtro backup	2,52	13440,00	3628,80	0,151

$\text{MP}_{2,5} = 38.986,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $\text{MP}_{10} = 73.866,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $\text{FE}_{2,5} = 0,439$; $\text{FE}_{10} = 0,831$.

Tabela 23. Concentração, taxa e fator de emissão MP coletado – Ensaio 6 ($v = 6,85$ m/s; $T_{\text{média}}$ na câmara de gases $213,47$ °C e $T_{\text{média}}$ ambiente $27,8$ °C).

Estágio	Amostra mg	Concentração $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Taxa de emissão mg/h	Fator de emissão $g_{\text{MP}}/\text{kg}_{\text{biomassa}}$
0	1,23	6560,00	1771,20	0,074
1	0,83	4426,67	1195,20	0,050
2	1,08	5760,00	1555,20	0,065
3	2,14	11413,33	3081,60	0,128
4	2,17	11573,33	3124,80	0,130
5	1,9	10133,33	2736,00	0,114
6	1,33	7093,33	1915,20	0,080
7	1,25	6666,67	1800,00	0,075
Filtro <i>backup</i>	2,07	11040,00	2980,80	0,124

$\text{MP}_{2,5} = 34.933,33 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $\text{MP}_{10} = 74.666,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $\text{FE}_{2,5} = 0,393$; $\text{FE}_{10} = 0,840$.

Tabela 24. Concentração, taxa e fator de emissão de MP coletado – Ensaio 7 ($v = 8,21$ m/s; $T_{\text{média}}$ na câmara de gases $219,42$ °C e $T_{\text{média}}$ ambiente 27 °C).

Estágio	Amostra mg	Concentração $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Taxa de emissão mg/h	Fator de emissão $g_{\text{MP}}/\text{kg}_{\text{biomassa}}$
0	0,95	5066,67	1630,81	0,057
1	0,72	3840,00	1235,98	0,043
2	0,86	4586,67	1476,31	0,052
3	1,53	8160,00	2626,47	0,092
4	2,03	10826,67	3484,79	0,122
5	1,82	9706,67	3124,29	0,109
6	1,07	5706,67	1836,81	0,064
7	0,76	4053,33	1304,65	0,046
Filtro <i>backup</i>	1,46	7786,67	2506,30	0,088

$\text{MP}_{2,5} = 27253,33 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $\text{MP}_{10} = 59733,33 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $\text{FE}_{2,5} = 0,307$; $\text{FE}_{10} = 0,672$.

Tabela 25. Concentração, taxa e fator de emissão de MP coletado – Ensaio 8 ($v = 8,21$ m/s; $T_{\text{média}}$ na câmara de gases $228,55$ °C e $T_{\text{média}}$ ambiente 27 °C).

Estágio	Amostra mg	Concentração $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Taxa de emissão mg/h	Fator de emissão $g_{\text{MP}}/\text{kg}_{\text{biomassa}}$
0	0,72	3840,00	1235,98	0,043
1	0,51	2720,00	875,49	0,031
2	0,52	2773,33	892,65	0,031
3	0,61	3253,33	1047,15	0,037
4	0,71	3786,67	1218,82	0,043
5	0,83	4426,67	1424,81	0,050
6	0,58	3093,33	995,65	0,035
7	0,71	3786,67	1218,82	0,043
Filtro <i>backup</i>	1,84	9813,33	3158,63	0,110

$\text{MP}_{2,5} = 21120 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $\text{MP}_{10} = 37493,33 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $\text{FE}_{2,5} = 0,238$; $\text{FE}_{10} = 0,422$.