

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**“CONVERSÃO TÉRMICA DE RESÍDUOS
AGROINDUSTRIAIS VISANDO A OBTENÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEL SÓLIDO: CARACTERIZAÇÃO E
MODELAGEM CINÉTICA”**

CAROLINA MONTEIRO SANTOS

BELO HORIZONTE

2019

CAROLINA MONTEIRO SANTOS

**CONVERSÃO TÉRMICA DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS VISANDO A
OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL SÓLIDO: CARACTERIZAÇÃO E
MODELAGEM CINÉTICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito para a obtenção do título de Doutora.

Área de concentração: Engenharia Mecânica

Linha de Pesquisa: Energia e Sustentabilidade

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Adriana Silva França

BELO HORIZONTE

2019

S237c	<p>Santos, Carolina Monteiro. Conversão térmica de resíduos agroindustriais visando a obtenção de biocombustível sólido [recurso eletrônico] : caracterização e modelagem cinética / Carolina Monteiro Santos. - 2019. 1 recurso online (172 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientadora: Adriana Silva França.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Inclui bibliografia.</p> <p>Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Biocombustíveis - Teses. 3. Biomassa - Teses. 4. Análise térmica - Teses. I. França, Adriana Silva. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 621(043)</p>
-------	--



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

Av. Antônio Carlos, 6627 - Campus Universitário
31270-901 - Belo Horizonte - MG
Tel.: +55 31 3409.5145
E-mail: cpgmcc@demec.ufmg.br

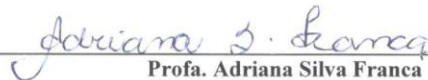
**"CONVERSÃO TÉRMICA DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS
VISANDO A OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL SÓLIDO:
CARACTERIZAÇÃO E MODELAGEM CINÉTICA"**

CAROLINA MONTEIRO SANTOS

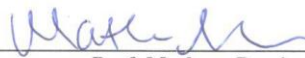
Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "**Doutora em Engenharia Mecânica**", na área de concentração de "**Energia e Sustentabilidade**".

Tese aprovada no dia 17 de outubro de 2019.

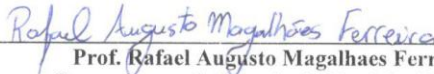
Por:



Prof. Adriana Silva Franca
Orientadora - Departamento de Engenharia Mecânica/ UFMG




Prof. Matheus Pereira Porto
Departamento de Engenharia Mecânica/ UFMG



Prof. Rafael Augusto Magalhaes Ferreira
Departamento de Engenharia Mecânica/ UFMG



Prof. Elém Patricia Alves Rocha
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri/ UFVJM



Prof. Fabio Minoru Yamaji
Universidade Federal de São Carlos/ UFSC

À Livia, José e Pedro.

*Por vocês desisti da ideia de desistir
e continuei....fui até o fim.*

Ontem, hoje, amanhã e sempre.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por mais uma etapa, por iluminar e guiar meu caminho, minha mente e meu coração.

Aos meus pais, José Luís e Maria Cecília, que são a minha vida. Com todo o amor e gratidão desse mundo agradeço o suporte que possibilitou a concretização de mais um sonho vivido juntos. Os amo muito e essa conquista é nossa.

Aos meus irmãos, Amanda e João Paulo, por acreditarem mais em mim do que eu mesma. A mescla perfeita de diferentes personalidades que se unem e se completam.

À memória do Vô Gato e da Vó Luizette, as lembranças e o sorriso de cada momento vivido me confortam e me fazem recordar minhas raízes.

A toda família Santos, que acompanha de perto meus passos desde pequena, me apoiando e incentivando em cada escolha. À melhor avó, aos tios e tias corujas e aos primos mais companheiros.

Aos meus padrinhos Dri e Moisés. Vocês também são responsáveis por quem eu sou hoje. Espero ser para os meus afilhados tudo o que vocês são para mim. Os amo demais.

Ao Prof. Dr. Bruce E. Dale, que viu potencial e acreditou em mim. Apontou-me caminhos e se tornou um dos meus ideais de admiração e exemplo.

À minha orientadora Prof^ª. Dr^ª. Adriana Silva França, agradeço as cobranças, exigências, dinamismo, confiança e por acreditar no meu potencial.

Ao Prof. Dr. Marcelo Cardoso, que viu potencial em mim e me apresentou a uma das maiores e melhores experiências da minha vida. Muito obrigada.

À Prof^ª. Dr^ª. Elém Patrícia Alves Rocha que, além de toda ajuda e orientação, se tornou uma grande amiga. Muito Obrigada.

Ao Prof. Dr. Esa Vakkilainen por ter me dado uma chance. Por abrir as portas do seu laboratório e ter me recebido tão bem. Kiitos.

To Jussi and Ekaterina. I'm so lucky to have you on my way. In so distant and icy lands you were light to me. There aren't enough words in the four different languages that unite us that can express the size of my gratitude for everything. Thanks...Kiitos...Спасибо...Obrigada.

Aos companheiros do Laboratório de Biocombustíveis! Vocês se tornaram a minha segunda família. A minha querida amiga Daniela, por toda a compreensão e apoio que embasou uma grande e sincera amizade. Ao Vitor, por toda a amizade, companheirismo e ajuda! Obrigada! Vocês tornaram tudo mais fácil e divertido.

A todos os colegas do CTM, em especial ao Léo, Meireles e Bruno, que fizeram dos almoços e cafés os mais divertidos. Ao Tomás, por toda ajuda e companheirismo, você é demais cara. Obrigada.

À Laís Maia, companheira de trabalho e irmã na amizade que vai continuar presente em minha vida com certeza. Obrigada por ter sido e ser essa pessoa incrível para mim. Te amo.

Ao William, por ter aberto as portas da sua casa, de sua família e do seu coração para mim. Obrigada pelo carinho, companheirismo e amizade. Não há palavras suficientes para agradecer por tudo. Te Amo.

Ao Alex, por sempre me dar o melhor abraço do mundo no qual todo sentimento ruim simplesmente vai embora. Te amo.

À Verônica. Somos diferentes versões da mesma história e é isso que torna nossa amizade especial, a gente se completa. Por sempre estar comigo, aqui e lá...aqui e lá! Te Amo.

À Mirna. São mais de 20 anos de uma amizade que não se explica. Somos versões opostas que encontraram o meio mais simples de se complementar. Obrigada! Amo você e toda sua família que tenho como minha também!

Aos grandes amigos Renata, Luiz Felliipe, Rafaela, Juliana, Fabíola e Bruna que se fizeram presentes em todos os momentos. Os laços de amizade, cumplicidade e de carinho que construímos ao longo dos anos são mais fortes do que qualquer distância física. Os amo demais.

À família PDSE/CAPES Finlândia, que foi um pedacinho de casa mesmo longe. Ao Cadu, Gabi, Antônio, Fernando, Ully e Raquel. Foi um ano de muitas dificuldades e lutas e, por isso nunca podemos esquecer: nós somos incríveis!! Longe demais de casa e com um frio de doer vocês foram meu jeitinho brasileiro. Obrigada.

Ao Grupo de Pesquisa em Biomassa e Bioenergia da UFSCar Sorocaba, em especial ao Prof. Dr. Fábio Yamaji, Diego, Luciano, Luís Ricardo e Gabriela por todo o suporte nas muitas análises que fiz com vocês. Obrigada.

À UFMG e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica pelo apoio Institucional para a realização do Projeto. A todos os funcionários da unidade por toda a paciência, dedicação e atenção despendida, em especial a Marina.

À Universidade Politécnica de Lappeenranta por todo o apoio Institucional e por ter me recebido tão bem. A todos os funcionários da Universidade finlandesa por toda a paciência e atenção, em especial a Mina e ao Markku.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pela concessão da bolsa.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela concessão da bolsa sanduíche para a Finlândia.

Enfim, a todos aqueles que estiveram comigo nessa incrível jornada o meu sincero agradecimento.

“O segredo, querida Alice, é rodear-se de pessoas que te façam sorrir o coração. É então, e só então, que você estará no país das maravilhas”

Lewis Carroll

Conversão térmica de resíduos agroindustriais visando a obtenção de biocombustível sólido: Caracterização e modelagem cinética

Carolina Monteiro Santos

Resumo

Este trabalho teve como objetivo caracterizar e avaliar o potencial bioenergético de grãos defeituosos de café e sabugo de milho, além de caracterizar e avaliar os produtos das conversões térmicas dessas biomassas obtidos por meio dos processos de pirólise em forno mufla convencional e forno micro-ondas e de carbonizações hidrotérmicas em autoclave e em reator. As análises de caracterização indicaram biomassas e produtos com baixos teores de umidade e cinzas, alta concentração de carbono e voláteis, elevado poder calorífico, além de estabilidade térmica. As análises cinéticas indicaram biomassas com estruturas altamente complexas, com múltiplas reações de decomposição e baixas energias de ativação. Os resultados da modelagem cinética do processo de combustão mostraram que a aplicação dos modelos matemáticos de Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose e Friedman em curvas termogravimétricas realizadas em atmosfera oxidativa não fornecem parâmetros confiáveis. Todas as técnicas de conversão térmica estudadas, de modo geral, cumpriram com o seu propósito, o de valorar as biomassas secas. Considerando o aspecto prático de produção somado a melhor qualidade do produto a ser obtido, indica-se a carbonização hidrotérmica a 215°C, 3 horas, razão 1:30 de biomassa:água como técnica ideal de valorização dos grãos defeituosos de café e do sabugo de milho. Na ausência desse recurso, a temperatura de 400°C do forno mufla ou a produção em forno micro-ondas são as técnicas mais indicadas. Os resultados das análises cinéticas dos produtos das conversões indicaram alta confiabilidade dos parâmetros calculados, entretanto, os valores positivos de entropia indicam que os modelos matemáticos convencionais não são ideais, que há restrições. Apresentando poder calorífico de 19,39 MJ/kg e 16,56 MJ/kg, os grãos defeituosos de café e o sabugo de milho, respectivamente, tiveram essa característica potencializada após os tratamentos térmicos. Dessa forma, os resultados indicam biomassas e produtos de suas conversões térmicas com grande potencial de utilização como biocombustível sólido.

Palavras-chave: Biomassa; Bioenergia; Análise térmica; Modelagem cinética

Thermal conversion of agroindustrial waste in order to obtain solid biofuel: Characterization and kinetic modeling

Carolina Monteiro Santos

Abstract

This work aimed to characterize and evaluate the bioenergy potential of defective coffee beans and corn cobs, as well as characterize and evaluate the products of the thermal conversion of these biomasses obtained through pyrolysis processes using a conventional muffle oven and microwave furnace, and hydrothermal carbonization in autoclave and reactor. Characterization analyzes indicated biomasses and products with low moisture and ash content, high carbon and volatile concentration, high calorific value and thermal stability. Kinetic analyzes indicated biomasses with highly complex structures, with multiple decomposition reactions and low activation energies. The kinetic modeling results of the combustion process showed that the application of Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose and Friedman mathematical models in thermogravimetric curves performed in oxidative atmosphere do not provide reliable results. All the thermal conversion techniques studied, in general, fulfilled with their purpose, to evaluate the dry biomass. Considering the practical aspect of production plus the best quality of the product to be obtained, hydrothermal carbonization is indicated at 215°C, 3 hours, ratio 1:30 of biomass:water as an ideal technique for the valorization of defective coffee beans and corn cob. In the absence of this feature, the temperature of 400°C of the muffle furnace or the production in microwave oven are the most indicated techniques. The results of the kinetic analysis of the conversions products indicated high reliability of the calculated parameters, however, the positive values of entropy indicate that the conventional mathematical models are not ideal, that there are restrictions. With a calorific value of 19.39 MJ/kg and 16.56 MJ/kg, defective coffee beans and corncob, respectively, had this characteristic improved after the heat treatments. Therefore the results indicate biomasses and its thermal conversion products with great potential for use as solid biofuels.

Keywords: Biomass; Bioenergy; Thermal analysis; Kinect modeling

Lista de Ilustrações

Capítulo 2

- Figura 2. 1. Diagrama de Van Krevelen para vários combustíveis sólidos (Adaptado). 53
- Figura 2. 2. Microscopia eletrônica de varredura dos grãos defeituosos de café nos aumentos de 500x (A), 1000x (B), 2000x (C) e 5000x (D) 56
- Figura 2. 3. Microscopia eletrônica de varredura do sabugo de milho nos aumentos de 500 vezes (A), 1000x (B), 2000x (C) e 5000x (D)..... 57
- Figura 2. 4. Espectro de infravermelho por Transformada de Fourier pelo método de DRIFT's dos grãos defeituosos de café (GDC) 58
- Figura 2. 5. Espectro de infravermelho por Transformada de Fourier pelo método de DRIFT's do sabugo de milho (SM) 59
- Figura 2. 6. Curvas TG e DTG dos grãos defeituosos de café (GDC), em taxa de aquecimento de 15°C/min em atmosfera oxidante (A) e inerte (B) até a temperatura de 600°C, sob pressão atmosférica..... 61
- Figura 2. 7. Curvas TG e DTG do sabugo de milho (SM), em taxa de aquecimento de 15°C/min em atmosfera oxidante (A) e inerte (B) até a temperatura de 600°C, sob pressão atmosférica..... 61
- Figura 2. 8. Estabilidade Térmica das diferentes granulometrias estudadas para os grãos defeituosos de café (GDC) em atmosfera oxidativa (A) e inerte (B) 63
- Figura 2. 9. Estabilidade térmica das diferentes granulometrias estudadas para o sabugo de milho (SM) em atmosfera oxidativa (A) e inerte (B) 64
- Figura 2. 10. Curvas de TG (A) em atmosfera oxidante (–) e inerte (---); Curvas DTG (B) em termos em atmosfera oxidante (–) e inerte (---); em seis taxas de aquecimento, até a temperatura de 600°C, sob pressão atmosférica dos grãos de café defeituosos..... 65
- Figura 2. 11. Curvas de TG (A) em atmosfera oxidante (–) e inerte (---); Curvas DTG (B) em termos em atmosfera oxidante (–) e inerte (---); em seis taxas de aquecimento, até a temperatura de 600°C, sob pressão atmosférica do sabugo de milho 65
- Figura 2. 12. Linhas de regressão das temperaturas de ignição (A) e queima (B) dos grãos defeituosos de café e do sabugo de milho obtidas a partir dos diferentes métodos 71

Capítulo 3

- Figura 3. 1. Microscopia eletrônica de varredura das amostras seca (A) e carvões nas temperaturas de 300°C (B), 350°C (C), 400°C (D), 450°C (E) e 500°C (F) no aumento de 500x dos grãos defeituosos de café (GDC) 107
- Figura 3. 2. Microscopia eletrônica de varredura dos grãos defeituosos de café (GDC) produzidos em forno micro-ondas sob o aumento de 500x (A) e 1500x (B), respectivamente 108

Figura 3. 4. Microscopia eletrônica de varredura dos produtos da carbonização hidrotérmica em autoclave dos grãos defeituosos de café (GDC): (A) 1:20, 3 horas; (B) 1:20, 6 horas; (C) 1:30, 3 horas; e (D) 1:30, 6 horas; respectivamente, sob o aumento de 500x.	109
Figura 3. 4. Microscopia eletrônica de varredura dos produtos da carbonização hidrotérmica em autoclave dos grãos defeituosos de café (GDC): (A) 120°C, (B) 180°C, (C) 215°C e (D) 250°C, sendo 1– 1:20, 3hrs; 2 –1:30, 3hrs; 3 – 1:12, 6hrs e 4 – 1:30, 6hrs; sob o aumento de 500x.	110
Figura 3. 5. Microscopia eletrônica de varredura das amostras seca (A) e carvões nas temperaturas de 300°C (B), 350°C (C), 400°C (D), 450°C (E) e 500°C (F) no aumento de 500x do sabugo de milho (SM)	114
Figura 3. 6. Microscopia eletrônica de varredura dos carvões de sabugo de milho (SM) produzidos em forno micro-ondas sob o aumento de 2000 (A) e 2500 (B) vezes, respectivamente	115
Figura 3. 7. Microscopia eletrônica de varredura dos produtos da carbonização hidrotérmica em autoclave do sabugo de milho (SM): (A) 1:20, 3 horas; (B) 1:20, 6 horas; (C) 1:30, 3 horas; e 1:30, 6 horas; respectivamente, sob o aumento de 500x ...	116
Figura 3. 8. Microscopia eletrônica de varredura dos produtos da carbonização hidrotérmica em autoclave do sabugo de milho (SM): (A) 120°C, (B) 180°C, (C) 215°C e (D) 250°C, sendo 1– 1:20, 3hrs; 2 –1:30, 3hrs; 3 – 1:12, 6hrs e 4 – 1:30, 6hrs; sob o aumento de 500x.....	117
Figura 3. 9. Curvas TG e DTG dos produtos das conversões em forno mufla dos grãos defeituosos de café (GDC), em taxa de aquecimento de 15°C.min ⁻¹ em atmosfera oxidante (A-B) e inerte (C-D) até a temperatura de 600 °C, sob pressão atmosférica.	120
Figura 3. 10. Curvas TG e DTG dos produtos das conversões em forno mufla do sabugo de milho (SM), em taxa de aquecimento de 15°C.min ⁻¹ em atmosfera oxidante (A-B) e inerte (C-D) até a temperatura de 600 °C, sob pressão atmosférica.....	122
Figura 3. 11. Curvas TG (-) e DTG (-) do produto da conversão em forno micro-ondas dos grãos defeituosos de café (GDC), em taxa de aquecimento de 15°C.min ⁻¹ em atmosfera oxidante (A) e inerte (B) até a temperatura de 600 °C, sob pressão atmosférica.....	123
Figura 3. 12. Curvas TG e DTG do produto da conversão em forno micro-ondas do sabugo de milho (SM), em taxa de aquecimento de 15°C.min ⁻¹ em atmosfera oxidante (A) e inerte (B) até a temperatura de 600 °C, sob pressão atmosférica.....	123
Figura 3. 13. Curvas TG (-) e DTG (---) dos produtos das conversões em autoclave dos grãos defeituosos de café (GDC), em taxa de aquecimento de 15°C.min ⁻¹ em atmosfera oxidante (A) e inerte (B) até a temperatura de 600 °C, sob pressão atmosférica.....	125
Figura 3. 14. Curvas TG (-) e DTG (---) dos produtos das conversões em autoclave do sabugo de milho (SM), em taxa de aquecimento de 15°C.min ⁻¹ em atmosfera oxidante (A) e inerte (B) até a temperatura de 600 °C, sob pressão atmosférica.....	126

Figura 3. 15. Curvas TG e DTG dos produtos das conversões em reator de conversão hidrotérmica dos grãos defeituosos de café (GDC), em taxa de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera oxidante (A-B) e inerte (C-D) até a temperatura de 600°C , sob pressão atmosférica 127

Figura 3. 16. Curvas TG e DTG dos produtos das conversões em reator de conversão hidrotérmica do sabugo de milho (SM), em taxa de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera oxidante (A-B) e inerte (C-D) até a temperatura de 600°C , sob pressão atmosférica..... 129

Figura 3. 17. Curvas TG e DTG dos produtos das conversões em reator de carbonização hidrotérmica, autoclave, forno mufla e forno micro-ondas dos grãos defeituosos de café (GDC), em taxa de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera oxidante (A-B) e inerte (C-D) até a temperatura de 600°C , sob pressão atmosférica..... 131

Figura 3. 18. Curvas TG e DTG dos produtos das conversões em reator de carbonização hidrotérmica, autoclave, forno mufla e forno micro-ondas do sabugo de milho (SM), em taxa de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera oxidante (A-B) e inerte (C-D) até a temperatura de 600°C , sob pressão atmosférica..... 134

Capítulo 4

Figura 4. 1. Curvas de grau de conversão (α) vs. Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para as diferentes taxas de aquecimento para os grãos defeituosos de café (GDC) (A–atmosfera oxidativa; B–atmosfera inerte) e sabugo de milho (SM) (C–atmosfera oxidativa; D–atmosfera inerte)..... 152

Figura 4. 2. Linhas de regressão dos métodos isoconversionais de Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose e Friedman dos grãos defeituosos de café (GDC) (A–B) e sabugo de milho (SM) (C–D) em atmosferas oxidante (A–C) e inerte (B–D), respectivamente 153

Figura 4. 3. Energia de ativação determinada por meio de três diferentes métodos isoconversionais para a decomposição térmica de grãos defeituosos de café (GDC) (A–B) e sabugo de milho (SM) (C–D), em atmosfera de ar (A–C) e nitrogênio (B–D), respectivamente 155

Figura 4. 4. Valores teóricos de $\ln[(d\alpha/dt)/(f(\alpha))]$ para atmosferas inertes (A) e de ar (B), dos grãos defeituosos de café (GDC) (1) e sabugo de milho (SM) (2). Os códigos correspondem aos números dos modelos da Tabela 4.1..... 160

Figura 4. 5. Comparação entre curvas experimentais (---) e calculadas (–) para grãos de café defeituosos (GDC) (A) e sabugo de milho (SM) (B) a $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para atmosferas ar (vermelho) e inerte (preto)..... 160

Figura 4. 6. Curvas de grau de conversão (α) vs. Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para as diferentes taxas de aquecimento para os produtos das conversões em forno mufla forno (1), forno micro-ondas (2) e das carbonizações hidrotérmicas em autoclave (3) e reator (4) dos grãos defeituosos de café (GDC) (A) e do sabugo de milho (SM) (B) 165

Figura 4. 7. Linhas de regressão dos métodos isoconversionais de Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose e Friedman do produto da conversão em forno mufla a

400°C dos grãos defeituosos de café (GDC) (A) e do sabugo de milho (SM) (B), respectivamente 167

Figura 4. 8. Linhas de regressão dos métodos isoconversionais de Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose e Friendman do produto da conversão em forno micro-ondas dos grãos defeituosos de café (GDC) (A) e do sabugo de milho (SM) (B), respectivamente 168

Figura 4. 9. Linhas de regressão dos métodos isoconversionais de Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose e Friendman do produto da carbonização hidrotérmica em autoclave por 3 horas, 1:20 razão biomassa:água, dos grãos defeituosos de café (GDC) (A) e do sabugo de milho (SM) (B), respectivamente..... 169

Figura 4. 10. Linhas de regressão dos métodos isoconversionais de Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose e Friendman do produto da carbonização hidrotérmica em reator a 215°C, por 3 horas, 1:30 razão biomassa:água, dos grãos defeituosos de café (GDC) (A) e do sabugo de milho (SM) (B), respectivamente..... 170

Figura 4. 11. Energia de ativação determinada por meio de três diferentes métodos isoconversionais para a decomposição térmica dos produtos das conversões em forno mufla (1), forno micro-ondas (2) e das carbonizações hidrotérmicas em autoclave (3) e em reator (4) dos grãos defeituosos de café (GDC) (A) e do sabugo de milho (SM) (B), respectivamente 172

Figura 4. 12. Valores teóricos de $\ln[(d\alpha/dt)/(f(\alpha))]$ para os produtos das conversões em forno mufla (1), forno-micro-ondas (2) e das carbonizações hidrotérmicas em autoclave (3) e em reator (4) dos grãos defeituosos de café (A) e sabugo de milho (B), respectivamente. Os códigos correspondem aos números dos modelos da Tabela 4.1 179

Figura 4. 13. Comparação entre curvas experimentais (---) e calculadas (—) para os produtos das conversões em forno mufla (1), forno-micro-ondas (2) e das carbonizações hidrotérmicas em autoclave (3) e em reator (4) dos grãos defeituosos de café (preto) e sabugo de milho (vermelho), respectivamente 181

Lista de Tabelas

Capítulo 2

Tabela 2. 1. Classificação granulométrica das amostras de grãos defeituosos de café (GDC) e de sabugo de milho	46
Tabela 2. 2. Médias da densidade aparente (kg/m^3) e em base seca (kg/m^3) dos grãos defeituosos de café (GDC) e do sabugo de milho (SM).....	47
Tabela 2. 4. Análise imediata (%) das amostras de grãos defeituosos de café (GDC) e sabugo de milho (SM)	47
Tabela 2. 4. Teor de extrativos, em solvente orgânico e em água quente, dos grãos defeituosos de café (GDC) e sabugo de milho (SM).....	51
Tabela 2. 5. Teores de extrativos de biomassas diversas.....	51
Tabela 2. 6. Porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (por diferença) presentes nas amostras de grãos defeituosos de café e sabugo de milho	52
Tabela 2. 7. Teores de Lignina Solúvel (%LS), Insolúvel (%LI) e Total das amostras de grãos defeituosos de café (GDC) e sabugo de milho (SM)	54
Tabela 2. 8. Temperatura e intensidade dos picos máximos das DTGs nas seis taxas de aquecimento utilizadas dos grãos defeituosos de café (GDC) em atmosfera oxidativa / inerte	66
Tabela 2. 9. Temperatura e intensidade dos picos máximos das DTGs nas seis taxas de aquecimento utilizadas do sabugo de milho (SM) em atmosfera oxidativa / inerte.....	66
Tabela 2. 10. Poder calorífico superior e inferior, em MJ/kg, das amostras de grãos defeituosos de café (GDC) e sabugo de milho (SM).....	67
Tabela 2. 11. Temperaturas de queima e ignição dos grãos defeituosos de café (GDC) e do sabugo de milho (SM) em seis taxas distintas de aquecimento.....	69
Tabela 2. 13. Linhas de regressão e coeficientes de determinação das temperaturas de queima e ignição dos grãos defeituosos de café (GDC) e do sabugo de milho (SM)	71

Capítulo 3

Tabela 3. 1. Parâmetros de reação da carbonização hidrotérmica em autoclave.....	92
Tabela 3. 2. Parâmetros de reação da carbonização hidrotérmica.....	93
Tabela 3. 3. Tempos médios de conversão das técnicas utilizadas	95
Tabela 3. 4. Rendimento gravimétrico, em porcentagem (%), dos produtos das conversões provenientes de grãos defeituosos de café (GDC) e de sabugo de milho (SM) produzidos em forno mufla convencional e em forno micro-ondas (M.O.)	96

Tabela 3. 5. Rendimento gravimétrico, em porcentagem (%), dos produtos das conversões provenientes de grãos defeituosos de café (GDC) e de sabugo de milho (SM) produzidos em autoclave..... 97

Tabela 3. 6. Rendimento gravimétrico, em porcentagem (%), dos produtos das conversões provenientes de grãos defeituosos de café e de sabugo de milho produzidos em reator hidrotérmico 98

Tabela 3. 7. Fator de rendimento gravimétrico das conversões térmicas em mufla, micro-ondas e carbonizações hidrotérmicas em autoclave e reator 99

Tabela 3. 8. Análise imediata (%), poder calorífico (MJ/kg) e rendimento energético dos produtos das conversões dos grãos defeituosos de café (GDC) e do sabugo de milho (SM)..... 100

Tabela 3. 9. Temperaturas de queima e ignição dos produtos das conversões em forno mufla, forno micro-ondas e das carbonizações hidrotérmicas em autoclave e em reator das amostras de grãos defeituosos de café (GDC) e sabugo de milho (SM)..... 136

Capítulo 4

Tabela 4. 1. Alguns modelos matemáticos utilizados na cinética do estado sólido (Vyazovkin et al. (2011) adaptado) 149

Tabela 4. 2. Energia de ativação e parâmetros termodinâmicos dos grãos defeituosos de café (GDC) em atmosferas de ar e nitrogênio 157

Tabela 4. 3. Energia de ativação e parâmetros termodinâmicos do sabugo de milho (SM) em atmosferas de ar e nitrogênio 158

Tabela 4. 4. Energia de ativação e parâmetros termodinâmicos do produto da conversão a 400°C em forno mufla dos grãos defeituosos (GDC) de café e sabugo de milho (SM) 174

Tabela 4. 5. Energia de ativação e parâmetros termodinâmicos do produto da conversão em forno micro-ondas dos grãos defeituosos (GDC) de café e sabugo de milho (SM) 175

Tabela 4. 6. Energia de ativação e parâmetros termodinâmicos do produto da carbonização hidrotérmica em autoclave por 3 horas, 1:20 razão biomassa:água, dos grãos defeituosos (GDC) de café e sabugo de milho (SM) 176

Tabela 4. 7. Energia de ativação e parâmetros termodinâmicos do produto carbonização hidrotérmica em reator a 215°C, por 3 horas, 1:30 razão biomassa:água, dos grãos defeituosos (GDC) de café e sabugo de milho (SM)..... 177

Lista de abreviaturas e siglas

A – Fator Pré-exponencial

$ASTM$ – American Society for Testing and Materials

BC – Biocarvão

C_F – Carbono Fixo

DTG – Termogravimetria Derivada

E_a – Energia de Ativação Aparente

EDS – Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia

FRG – Fator de Rendimento Gravimétrico

$FTIR$ – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

GDC – Grãos Defeituosos de Café

k – constante da taxa de reação

KAS – Kissinger-Ahakira-Sunose

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

mf – Massa Final

Mi – Massa Inicial

ma – Massa Atual

n – ordem de reação

OFW – Ozawa-Flynn-Wall

PCS – Poder Calorífico Superior

RG – Rendimento Gravimétrico

SM – Sabugo de Milho

$TAPPI$ – Technical Association of the Pulp and Paper Industry

TG – Análise Termogravimétrica

T_m – Temperatura do Pico Máximo

α – Grau de conversão

β – Razão de aquecimento

Sumário

Capítulo 1	10
1. Introdução	10
2. Objetivos	14
3. Referências Bibliográficas	15
Capítulo 2	17
1. Revisão de Literatura	17
1.1. <i>Biomassa como recurso energético</i>	17
1.2. <i>Produção de energia X abastecimento alimentar</i>	18
1.3. <i>Biomassas residuais</i>	20
1.4. <i>Qualidade da biomassa para uso bioenergético</i>	22
1.4.1. <i>Composição Química</i>	22
1.4.2. <i>Análise Imediata</i>	27
1.4.2.4. <i>Carbono Fixo</i>	29
1.4.3. <i>Composição Elementar</i>	29
1.4.4. <i>Poder Calorífico</i>	29
2. Objetivos	31
3. Procedimentos experimentais	32
3.1. <i>Preparação das amostras</i>	32
3.2. <i>Classificação granulométrica</i>	32
3.3. <i>Densidade aparente</i>	33
3.4. <i>Análise química imediata</i>	33
3.4.1. <i>Teor de umidade</i>	33
3.4.2. <i>Teor de voláteis</i>	34
3.4.3. <i>Teor de cinzas</i>	35
3.4.4. <i>Teor de carbono fixo</i>	35
3.4.5. <i>Teor de extrativos</i>	35
3.5. <i>Teores lignocelulósicos</i>	37
3.5.1. <i>Teor de Lignina</i>	37
3.5.2. <i>Teor de Holocelulose</i>	40
3.5.3. <i>Teor de α - Celulose</i>	41
3.5.4. <i>Teor de Hemicelulose</i>	42
3.6. <i>Análise Elementar</i>	43
3.7. <i>Análise Térmica</i>	43
3.8. <i>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier</i>	43
3.9. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia</i>	43

3.10.	<i>Poder calorífico superior e inferior</i>	44
3.11.	<i>Temperaturas de ignição e queima (T_{ig} e T_b)</i>	44
4.	Resultados	46
4.1.	<i>Classificação granulométrica</i>	46
4.2.	<i>Densidade aparente</i>	46
4.3.	<i>Análise Imediata</i>	47
4.4.	<i>Análise Elementar</i>	52
4.5.	<i>Teores Lignocelulósicos</i>	53
4.5.1.	<i>Lignina</i>	53
4.5.2.	<i>Holocelulose</i>	55
4.5.3.	<i>Celulose</i>	55
4.5.4.	<i>Hemicelulose</i>	56
4.6.	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia</i>	56
4.7.	<i>Análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier pelo método DRIFT's</i>	58
4.8.	<i>Análise Térmica da biomassa seca</i>	60
4.9.	<i>Poder calorífico superior e inferior</i>	67
4.10.	<i>Temperaturas de ignição e queima</i>	68
5.	Conclusões	73
6.	Referências Bibliográficas	74
Capítulo 3	85
1.	Revisão de Literatura	85
1.1.	<i>Processos de conversão termoquímica</i>	85
1.2.	<i>Pirólise</i>	85
1.3.	<i>Pirólise: convencional x micro-ondas</i>	89
1.4.	<i>Carbonização hidrotérmica</i>	90
2.	Objetivos	91
3.	Procedimentos experimentais	92
3.1.	<i>Pirólise em forno mufla convencional</i>	92
3.2.	<i>Pirólise em forno micro-ondas</i>	92
3.3.	<i>Conversão hidrotérmica em autoclave</i>	92
3.4.	<i>Conversão hidrotérmica em reator</i>	93
3.5.	<i>Rendimento gravimétrico e fator de rendimento gravimétrico</i>	93
3.6.	<i>Rendimento energético</i>	94
4.	Resultados	95
4.1.	<i>Tempo de produção</i>	95
4.2.	<i>Rendimento gravimétrico</i>	96

4.3.	<i>Fator de rendimento gravimétrico</i>	98
4.4.	<i>Análise Imediata</i>	99
4.5.	<i>Poder calorífico</i>	104
4.6.	<i>Rendimento energético</i>	106
4.7.	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de raios-x por dispersão de energia</i>	106
4.8.	<i>Análise Térmica</i>	120
4.9.	<i>Temperaturas de ignição e queima</i>	135
5.	Conclusões	138
6.	Referências Bibliográficas	140
Capítulo 4		145
1.	Introdução	145
2.	Objetivos	147
3.	Procedimentos experimentais	148
3.1.	<i>Análise cinética</i>	148
3.1.1.	<i>Ozawa-Flynn-Wall</i>	149
3.1.2.	<i>Kissinger-Akahira-Sunose</i>	150
3.1.3.	<i>Friedman</i>	150
3.2.	<i>Parâmetros termodinâmicos</i>	151
4.	Resultados	152
4.1.	<i>Análise cinética da biomassa seca</i>	152
4.2.	<i>Parâmetros termodinâmicos da biomassa seca</i>	162
4.3.	<i>Análise cinética dos produtos das conversões térmicas</i>	164
4.4.	<i>Parâmetros termodinâmicos dos produtos das conversões térmicas</i>	182
5.	Conclusões	184
6.	Referências Bibliográficas	140
Capítulo 5		188
1.	Conclusões finais	188
2.	Trabalhos futuros	190

Capítulo 1

Considerações Iniciais

Neste capítulo é apresentada uma breve introdução ao trabalho desenvolvido e os objetivos do projeto

1. Introdução

Cerca de 80% do abastecimento energético mundial é proveniente dos combustíveis fósseis, sendo o carvão mineral o mais utilizado. Esse recurso, porém, é um dos mais poluentes, não é renovável e as reservas podem extinguir-se no futuro (ABAS; KALAIR; KHAN, 2015; FRANCO; DIAZ, 2009; MOHR; WANG; ELLEM; WARD *et al.*, 2015). As energias renováveis vêm adquirindo maior visibilidade e emprego nos últimos anos devido à grande variabilidade de biocombustíveis disponíveis, seu alto desempenho e baixas emissões poluentes. Nesse aspecto, a biomassa enquadra-se como potencial fonte de energia renovável (GUO; SONG; BUHAIN, 2015; TABAKAEV; SHANENKOV; KAZAKOV; ZAVORIN). Sua principal aplicação é em caldeiras, podendo ser utilizada de forma direta ou conjunta com carvão mineral (JAYARAMAN; KOK; GOKALP, 2017).

As restrições de uso de biomassas como recurso energético é devido às particularidades de suas propriedades como alto teor de umidade, fragilidade, friabilidade e baixo poder calorífico (TABAKAEV; SHANENKOV; KAZAKOV; ZAVORIN). Além disso, a quantidade e a qualidade da energia contida nesses materiais são dependentes também das condições reacionais durante o seu processamento térmico. Dessa forma, o estudo para o aperfeiçoamento de tecnologias visando o aumento da eficiência dos processos de conversão tem atraído cada vez mais atenção (DAMARTZIS; VAMVUKA; SFAKIOTAKIS; ZABANIOTOU, 2011; JAYARAMAN; KOK; GOKALP, 2017).

Dentre as diferentes tecnologias estudadas para a conversão de biomassa lignocelulósica o tratamento termoquímico é considerado a rota mais promissora (ZHANG; XIAO; WANG; HE *et al.*, 2011). Porém, utilizar biomassa como recurso energético ainda é um grande desafio devido às dificuldades de modelagem das reações de sua decomposição, pelo número de reações e pelas interações entre essas reações,

além de questões técnicas como transporte da matéria-prima e de baixa densidade energética (BRIDGWATER, 2012; WU; BUDARIN; WANG; SHARIFI *et al.*, 2015).

O processo de conversão da biomassa em produtos de maior valor agregado é endotérmico, para tanto, calor deve ser fornecido para que as reações ocorram, sendo o aquecimento convencional, realizado em forno mufla, e o em micro-ondas, as de maiores destaque, com um grande interesse em entender as suas principais diferenças (BUDARIN; CLARK; LANIGAN; SHUTTLEWORTH *et al.*, 2009; WU; BUDARIN; GRONNOW; DE BRUYN *et al.*, 2014; WU; BUDARIN; WANG; SHARIFI *et al.*, 2015). Domínguez; Menéndez; Fernández; Pis *et al.* (2007) em um estudo sobre pirólise de cascas de café demonstraram que a pirólise em forno micro-ondas produziu mais gases e menos óleo comparados à pirólise convencional. (WANG; CHEN; DING; YANG *et al.*, 2009) obtiveram resultados semelhantes, realizando a mesma comparação, Para Serragem De Pinheiro. Entretanto, Wu; Budarin; Gronnow; de Bruyn *et al.*, (2014) utilizando madeira como biomassa de análise, encontraram maiores taxas de produção de óleo para a conversão em micro-ondas e, inferiram isso devido ao aquecimento mais rápido por esta técnica. As diferenças encontradas na literatura relacionadas ao rendimento de gás e óleo comparando as técnicas são principalmente devido aos diferentes parâmetros, técnicas e equipamentos utilizados.

Wu *et al.* (2015) compararam carvões de pneu derivados de micro-ondas e da pirólise convencional para a produção de gás de síntese e hidrogênio por meio do processo de gaseificação. (MAŠEK; BUDARIN; GRONNOW; CROMBIE *et al.*, 2013) demonstraram que biocarvões produzidos em forno micro-ondas possuem maior conteúdo de celulose e maior estabilidade térmica do que biocarvões produzidos em forno mufla convencional. Alguns estudos mostraram que os biocarvões de micro-ondas são mais porosos dos que os produzidos em aquecimento convencional (MIURA; KAGA; SAKURAI; KAKUCHI *et al.*, 2004; SALEMA; ANI, 2012; XIN-HUI; SRINIVASAKANNAN; JIN-HUI; LI-BO *et al.*, 2011).

Além dos procedimentos tradicionais, a tendência atual é o desenvolvimento de tecnologias e metodologias alternativas. A carbonização hidrotérmica tem se mostrado uma alternativa promissora para a conversão de biomassa em um material com maior densidade energética. Essa técnica consiste em uma mistura de água e biomassa, com a presença ou não de aditivos, a qual é mantida em um sistema fechado a temperaturas entre 180 a 250 °C, 4 MPa, durante certo período de tempo (BACH; SKREIBERG, 2016; KAMBO; DUTTA, 2015). O aquecimento dessa mistura em um vaso fechado

gera pressão, correspondente à pressão de saturação do vapor da água em uma determinada temperatura de reação. São três os produtos finais desse processamento: Sólido, material rico em carbono comumente caracterizado como Hidrochar; Líquidos, correspondente a solução aquosa contendo os compostos solúveis e, Produtos Gasosos de baixo peso molecular (HOEKMAN; BROCH; ROBBINS; ZIELINSKA *et al.*, 2013; KAMBO; DUTTA, 2014; YAN; HASTINGS; ACHARJEE; CORONELLA *et al.*, 2010), sendo a distribuição dependente dos parâmetros reacionais.

Os trabalhos encontrados na literatura para o assunto têm como principal foco a descrição do produto final e seu rendimento. Não há a preocupação da caracterização do processo, por exemplo, por meio de modelagem cinética e a determinação dos parâmetros termodinâmicos envolvidos, que fundamentam toda a técnica. Este trabalho, além de proporcionar toda a caracterização da biomassa e dos produtos obtidos, tem como objetivo a determinação e a caracterização dos processos de degradação e queima das biomassas escolhidas, grãos defeituosos de café e sabugo de milho.

Líder no ranking mundial de produção e exportação de café o Brasil teve safra recorde do grão em 2018, com a produção de 61,7 milhões de sacas, um crescimento de 37% em relação ao ano de 2017. Esta é a maior colheita registrada na série histórica do grão, superando em cerca de 10 milhões de sacas o melhor desempenho registrado em 2016. O dado consta no 4º Levantamento da Safra 2018, divulgado pela Companhia Nacional de Abastecimento (Conab). O estado de Minas Gerais registrou uma colheita de 32,97 milhões de sacas de arábica e 390,3 mil sacas de conilon. No estado, que possui a maior produção do país, destaca-se a região do cerrado mineiro que apresentou uma produção 95% superior ao ano de 2017, devido ao aumento de área e produtividade, bem como o norte de Minas, que mesmo com queda na área de plantio, a colheita foi 22,7% superior à de 2017 (CONAB, 2018).

Sendo uma bebida muito apreciada e consumida mundialmente garantir sua qualidade é essencial. Os grãos defeituosos, que possuem coloração ou formato fora do padrão de qualidade ou apresentam algum tipo de defeito em sua estrutura física, representam cerca de 15 a 20% da produção, e conferem sabor desagradável à bebida (CRAIG; FRANCA; OLIVEIRA, 2011). Esses grãos são destinados para o consumo interno, sendo, portanto, disponibilizados no mercado um produto de baixa qualidade. Dessa forma, há o interesse em diversificar seu uso.

Terceiro produtor mundial de milho, o Brasil produziu cerca de 82 milhões de toneladas do produto na safra de 2017/2018 e, as projeções apontam que até 2024

haverá um aumento de mais de 30% em hectares plantados desse grão, elevando a produtividade para mais de 100 milhões de toneladas (CONAB, 2018). Com isso, há a geração de um volume exorbitante de resíduos provenientes do seu processamento, os quais podem ser utilizados em projetos de bioenergia, conferindo-lhe destinação final adequada além de aumentar a oferta energética para o país.

Para cada 100 kg de espigas processadas têm-se aproximadamente 20 kg de sabugo (CONAB, 2016), dessa forma, encontrar uma solução viável para sua destinação final vai além dos critérios ambientais. Cerca de 20% do produto não possui viabilidade aparente, o qual pode ser utilizado para outro fim, agregando valor ao processo como um todo.

A utilização de resíduos lignocelulósicos como recurso energético tem atraído cada vez mais a atenção de pesquisadores, adquirindo visibilidade mundial, pois representam uma alternativa aos combustíveis sólidos tradicionais. Muitos são os esforços voltados para sua caracterização de forma geral e ampla, porém, há carência de trabalhos preocupados na comparação do efeito e da ação da utilização de técnicas de tratamento térmico, analisando e comparando a eficiência dos processos e do produto final.

2. Objetivos

2.1. *Objetivo geral*

O presente trabalho teve como objetivo a caracterização e a avaliação do potencial bioenergético de grãos defeituosos de café e sabugo de milho, além de produzir, caracterizar e avaliar os produtos das conversões térmicas obtidos a partir dessas biomassas por meio dos processos de pirólise em forno mufla convencional e forno micro-ondas e carbonizações hidrotérmicas em autoclave e reator com o intuito de propor a rota mais eficiente para a obtenção de um combustível sólido de maior qualidade e eficiência energética, além de gerar dados para o aprimoramento de tecnologias que possibilitem a ampla utilização dessas biomassas como recurso energético.

2.2. *Objetivos específicos*

- Caracterizar as biomassas físico-quimicamente;
- Tratamento térmico da biomassa por meio de pirólise em forno mufla convencional e forno micro-ondas e carbonizações hidrotérmicas em reator e em autoclave;
- Caracterizar morfológicamente as biomassas e os produtos das conversões;
- Determinar o poder calorífico das biomassas e dos produtos das conversões;
- Realizar a modelagem cinética dos processos de degradação e oxidação das biomassas por meio da aplicação dos modelos matemáticos de Ozawa-Flynn-Wall, Friedman e Kissinger-Akahira-Sunose em curvas termogravimétricas. Assim como a modelagem de decomposição dos produtos das conversões térmicas;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos da biomassa seca e dos produtos das conversões;
- Caracterizar a estabilidade térmica das biomassas e dos produtos por meio da análise térmica.

3. Referências Bibliográficas

ABAS, N.; KALAIR, A.; KHAN, N. Review of fossil fuels and future energy technologies. **Futures**, 69, p. 31-49, 5// 2015.

BACH, Q.-V.; SKREIBERG, Ø. Upgrading biomass fuels via wet torrefaction: A review and comparison with dry torrefaction. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 54, p. 665-677, 2016.

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

BUDARIN, V. L.; CLARK, J. H.; LANIGAN, B. A.; SHUTTLEWORTH, P. *et al.* The preparation of high-grade bio-oils through the controlled, low temperature microwave activation of wheat straw. **Bioresource Technology**, 100, n. 23, p. 6064-6068, 12// 2009.

CONAB. Acompanhamento da safra brasileira de grãos 2017/2018. Brasília: Companhia Nacional de Abastecimento 2018.

CRAIG, A. P.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Discrimination between Immature and Mature Green Coffees by Attenuated Total Reflectance and Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Journal of Food Science**, 76, n. 8, p. C1162-C1168, 2011.

DAMARTZIS, T.; VAMVUKA, D.; SFAKIOTAKIS, S.; ZABANIOTOU, A. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). **Bioresource Technology**, 102, n. 10, p. 6230-6238, 5// 2011.

DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J. A.; FERNÁNDEZ, Y.; PIS, J. J. *et al.* Conventional and microwave induced pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich fuel gas. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 79, n. 1-2 SPEC. ISS., p. 128-135, 2007. Article.

FRANCO, A.; DIAZ, A. R. The future challenges for “clean coal technologies”: Joining efficiency increase and pollutant emission control. **Energy**, 34, n. 3, p. 348-354, 3// 2009.

GUO, M.; SONG, W.; BUHAIN, J. Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 42, p. 712-725, 2// 2015.

HOEKMAN, S.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; ZIELINSKA, B. *et al.* Hydrothermal carbonization (HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 3, n. 2, p. 113-126, 2013.

JAYARAMAN, K.; KOK, M. V.; GOKALP, I. Thermogravimetric and mass spectrometric (TG-MS) analysis and kinetics of coal-biomass blends. **Renewable Energy**, 101, p. 293-300, 2// 2017.

KAMBO, H. S.; DUTTA, A. Strength, storage, and combustion characteristics of densified lignocellulosic biomass produced via torrefaction and hydrothermal carbonization. **Applied Energy**, 135, p. 182-191, 2014.

KAMBO, H. S.; DUTTA, A. Comparative evaluation of torrefaction and hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for the production of solid biofuel. **Energy Conversion and Management**, 105, p. 746-755, 2015.

MAŠEK, O.; BUDARIN, V.; GRONNOW, M.; CROMBIE, K. *et al.* Microwave and slow pyrolysis biochar - Comparison of physical and functional properties. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 100, p. 41-48, 2013. Article.

MIURA, M.; KAGA, H.; SAKURAI, A.; KAKUCHI, T. *et al.* Rapid pyrolysis of wood block by microwave heating. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 71, n. 1, p. 187-199, 2004. Article.

MOHR, S. H.; WANG, J.; ELLEM, G.; WARD, J. *et al.* Projection of world fossil fuels by country. **Fuel**, 141, p. 120-135, 2/1/ 2015.

SALEMA, A. A.; ANI, F. N. Microwave-assisted pyrolysis of oil palm shell biomass using an overhead stirrer. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 96, p. 162-172, 2012. Article.

TABAKAEV, R.; SHANENKOV, I.; KAZAKOV, A.; ZAVORIN, A. Thermal processing of biomass into high-calorific solid composite fuel. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**.

WANG, X. H.; CHEN, H. P.; DING, X. J.; YANG, H. P. *et al.* Properties of gas and char from microwave pyrolysis of pine sawdust. **BioResources**, 4, n. 3, p. 946-959, 2009. Article.

WU, C.; BUDARIN, V. L.; GRONNOW, M. J.; DE BRUYN, M. *et al.* Conventional and microwave-assisted pyrolysis of biomass under different heating rates. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 107, p. 276-283, 2014. Article.

WU, C.; BUDARIN, V. L.; WANG, M.; SHARIFI, V. *et al.* CO₂ gasification of biochar derived from conventional and microwave pyrolysis. **Applied Energy**, 157, p. 533-539, 11/1/ 2015.

XIN-HUI, D.; SRINIVASAKANNAN, C.; JIN-HUI, P.; LI-BO, Z. *et al.* Comparison of activated carbon prepared from Jatropha hull by conventional heating and microwave heating. **Biomass and Bioenergy**, 35, n. 9, p. 3920-3926, 2011. Article.

YAN, W.; HASTINGS, J. T.; ACHARJEE, T. C.; CORONELLA, C. J. *et al.* Mass and energy balances of wet torrefaction of lignocellulosic biomass. 24: 4738-4742 p. 2010.

ZHANG, H.; XIAO, R.; WANG, D.; HE, G. *et al.* Biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor under N₂, CO₂, CO, CH₄ and H₂ atmospheres. **Bioresource Technology**, 102, n. 5, p. 4258-4264, 3// 2011.

Capítulo 2

Biomassa, um estudo geral

Neste capítulo são apresentadas as biomassas estudadas, suas características e perspectivas

1. Revisão de Literatura

1.1. Biomassa como recurso energético

As principais preocupações na atualidade relacionadas ao abastecimento energético estão relacionadas ao uso excessivo e a dependência dos combustíveis fósseis, a emissão de CO₂ e de poluentes na atmosfera e, o consequente aumento do aquecimento global. Tais preocupações abrangem diversas áreas do conhecimento, estabelecendo a necessidade do desenvolvimento científico e tecnológico integrado, com intuito de diversificar as fontes de energia, diminuindo o consumo dos combustíveis não renováveis e as pressões ambientais (GUO; SONG; BUHAIN, 2015; ZHU; LI; YAO; CHEN, 2011).

De acordo com o relatório da Agência Internacional de Energia (EIA, 2016), em 2010 éramos sete bilhões de habitantes na Terra, com um consumo energético de cerca de 500 hexajoules, em 2040, seremos nove bilhões de habitantes, com uma demanda energética de 810 hexajoules, um aumento de 56% em 30 anos. Esse aumento faz com que a diversificação da matriz energética mundial seja essencial.

Biomassas residuais provenientes das atividades agroindustriais são renováveis, suas emissões são menos prejudiciais e, além disso, também possuem custos relativamente baixos, conferindo potencial perspectiva à complementação da matriz energética, principalmente para países agrícolas (GUO; SONG; BUHAIN, 2015; ZHU; LI; YAO; CHEN, 2011).

Biomassa se define como qualquer fonte de carbono fixo que, ao ser queimada, decomposta ou reciclada, é capaz de gerar, direta ou indiretamente, alguma forma de energia. Assim, o termo geralmente descreve material de origem vegetal como lenha, resíduos de madeira, colheitas agrícolas e os respectivos resíduos (BRIDGWATER; TOFT; BRAMMER, 2002; GUO; SONG; BUHAIN, 2015).

De 2007 a 2013, houve crescimentos anuais de cerca 2,4% de utilização de biomassa no consumo primário de energia a nível mundial, sendo hoje o consumo em

torno de 10%, com finalidade básica o aquecimento, tanto doméstico quanto industrial, e a produção de energia elétrica (REN21, 2015). Em alguns países em desenvolvimento essa porcentagem pode aumentar para 34%, chegando a 60% em alguns países africanos (IPCC, 2011). Porém, essa capacidade poderia ser aumentada. Avalia-se que seria possível atender 10% do consumo elétrico mundial apenas com a recuperação de 1/3 da biomassa disponível de origem agrícola (BRASIL, 2004).

Outras características de suma importância da utilização de biomassa para fins energéticos relacionam-se ao seu aspecto socioeconômico e ambiental; apresenta grande capacidade de geração de empregos no meio rural e balanço próximo à zero entre o lançamento e a captura de dióxido de carbono na atmosfera, podendo ser utilizado como crédito de carbono no mercado internacional quando não houver fins energéticos (REN21, 2015).

Nesse aspecto, o Brasil se encontra em uma posição privilegiada, sendo o 4º país com maior potencial de geração de energia a partir de biomassa (REN21, 2015). O país apresenta: disponibilidade territorial para agricultura com impacto ambiental aceitável; possibilidade de variados cultivos e intensa radiação solar ao longo de todo o ano; diversidade climática; superabundância de biodiversidade; e desenvolvimento técnico-científico específico da zona tropical, associado a uma agroindústria sólida e produtiva, sendo extremamente competitivo no setor. A matriz energética do país na atualidade é cerca de 45% renovável e 54% não renovável, sendo sua matriz elétrica 83,3% renovável, sendo que em 2018 apenas 9% dessa energia foi proveniente de termoelétricas.

Segundo o Plano Decenal da EPE (Empresa de Pesquisa Energética), a participação da geração de energia proveniente de biomassa irá crescer cerca de 5% nos próximos 5 anos (EPE, 2015). Um ramo promissor para o investimento de tecnologia, inovação e pesquisa, com a necessidade do desenvolvimento de modelos de gerenciamento que assegurem a sustentabilidade técnica, econômica, social e ambiental.

1.2. Produção de energia X abastecimento alimentar

Uma das grandes preocupações sobre a utilização de biomassa como recurso energético é com relação à ocupação de terras aráveis e produtivas para culturas energéticas ao invés de culturas alimentícias, diminuindo assim a oferta de alimentos, ameaçando o abastecimento alimentar. Nesse aspecto, uma alternativa para se obter biocombustíveis, sem competir com a indústria alimentícia, é a utilização de biomassa

não consumível (BACOVSKY; DALLOS; WÖRGETTER, 2010; PANDEY, 2009) como, por exemplo, espécies de plantas ou partes delas (*Miscanthus*, *Panicum virgatum*, etc.), resíduos florestais e de poda urbana (serragem, galhos, arbustos, etc.), resíduos de produção agrícola (cascas, talos, etc.), etc. (IOELOVICH, 2015).

Segundo Ioelovich (2015), pelo menos 10 bilhões de toneladas de biomassa não comestível são acumuladas anualmente no mundo. Atualmente, cerca de três bilhões de toneladas de biomassa vegetal são queimadas para obter calor. Assim, os atuais recursos mundiais de biomassa não comestível disponíveis para biocombustíveis e bioprodutos podem ser estimados entre 3 a 4 bilhões de toneladas por ano, montante extremamente significativo a ser explorado.

Nesse aspecto, o Brasil, que possui sua economia fundamentada no agronegócio, possui substancial geração de resíduos resultantes do processo produtivo, aparentemente sem aplicação viável, os quais podem acarretar nas mais variadas adversidades ambientais devido à disposição inadequada (GIUSTI, 2009; MARSHALL; FARAHBAKHS, 2013). Isso confere ao país um grande potencial para tornar-se líder mundial na produção e utilização de biocombustíveis sem causar prejuízos à segurança alimentar. Tal fato levou diversas empresas brasileiras a avaliarem a viabilidade econômica de aproveitamento inteligente e racional dos resíduos de seu processo produtivo como precursores energéticos, até então descartados.

Os resíduos de cana-de-açúcar e os plantios de *Eucalyptus* spp. constituem as duas principais fontes de biomassa para energia no Brasil, porém, como supracitado, o país possui uma gama muito diversificada de resíduos lignocelulósicos disponíveis com grande potencial de uso bioenergético, potencial esse que vem sendo aos poucos explorado (GIUSTI, 2009; GUERRERO; MAAS; HOGGLAND, 2013).

Uma das principais vantagens da utilização da biomassa é o aproveitamento direto na combustão em fornos, caldeiras, entre outros. Este procedimento caracteriza-se por uma reação exotérmica muito rápida entre o combustível e o oxidante, acompanhada por liberação de calor, porém, apresenta baixa eficiência além de ser altamente poluidor (ANEEL, 2008; CARVALHO; MCQUAY, 2007).

Assim, o estudo para o aperfeiçoamento de tecnologias, visando o aumento da eficiência dos processos de conversão da biomassa em subprodutos de maior valor agregado é de suma importância (ANEEL, 2008; DAMARTZIS; VAMVUKA; SFAKIOTAKIS; ZABANIOTOU, 2011).

1.3. Biomassas residuais

Um bom material precursor para a produção de carvão é aquele que possui um elevado teor de carbono (acima de 80%) em sua composição. Em virtude disso, comumente são utilizados resíduos de culturas agrícolas e de seu beneficiamento como as palhas, cascas de frutos, cereais, os bagaços, os resíduos das podas de pomares e vinhas, rejeitos madeireiros, entre outros, como matéria-prima por serem ricos em carbono e lignocelulose (HAYASHI; KAZEHAHA; MUROYAMA; WATKINSON, 2000).

Diferentes tipos de biomassas já foram estudadas e tiveram seu potencial energético comprovado. Santos *et al.* (2015) demonstraram a viabilidade de utilização de cascas de laranja, tanto in natura quanto carbonizada, como biocombustível sólido. A biomassa seca apresentou nível moderado de carbono (44–62%), alto nível de oxigênio (30–47%), baixos níveis de hidrogênio (3–6%), nitrogênio (1–2,6%), enxofre (0,4–0,8%) e teor de cinzas com máximo de 7,8%. Com poder calorífico de 19,3 MJ/kg e energia de ativação de 229,48 kJ/mol, esse resíduo demonstrou grande potencial de utilização como biocombustível sólido como alternativa para o simples descarte. O bagaço de cana-de-açúcar também tem sido um resíduo bastante explorado, havendo uma grande preocupação em caracterizar esse material em diversos aspectos (TSAI; LEE; CHANG, 2006). Zandersons *et al.* (1999) em experimentos em escala laboratorial, demonstraram que a pirólise do bagaço possuem rendimento entre 23–28% de carvão, sendo esse carvão apropriado para a produção de briquetes ou pellets para usos domésticos e industriais. Conhecido o potencial energético de briquetes de bagaço de cana-de-açúcar, há estudos que se preocupam em potencializar o seu desempenho, por meio de blendas com argila (ONCHIEKU, 2014) e petróleo (GARCÍA-PÈREZ; CHAALA; YANG; ROY, 2001). Cascas de coco (SAID; JOHN; MHILU; C. *et al.*, 2015) e de amendoim (GUREVICH MESSINA; BONELLI; CUKIERMAN, 2015), resíduos de mandioca (WEI; ZHU; XIE; LESTANDER *et al.*, 2015), serragem de pinus (CHEN; HU; ZHU; GUO *et al.*, 2015), entre outros (CHEN; HU; ZHU; GUO *et al.*, 2015; PATEL; GAMI; BHIMANI, 2011), também já foram estudados e caracterizados energeticamente. Outro recurso natural, não alimentício, e de grande abundância no país que tem se destacado como possível fonte energética é o capim elefante. Com poder calorífico de cerca de 17,58 MJ/kg e uma produtividade de 19,76–29.05 toneladas por hectare, essa biomassa têm se mostrado atrativa, tanto para a produção de biocombustível líquido de segunda geração (JONKER; VAN DER HILST;

JUNGINGER; CAVALETT *et al.*, 2015) quanto para a utilização conjunta em fornos para a produção de energia elétrica (OLIVEIRA; ASSIS; LEAL; ILÍDIO, 2015).

Resíduos do processamento do café também se mostraram promissores como recurso energético. Da borra é possível se obter quatro tipos principais de produtos: biodiesel, bioetanol, bio-óleo e carvão vegetal (KONDAMUDI; MOHAPATRA; MISRA, 2008). O biodiesel é produzido por meio de métodos de transesterificação do óleo contido no resíduo, havendo um rendimento de cerca de 15% (MUSSATTO; MACHADO; MARTINS; TEIXEIRA, 2011). O remanescente desse procedimento é utilizado para a obtenção de bioetanol e bio-óleo por meio de processos como a fermentação e a pirólise rápida, respectivamente. O produto, livre de lipídeos e açúcares, é utilizado para a produção de combustível sólido na forma de pellets, os quais apresentam poder calorífico na faixa de 240 kJ/kg e 0% de umidade (SILVA; NEBRA; MACHADO SILVA; SANCHEZ, 1998).

Zuorro e Lavecchia (2012) demonstraram que mesmo após a extração dos compostos fenólicos da borra de café, ela ainda possui potencial de utilização como matéria-prima para a produção de pellets. Kelkar; Saffron; Chai; Bovee *et al.*, (2015) utilizaram a borra para a produção de bio-óleo, tendo obtido um material de boa qualidade, sendo um recurso muito valioso para o setor bioenergético uma vez que a borra de café é um material disponível e abundante. Cascas remanescentes do processo de beneficiamento do café também foram estudadas com o propósito energético e se mostraram muito promissoras. Esse resíduo apesar de possuir baixo teor de carbono fixo (17–20%) apresenta baixo teor de cinzas (1–4%), de nitrogênio (0,6–1,6%) e de enxofre (0,1%) e é um recurso abundante e amplamente disponível (SAENGER; HARTGE; WERTHER; OGADA *et al.*, 2001). Kumar *et al.* (2002) demonstraram que o ponto de fusão das cinzas de casca de café é acima de 1000 °C, favorecendo para que não ocorra a fusão das cinzas em processos de combustão. Wilson *et al.* (2010) verificaram a viabilidade de produção energética por gaseificação a partir desse resíduo. Blendas com esse material, com outras biomassas e com carvão comercial, também foram testadas e apresentaram resultados satisfatórios e promissores.

Os resíduos do beneficiamento do milho, devido ao exorbitante volume, também são muito estudados. O sabugo do milho possui média de 8% de umidade, 80% de voláteis, 2% de cinzas, 15% de carbono fixo e um poder calorífico estimado em 18,8 MJ/kg (DEMIRBAŞ, 2003; KALIYAN; MOREY, 2010; KANDA; MAKINO, 2014; MUAZU; STEGEMANN, 2015), caracterizando um material com grande potencial para

ser utilizado como biocombustível sólido. Liu *et al.*, (2015) demonstraram que no processo de combustão dessa biomassa o material apresentou menor temperatura de ignição e menor liberação de voláteis, obtendo um desempenho global do processo de combustão mais eficiente do que o apresentado pelo carvão betuminoso. Um estudo de blendas de sabugo de milho com lignito demonstrou que na gaseificação esses materiais são sinérgicos, resultando em um produto de maior poder energético.

Nesse aspecto, o Brasil situa-se em posição privilegiada. O país apresenta grande potencial de expansão de produção e uso de biomassa em decorrência da grande disponibilidade desses recursos provenientes da atividade agroindustrial.

1.4. Qualidade da biomassa para uso bioenergético

A utilização de biomassas para a produção energética é dependente, apesar de não ser um fator restritivo, de algumas das suas características intrínsecas. A análise do conjunto de resultados fornecidos pela caracterização profunda da matéria-prima permite avaliá-la previamente e compreender seu comportamento durante o processamento térmico. Para esse fim, estudos são voltados à caracterização das matérias-primas com o intuito de aprimorar tecnologias a fim de potencializar as qualidades desejadas para a produção de carvão para os altos-fornos (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006a).

1.4.1. Composição Química

A composição química de um material lignocelulósico costuma influenciar diretamente seu desempenho energético, favorecendo ou desfavorecendo seu poder calorífico e seu comportamento durante o processamento térmico.

A biomassa lignocelulósica caracteriza-se como uma complexa mistura de polímeros naturais de carboidrato (açúcares), que são sintetizados pela planta por meio do processo de fotossíntese: conversão de dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O), utilizando-se de luz solar, em carboidrato e oxigênio (O_2) (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006).

Os principais componentes sintetizados são a celulose, um monopolímero semi-cristalino de glicose, que é o principal componente da biomassa lignocelulósica (30–60%); a hemicelulose, um heteropolímero complexo e amorfo, que constitui cerca de 20–35% do vegetal; a lignina, composto poliaromático não condensado de cadeia grande, o qual varia entre 15–30% do peso do vegetal; e pequenas frações de outras

substâncias como, por exemplo, extratos (CZERNIK, 2004; HUBER; IBORRA; CORMA, 2006).

1.4.1.1. Celulose

A celulose possui papel fundamental no processo de decomposição da biomassa, pois devido sua alta taxa de pirólise, ela atua estimulando e disseminando a combustão do material (GAO; SUN; ZHU, 2004). Há disparidade entre diferentes autores com relação à respectiva faixa de temperatura de sua degradação. Para Vamvuka *et al.* (2003), que estudaram a pirólise e a cinética de decomposição de misturas de biomassa residual com lenhite, a degradação desse homopolímero ocorre no intervalo de 240 a 390°C; Damartzis *et al.* (2011) estudaram a celulose pura por termogravimetria e determinaram que sua degradação ocorre entre 280 e 380°C; e Yang *et al.* (2007), com estudos utilizando cardo, determinaram que a degradação da celulose ocorre entre 315 e 400°C. Esses estudos nos mostram que a constituição da matéria-prima e as condições experimentais são de extrema importância para a maximização dos intuitos particulares propostos em cada projeto.

Mohan, Pittman e Steele, (2006a) em um trabalho de revisão bibliográfica de pirólise de madeira/biomassa para a produção de bio-óleo, assume que a degradação da celulose ocorre entre 240°C e 350°C em duas etapas: degradação gradual, decomposição e carbonização sob aquecimento em temperaturas mais baixas e, rápida desvolatilização em temperaturas mais altas.

Abaixo de 300°C ocorre a sua lenta degradação, havendo pouca perda de massa e com a predominância de reações de desidratação (GAO; SUN; ZHU, 2004; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006b). As ligações glicosídicas das cadeias celulósicas sofrem ruptura, originando oligossacarídeos. A despolimerização é acelerada devido à presença de ácidos carboxílicos formados em consequência da decomposição térmica dos demais constituintes da biomassa, especialmente o ácido acético, chegando aos fragmentos menores, primeiro a celobiose e, por fim, a glicose (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006a). A glicose que se forma nessa etapa pode sofrer perda de água intermolecular, havendo a formação de levoglucosana, um composto orgânico com seis carbonos em estrutura de anel, molécula que, nas temperaturas acima de 300°C se decompõe em produtos voláteis e inflamáveis (GAO; SUN; ZHU, 2004). Di Blasi (1998) observou que a pirólise da celulose em altas temperaturas pode ser interpretada em termos da competição entre a cisão do anel e a despolimerização do grupo terminal, a qual a

primeira conduz em sua essência a produção de carvão vegetal e a segunda ao alcatrão. Dessa maneira, com o aumento da temperatura de pirólise obtêm-se menos carvão vegetal e gás e uma maior quantidade de alcatrão. Essas diferenças de formação e tempos de conversão se dão pelas energias de ativação distintas, razão entre a taxa de formação entre as duas rotas principais que são competitivas e o tempo de decadência da celulose.

Segundo Milosavljevic, Oja e Suuberg (1996), não havendo restrições de transferência de massa, a principal rota de degradação térmica da celulose é endotérmica. Porém, se o intuito é a formação de carvão vegetal e conduzida por essa rota, a pirólise da celulose é exotérmica. Dessa forma, baixas taxas de aquecimento associadas a limitações na transferência de massa conduzem a pirólise nesta direção, maximizando a formação de carvão.

1.4.1.2. Holocelulose

Definida basicamente como o complexo formado pela combinação da celulose e da hemicelulose presentes em uma célula vegetal, ou seja, caracteriza-se como a quantidade de carboidratos totais presentes. Por meio dos valores de holocelulose e α -celulose de um material é possível determinar o teor de hemicelulose (KODDENBERG, 2016).

Ao contrário dos extrativos, a correlação poder calorífico superior e teor de holocelulose é inversamente proporcional (WHITE, 1987). Resinas, taninos, terpenos e ceras têm valores elevados de energia, já carboidratos têm valores relativamente baixos (HOWARD, 1972).

1.4.1.3. Hemicelulose

Segundo componente em maior quantidade na biomassa vegetal, entre 15-40%, a hemicelulose é um polissacarídeo complexo que aparece associado à celulose na parede celular. É um heteropolímero sem forma determinada, com estruturas ramificadas que variam entre as diferentes espécies de biomassa. Apresenta menor peso molecular e menor grau de polimerização que a celulose, sendo facilmente hidrolisada em meio ácido.

Esse heteropolímero é de extrema importância na regulação do crescimento das estruturas vegetais, agindo como um ligante entre a celulose e a lignina. Porém, sua contribuição para a resistência mecânica das fibras é baixa. Por possuir baixa massa

molar e estrutura amorfa é um componente facilmente hidrolisável, dessa forma, é de grande relevância em diversos processos industriais como, por exemplo, a produção de açúcares fermentáveis e combustíveis como o etanol (KODDENBERG, 2016).

A decomposição da hemicelulose é semelhante a da celulose, ocorre desidratação em temperaturas mais baixas e despolimerização em altas temperaturas. A desidratação produz anidridos, ácidos solúveis em água, carvão vegetal, gases e água, e a polimerização dá origem a orgânicos voláteis, levoglucosana e outras anidroexoses (VAN DE VELDEN; BAEYENS; BREMS; JANSSENS *et al.*, 2010).

1.4.1.4. Lignina

Em uma estrutura típica de biomassa lignocelulósica, a lignina é o terceiro componente em maior proporção (10–30%), preenchendo os espaços entre a celulose e a hemicelulose, mantendo a matriz lignocelulósica junta. Confere resistência mecânica à constituição vegetal, além de proteger contra a ação de microorganismos. Possui natureza química distinta dos demais carboidratos constituintes da biomassa, sendo obtidas como subproduto da indústria de papel, cujo principal aproveitamento ainda é como fonte energética pela queima, em caldeiras de recuperação (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006a; SCHULTZ; TEMPLETON; BIERMANN; MCGINNIS, 1984).

A degradação térmica da lignina ocorre em uma ampla faixa de temperatura (DI BLASI, 1998; MÜLLER-HAGEDORN; BOCKHORN; KREBS; MÜLLER, 2002; VÁRHEGYI; ANTAL; JAKAB; SZABÓ, 1997). Tem seu início em torno de 200°C e, em temperaturas maiores que 400°C, as ligações químicas de sua estrutura vão sendo rompidas. A decomposição química se torna mais complexa com o aumento da temperatura devido ao início da decomposição secundária, como a conversão de guaiacol em catecol (ALVES; GIERLINGER; SCHWANNINGER; RODRIGUES, 2009). Abaixo dos 500°C, é predominante a desidratação, enquanto que em temperaturas mais altas há a formação de diversos derivados da lignina. Acima dos 700°C, esses subprodutos se decompõem e se tornam gás.

Devido à complexidade da estrutura, do alto teor de carbono e da estabilidade dos anéis aromáticos que a constitui, a lignina é termicamente mais resistente que os demais polímeros da parede celular da biomassa, sendo o carvão e aromáticos os principais produtos da sua decomposição térmica (BARTKOWIAK; ZAKRZEWSKI, 2004; VÁRHEGYI; ANTAL; JAKAB; SZABÓ, 1997). Em um estudo comparativo realizado para a determinação da energia de ativação (E_a) da lignina proveniente de

madeira de coníferas e de folhosas, (JIANG; NOWAKOWSKI; BRIDGWATER, 2010) encontraram valores de $144 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para coníferas e $159 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para folhosas. A unidade precursora da lignina de coníferas é principalmente o guaiacil e, para folhosas, guaiacil e siringil, em proporções variáveis. Essa conformação diferenciada entre os dois espécimes, segundo os autores, são as responsáveis pelos diferentes valores de E_a obtidas. A variação das porcentagens dessas unidades é fator determinante nos tipos de ligação presentes na lignina, estas que necessitam de quantidades diferentes de energia para se romperem.

Como a lignina é composta por moléculas de O_2 em variadas funções orgânicas, que possuem diferentes estabilidades térmicas, a quebra desses grupos funcionais ocorre em temperaturas distintas (VÁRHEGYI; ANTAL; JAKAB; SZABÓ, 1997). Em temperaturas entre 100°C a 300°C há a degradação em derivados de siringil, que possuem alta massa molar (BARTKOWIAK; ZAKRZEWSKI, 2004). Em altas temperaturas, há a formação de carvão vegetal por meio de complexas reações que envolvem o rearranjo completo da estrutura, havendo a liberação de voláteis (VÁRHEGYI; ANTAL; JAKAB; SZABÓ, 1997), formação de grupos metóxi, catecol, 3-metoxicatecol, siringil, 4-metilsiringil e coniferaldeído. Assim, a degradação da lignina pode ser considerada como um conjunto de várias reações em paralelo (BARTKOWIAK; ZAKRZEWSKI, 2004).

Frente à diversidade estrutural das ligninas em diferentes gêneros vegetais ou, ainda, dentro de uma mesma espécie, são vários os esforços com o intuito de caracterizar e quantificar esse componente.

1.4.1.5. Extrativos

Caracterizam-se como extrativos a gama de compostos químicos presentes na biomassa, de baixa ou média massa molecular, que não são parte constituinte da estrutura da parede celular, mas que estão relacionados aos mecanismos de defesa da planta (TELMO; LOUSADA, 2011; VARGAS-MORENO; CALLEJÓN-FERRE; PÉREZ-ALONSO; VELÁZQUEZ-MARTÍ, 2012).

Nenhum solvente sozinho é capaz de solubilizar todos os extrativos (TAPPI, 2007). Diferentes solventes removem diferentes combinações de extrativos, dessa forma, o processo de determinação do seu teor na amostra deve ser otimizado de acordo com as necessidades. Dentre os compostos solúveis em água têm-se sais e minerais inorgânicos, açúcares e polissacarídeos. Compostos como ácidos ou ésteres graxos,

alcoóis de cadeia longa, ceras, resinas, esteróis, compostos fenólicos e glicosídeos são solúveis em solventes orgânicos (KODDENBERG, 2016; TAPPI, 2007). Em materiais provenientes de madeira os extrativos podem variar qualitativa ou quantitativamente, representando cerca de 2 a 5%, sendo que em algumas espécies tropicais, essa porcentagem pode chegar a 15% (KODDENBERG, 2016).

A energia da combustão varia consideravelmente com o conteúdo químico da matéria-prima, havendo uma alta correlação entre o poder calorífico superior e os teores de extrativos (WHITE, 1987), que são compostos altamente inflamáveis, de baixa massa molecular e de baixa energia de ativação (GUO; WANG; WANG; LIU *et al.*, 2010). Assim, determinar o teor de extrativos é de suma importância para se classificar a biomassa como potencial precursora energética (TELMO; LOUSADA, 2011; VARGAS-MORENO; CALLEJÓN-FERRE; PÉREZ-ALONSO; VELÁZQUEZ-MARTÍ, 2012).

De acordo com Guo *et al.* (2010) os extrativos se decompõem em temperaturas entre 150 a 600°C, atuam diminuindo a energia de ativação da pirólise e da combustão. Assim, presume-se que a ocorrência de extrativos é fundamental nas reações iniciais do processo oxidativo e de decomposição da biomassa.

1.4.2. Análise Imediata

A análise imediata refere-se aos teores de umidade, materiais voláteis, cinzas e de carbono fixo, parâmetros imprescindíveis para a determinação da qualidade de uma biomassa como potencial recurso energético, pois estima o seu grau de combustão. Além disso, fornece também avaliação para o beneficiamento dos materiais e informações para possíveis utilizações em diferentes finalidades.

1.4.2.1. Teor de umidade

Teor de umidade define-se como quantidade de água contida na biomassa, sendo mensurado por meio da diferença de pesos da amostra antes e logo após secagem (ASTM, 2013a).

Baixo teor de umidade é requerido para a utilização de resíduos agrícolas em combustores, pois interfere em propriedades como o Poder Calorífico Inferior (PCI), que decresce com o aumento da quantidade de água e a condutividade elétrica. A biomassa para a geração de energia deve apresentar teores de umidade iguais ou

inferiores a 30% (MCKENDRY, 2002; SAENGER; HARTGE; WERTHER; OGADA *et al.*, 2001).

Duas formas de teor de umidade são de grande interesse, a umidade intrínseca do material, sem a influência dos efeitos ambientais e a umidade extrínseca, considerando a influência das condições do meio (MCKENDRY, 2002). Como as condições extrínsecas são diversas e variam conforme a localidade geográfica, este trabalho teve como foco a determinação da umidade intrínseca, que pode ser extrapolada atuando como referência para o material, independente de sua origem.

1.4.2.2. Teor de Voláteis

A biomassa ao ser submetida a elevadas temperaturas tem seus componentes mais voláteis dissipados, que se misturam na atmosfera do processo promovendo as reações de combustão homogênea, reações de suma importância nas etapas iniciais da pirólise e da combustão. Quanto maior o teor de voláteis maior será a reatividade e, conseqüentemente, a ignição (LEWANDOWSKI; KICHERER, 1997).

Dessa forma, o conhecimento do teor de materiais voláteis para o planejamento adequado dos fornos e do fluxo de gás a fim de proporcionar o ambiente ideal para o procedimento realizado é essencial (GARCÍA; PIZARRO; LAVÍN; BUENO, 2013).

1.4.2.3. Teor de Cinzas

Teor de cinzas caracteriza-se como os produtos minerais resultantes da combustão dos componentes orgânicos e a oxidação dos inorgânicos constituintes da matriz do material. A maioria dos elementos significativos que formam as cinzas em resíduos agrícolas são nutrientes necessários para o crescimento das plantas incluindo potássio (K), fósforo (P), cloro (Cl), enxofre (S), de silício (Si), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) (KNUDSEN; JENSEN; DAM-JOHANSEN, 2004).

As cinzas reduzem o poder calorífico e a exergia da biomassa, diminuem a inflamabilidade e a transferência de calor do combustível e, além disso, atuam como agente corrosivo do maquinário. Dessa forma, altos teores de cinzas não são desejados (TAN; LAGERKVIST, 2011).

Resíduos lignocelulósicos brasileiros com potencial utilização em bioenergia apresentam altos teores de cinzas quando comparados à madeira de eucalipto. Cascas de café, resíduos do processamento do milho e a casca de arroz apresentam teores de cinzas de 4,9%, 6,8% e 16,8%, respectivamente, porém, o carvão mineral usualmente

utilizado na indústria apresenta teores médios de 8,1%, podendo chegar até a 21,4% (BRAGATO; JOSHI; CARLSON; TENÓRIO *et al.*, 2012). Assim, apesar de ser considerado um alto teor, esses resíduos apresentam grande perspectiva para uso em bioenergia.

1.4.2.4. Carbono Fixo

O carbono fixo caracteriza-se como a fração sólida da matéria orgânica que não se volatiliza, podendo ou não conter O e H. É o extrato residual combustível após a saída dos componentes voláteis. O teor de carbono fixo do carvão produzido, assim como o rendimento gravimétrico, relaciona-se positivamente com o teor de lignina da amostra original. São encontrados os maiores rendimentos em amostras vegetais com teores mais elevados de lignina, dessa forma, os carvões resultantes são mais resistentes à decomposição (ASTM, 2013b). Ou seja, amostras que apresentam os maiores teores de carbono fixo são melhores combustíveis, pois sua queima é mais lenta. Dessa forma, a combustão da biomassa será mais lenta quanto maior for o seu teor de carbono fixo, sendo essa biomassa termicamente mais estável (PARIKH; CHANNIWALA; GHOSAL, 2007).

1.4.3. Composição Elementar

A composição química elementar da biomassa corresponde ao percentual, em massa seca, dos principais constituintes de sua composição, o carbono (C), o Hidrogênio (H), o Oxigênio (O), o Nitrogênio (N) e o Enxofre (S). Conhecer a fração existente desses elementos auxilia na análise dos processos de conversão energética, oferecendo embasamento para diversos cálculos como os relacionados ao volume de ar necessário para a combustão e a quantidade de gases que serão gerados, determinação da entalpia, entropia e energia livre do sistema e do poder calorífico do combustível produzido, maximizando as potencialidades da biomassa. O interesse está em biomassas com altos teores de C e H, que são os principais elementos combustíveis (DEMIRBAŞ, 2001; HUANG; KUAN; CHIUEH; LO, 2011).

1.4.4. Poder Calorífico

O poder calorífico indica a quantidade de energia contida no material. Para biomassas é um demonstrativo da quantidade de energia química que pode ser convertida em calor por meio de um processo termoquímico. É considerada a propriedade mais importante de um combustível, pois o projeto e controle de um

combustor de biomassa são profundamente dependentes de seu poder calorífico (EROL; HAYKIRI-ACMA; KÜÇÜKBAYRAK, 2010). Divide-se em superior e inferior. O poder calorífico superior é caracterizado como aquele em que a combustão ocorre a volume constante onde a água formada durante o processo de combustão é condensada e o calor proveniente dessa condensação é recuperado. O poder calorífico inferior é a energia efetivamente disponível por unidade de massa de um combustível após descontar as perdas com a evaporação da água.

1.4.5. Caracterização morfológica

Análise usualmente utilizada para a caracterização morfológica dos materiais, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) é muito versátil. Ela permite um exame detalhado das microestruturas de materiais sólidos, conferindo imagem de reentrâncias, poros e trincas, por exemplo. Consiste, basicamente, na emissão de elétrons sob a amostra de interesse e estes fornecem a imagem da topografia da superfície do material devido às diferenças de contrastes, o que possibilita a análise da morfologia dos seus constituintes. Ou seja, a imagem observada no MEV é o resultado da variação de contrastes que ocorrem quando um feixe de elétrons varre a superfície da amostra. De maneira geral, as variações de contraste ocorrem devido à variação do número de elétrons que são emitidos da amostra e que atingem o detector.

Apesar de estar envolvido um complexo mecanismo de obtenção de imagens, o resultado é de simples interpretação. A profundidade e a velocidade de penetração dos elétrons dependem da composição do material. Por exemplo, um material com estrutura cristalina os elétrons penetram por determinados canais preferenciais, sem muita perda de sua energia interna. Os elétrons que não sofrem obstrução no seu caminho em direção ao detector, sendo praticamente todos captados, são de grande contribuição para o sinal, o que resulta em regiões mais claras na imagem. Já os elétrons que possuem seu caminho obstruído em direção ao detector, podendo ser reabsorvido pela amostra, possuem seu sinal diminuído, resultando em regiões mais escuras da imagem. Além disso, o sinal de detecção dos elétrons pode variar ainda conforme a inclinação da amostra. Ao retornar para o estado não excitado, os elétrons da amostra liberam certa quantidade de energia, esta que já foi amplamente pré-determinada (SRINIVASAN; SARMAH; SMERNIK; DAS *et al.*, 2015). Por meio da mensuração e comparação com tabelas pré-estabelecidas dessa energia dissipada, é possível inferir a composição elementar de pontos específicos, caracterizando a análise de Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS).

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Realizar a caracterização físico-química dos grãos defeituosos de café e do sabugo de milho por meio de diferentes técnicas.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar as biomassas por meio da análise imediata definindo seus valores médios de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas, além de seus extrativos;
- Caracterizar quimicamente as biomassas por meio da análise elementar definindo seus valores médios de oxigênio, carbono, nitrogênio e hidrogênio; e demais constituintes por meio da espectroscopia de raios-x por dispersão;
- Caracterizar os grupos funcionais presentes nas biomassas por meio da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier;
- Caracterizar as biomassas quanto ao seu aspecto lignocelulósico definindo seus valores médios de celulose, holocelulose, hemicelulose e lignina;
- Caracterizar morfológicamente as biomassas por meio da microscopia eletrônica de varredura;
- Caracterizar o comportamento térmico das biomassas por meio da termogravimetria e sua derivada;
- Determinar o poder calorífico das biomassas.

3. Procedimentos experimentais

3.1. Preparação das amostras

A preparação das amostras foi realizada de acordo com os protocolos ASTM E1757-(2015), D3176-(2015), E870-82(2013) e D346/D346M (2011), no Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais.

3.1.1. Resíduos de café

Foi utilizada a fração rejeitada pelo separador eletrônico de grãos de café, constituída de uma mistura de grãos crus, sadios e defeituosos provenientes da empresa café Fino Grão (Contagem, MG, Brasil) situada em Manhuaçu, safra 2009/2010. Os grãos foram lavados com água destilada e detergente, e então dispostos em estufa de secagem e esterilização a 105°C para secagem. Após essa etapa os grãos foram triturados em moinho de rotor e os remanescentes dispostos em sacos herméticos lacrados e levados a geladeira até a realização dos procedimentos subsequentes.

3.1.2. Resíduos de milho

Os sabugos de milho utilizados foram plantados e colhidos em um sítio em Belo Horizonte, Minas Gerais. Os sabugos secos foram lavados com água destilada e detergente, reduzidos a fragmentos e então dispostos em estufa de secagem e esterilização a 105°C até sua secagem. Após essa etapa os pedaços secos de sabugo foram triturados em moinho de rotor e os remanescentes dispostos em sacos herméticos lacrados e levados a geladeira até a realização dos procedimentos subsequentes.

3.2. Classificação granulométrica

A classificação granulométrica foi realizada com base no protocolo ASTM D2862 (2016), no Núcleo de Excelência em Reaproveitamento de Resíduos Sólidos do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais. Se deu pela separação do material em peneiras com aberturas distintas em um agitador mecânico orbital, modelo MA 750, com agitação fixa de 250 rpm. Utilizaram-se quatro peneiras com abertura de malha progressiva, sendo a maior de 20 mesh e a menor de 100 mesh. 10g de material foram agitados por 10 minutos e, ao final, cada parcela retida nos diferentes níveis foi pesada. A porcentagem de amostras retidas nas peneiras foi expressa pela Equação 2.1:

$$\% M = \left(\frac{R}{S} \right) \times 100 \quad (2.1)$$

Onde R é a fração retida em cada peneira (g) e S é a massa total da amostra (g). Foram realizadas análises estatísticas em nível de 0,05 de significância, ANOVA (Office Windows) e Teste Tukey (Software Past), para esse parâmetro.

3.3. Densidade aparente

A densidade aparente dos resíduos, realizada no Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, foi determinada com base nas normas E873-82(2013) e D2854-09(2014). Foi utilizada uma proveta de 10 ml, com peso previamente determinado, a qual foi preenchida até 10 cm com o material a ser analisado. A base da proveta contendo o material foi delicadamente batida em uma superfície dura, a partir de uma altura de 150 mm, a fim de compactar a amostra. O conjunto foi então pesado e os valores anotados. A densidade aparente foi determinada de acordo com a Equação 2.2.

$$\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{(\text{peso recipiente} + \text{amostra}) - (\text{peso recipiente})}{\text{volume recipiente}} \quad (2.1)$$

Foi calculada também a densidade aparente em base seca (ρ_{bs}) conforme a Equação 2.3:

$$\rho_{bs} = \rho \times \left(1 - \frac{\% \text{ umidade}}{100} \right) \quad (2.2)$$

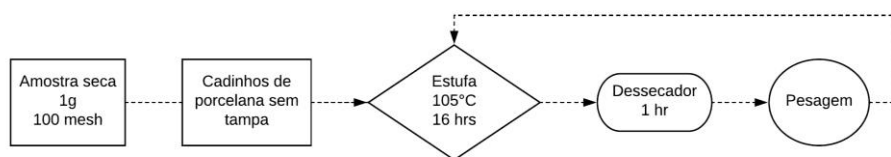
Todas as medições foram realizadas em triplicata. Foram realizadas análises estatísticas em nível de 0,05 de significância, ANOVA (Office Windows) e Teste Tukey (Software Past), para esse parâmetro.

3.4. Análise química imediata

A análise imediata dos materiais foi realizada no Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais.

3.4.1. Teor de umidade

Umidade é relacionada ao teor de água presente naturalmente na amostra, sendo esta determinada por meio de medições realizadas do peso do material antes e depois de ser levado à estufa. Apresenta-se a seguir o esquema geral da metodologia utilizada.



O teor de umidade foi determinado com base nos protocolos D2867-09(2014) e D1762-84 (2013). Aproximadamente 1,0 g de amostra, de granulometria 100 mesh, foi pesada e disposta em cadinho de porcelana de 10 ml. Os cadinhos foram levados à estufa, destampados, a 105°C, por 16 horas. Após esse período os cadinhos foram retirados e colocados no dessecador por 1 hora, para então serem pesados. Esse procedimento foi repetido até que a amostra apresentasse diferença de massa abaixo de 0,005%. Foram realizados três testes, feitos em triplicata. O teor de umidade foi determinado pela média dos valores obtidos, empregando-se a Equação 2.4:

$$\% \text{ umidade} = [(A - B)/A]/ 100 \quad (2.3)$$

Onde: A: gramas da amostra pré-secagem; B: gramas da amostra pós-secagem a 105°C.

3.4.2. Teor de voláteis

Expõe-se a seguir o esquema geral da metodologia utilizada.



Foi utilizado o protocolo ASTM D1762-84(2013) para a determinação dos teores de voláteis. Utilizaram-se as amostras empregadas na determinação dos teores de umidade. Os cadinhos foram tampados e submetidos a diferentes etapas de aquecimento:

1. O cadinho foi posicionado na porta do forno mufla (modelo EDGE 700) previamente aquecido a 950°C, permanecendo nesta posição por 2 minutos.
2. O cadinho foi então posicionado no meio do forno permanecendo por 3 minutos.
3. Por fim, o cadinho foi colocado no fundo do forno, por 6 minutos, com a porta do forno fechada.

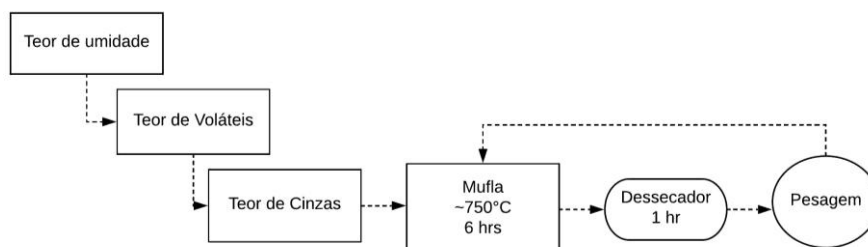
Após o aquecimento o cadinho foi resfriado em dessecador com sílica em gel por 1 hora. Foram realizados três testes, feitos em triplicata. O teor de voláteis foi determinado pela média dos valores obtidos, empregando-se a Equação 2.5:

$$\% \text{ voláteis} = [(B - C)/B]/ 100 \quad (2.4)$$

Onde: C: gramas da amostra pós-secagem a 950°C.

3.4.3. Teor de cinzas

Apresenta-se a seguir o esquema geral da metodologia utilizada.



Para a determinação do teor de cinzas foram utilizados os protocolos ASTM E1755-01(2015) e D1762-84(2013). Os cadinhos contendo as amostras remanescentes da determinação do teor de voláteis foram utilizados. Eles foram posicionados no interior do forno mufla, destampados, a 750°C, por onde permaneceram por 6 horas. Após esse período os cadinhos foram dispostos em dessecador e esfriados por 1 hora. Depois de pesados, as amostras foram levadas à mufla novamente para outro ciclo de aquecimento. Esse procedimento foi repetido até houvesse variação de massa final menor do que 0,005 %. Realizaram-se três testes, feitos em triplicata. O teor de cinzas foi determinado pela média dos valores obtidos, empregando-se a Equação 2.6:

$$\% \text{ cinzas} = (D - B) \times 100 \quad (2.5)$$

Onde: D: gramas da amostra pós-procedimento a 750°C.

3.4.4. Teor de carbono fixo

O teor de carbono fixo foi determinado com base no protocolo D 3172 – 13, por meio da Equação 2.7:

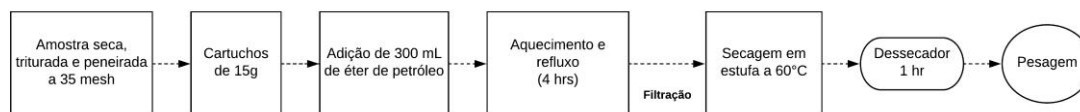
$$\% \text{ carbono fixo} = 100 - (\% \text{ voláteis} + \% \text{ cinzas}) \quad (2.6)$$

3.4.5. Teor de extrativos

Os teores de extrativos totais foram determinados pela soma dos teores de extrativos solúveis em éter de petróleo e solúveis em água quente para as amostras de GDC e SM, empregando-se a extração sequenciada.

3.4.5.1. Teor de extrativos solúveis em solvente

Apresenta-se a seguir o esquema geral da metodologia utilizada.



O procedimento de extração dos extrativos em solvente orgânico foi realizado com base na norma T 264 cm-7. Para a extração foi utilizada aparelhagem de Soxhlet, onde foram dispostos dois cartuchos, confeccionados de papel filtro, com cerca de 15,0 g de amostra, de granulometria de 35 mesh. No balão de vidro foram adicionados 150 mL de éter de petróleo. O balão foi então conectado ao extrator. O conjunto balão-extrator foi colocado em uma chapa aquecedora e conectado ao condensador, que foi ligado ao banho termostato. A extração foi realizada durante o período de 4 horas. Após esse período, o balão com solvente e extrativos foi removido e o solvente foi recuperado até que o volume final no balão estivesse entre 20 a 25 mL.

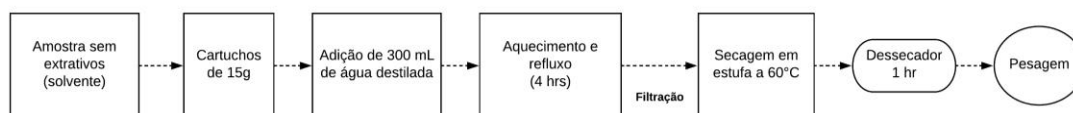
O extrato foi colocado em um recipiente de pesagem limpo, seco e com a massa determinada. Esse recipiente foi colocado em estufa a $60 \pm 2^\circ\text{C}$ por 12 horas e posteriormente foi levado para o dessecador, onde permaneceu por trinta minutos. Após resfriamento, foi determinada a massa final. A análise foi realizada em duplicata. O teor de extrativos solúveis em éter de petróleo foi calculado pela Equação 2.8:

$$\% \text{Ext. solvente} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \quad (2.7)$$

Onde m_1 = massa da amostra de resíduo seco antes da extração (g); m_2 = massa da amostra de resíduo seco após a extração (g) e; $\% \text{Ext. solvente}$ = porcentagem dos extrativos solúveis das amostras no solvente.

3.4.5.2. Teor de extrativos solúveis em água quente

Apresenta-se a seguir o esquema geral da metodologia utilizada.



O procedimento de extração dos extrativos em água quente foi realizado com base na norma T 207 cm-08. Foi utilizada aparelhagem limpa de Soxhlet onde foram

dispostos dois cartuchos, confeccionados de papel filtro, com cerca de 15,0 g de amostra sem os extrativos removidos por solvente (etapa descrita no item 3.4.5.1.). No balão de vidro foram adicionados 500 mL de água destilada. O balão foi então conectado ao extrator. O conjunto balão-extrator foi colocado em uma chapa aquecedora e conectado ao condensador, que foi ligado ao banho termostato. A extração foi realizada durante o período de 14 horas. Após esse período, o balão foi removido e a água recuperada até que o volume final no balão estivesse entre 20 a 25 mL.

O extrato foi colocado em um recipiente de pesagem limpo, seco e com a massa determinada. Esse recipiente foi colocado em estufa a 60 ± 2 °C por 12 horas e posteriormente foi levado para o dessecador, onde permaneceu por trinta minutos. Após resfriamento, foi determinada a massa final. A análise foi realizada em duplicata. O teor de extrativos solúveis em água quente foi calculado pela Equação 2.9:

$$\% \text{Ext. } H_2O = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \times 100 \quad (2.8)$$

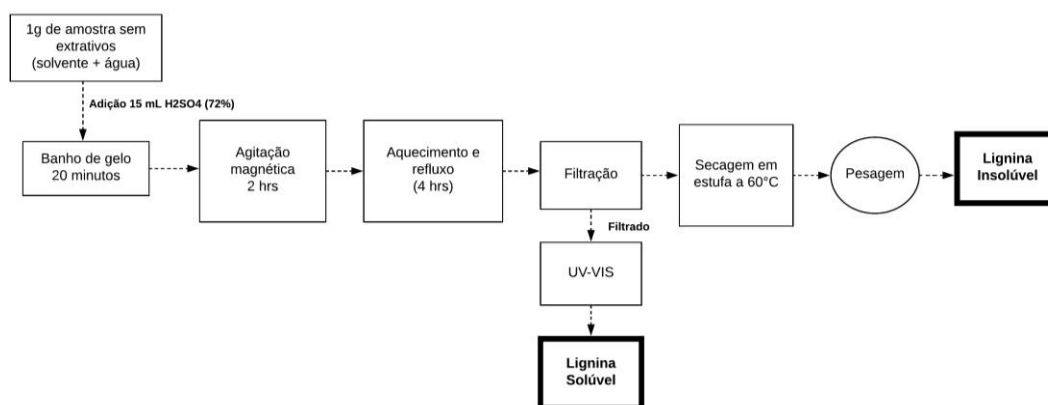
Onde m_1 = massa da amostra de resíduo seco antes da extração (g); m_2 = massa da amostra de resíduo seco após a extração (g) e; $\% \text{Ext. } H_2O$ = porcentagem dos extrativos solúveis das amostras em água.

3.5. Teores lignocelulósicos

A determinação dos teores lignocelulósicos foi realizada no Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais.

3.5.1. Teor de Lignina

Expõe-se a seguir o esquema geral da metodologia utilizada.



A lignina total de cada resíduo foi determinada por meio da soma dos resultados da lignina insolúvel, obtido pelo método Klason e pela análise de UV da porcentagem de lignina solúvel, dada a partir do filtrado remanescente do método Klason.

3.5.1.1. Teor de lignina insolúvel

O método utilizado para a determinação de lignina foi o de Klason. Este método se baseia na utilização de uma solução diluída de ácido sulfúrico, o qual dissolve todos os carboidratos, restando somente a lignina insolúvel. A solução então é filtrada e o extrato resultante, a lignina insolúvel, pode ter sua massa determinada. O método utilizado foi baseado na descrição de T 222 om-15.

Em um béquer foi colocado cerca de 1,0g da biomassa seca, sem os extrativos, e adicionados 15 mL de ácido sulfúrico 72% (m/m), resfriado em geladeira de 10 a 15°C antes do uso. Com o auxílio de um bastão de vidro foi realizada a mistura até não haver mais partículas visíveis não solubilizadas. Após isso, a amostra foi deixada em banho de gelo por 20 minutos. Após 20 minutos, o béquer foi retirado do banho de gelo e a solução foi deixada sob agitação magnética por 2 horas. Passadas 2 horas, a solução foi transferida para um balão de 1000 mL e adicionados 560 mL de água destilada. A aparelhagem foi então mantida sob aquecimento e refluxo por 4 horas. Após resfriamento, o conteúdo do balão foi transferido para a aparelhagem de filtração, contendo um filtro de vidro sinterizado (com massa pré-determinada) colocado sobre um kitassato de 1000 mL. A essa aparelhagem foi conectada uma bomba de vácuo. O filtrado foi recolhido para a determinação da lignina solúvel, por meio do método de Goldschimid (GOLDSCHIMID, 1971). Ao final da filtração, o filtro contendo a lignina insolúvel retida foi levado para a estufa a $60^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$, onde será permaneceu até atingir peso constante. Após a secagem, este foi levado para o dessecador por pelo menos 30 minutos. Após resfriar, o filtro com a lignina teve sua massa determinada.

Por meio da massa do filtro limpo e seco (MF), da massa da biomassa (MB), da massa do filtro somada à massa da lignina, após secagem em estufa (MFL) e do teor de cinzas (%TC) foi possível calcular o teor de lignina insolúvel (%TLI), em porcentagem, de acordo com a Equação 2.10:

$$\left\{ \left(\frac{MFL - MF}{MB} \right) \times 100\% \right\} - \%TC = \%TLI \quad (2.9)$$

Os resultados obtidos a partir dessa fórmula são referentes ao substrato seco e sem extrativos. Portanto, foi necessário corrigir os valores para a amostra original de acordo com a Equação 2.11:

$$\%TLL \times \left\{ \frac{100 - (\%TE - \%TU)}{100} \right\} = \%TLL_{\text{corrigido}} \quad (2.10)$$

Onde: %TE - Teor de extrativos totais.

%TU - Teor de umidade.

3.5.1.2. Lignina Solúvel

Durante o procedimento de determinação da lignina Klason uma pequena parcela de lignina pode solubilizar-se. Assim, por meio do método de Goldschimid (1971), foi possível mensurar a lignina solúvel. Utilizou-se o filtrado remanescente do procedimento da lignina Klason para a determinação da lignina solúvel por meio da técnica de espectrofotometria na região do ultravioleta (UV/VIS). Produtos da degradação das polioses e da celulose presentes na solução podem absorver na mesma região do espectro em que são detectados os anéis aromáticos, dessa forma, para calcular a concentração de lignina solúvel é necessário considerar a relação entre os valores de absorvidade destes produtos e os da lignina, conforme as Equações 2.12 e 2.13 (LIN; DENCE, 1992).

$$A_{280} = 0,68 CD + 18 CL \quad (2.11)$$

$$A_{215} = 0,15 CD + 70 CL \quad (2.12)$$

Onde: A_{280} = valores de absorbância da solução a 280 nm

A_{215} = valores de absorbância da solução a 215 nm

CD = concentração dos carboidratos (g.L^{-1})

CL = concentração de lignina solúvel (g.L^{-1})

As absorbâncias dos carboidratos em 280 e 215 nm são, respectivamente, 0,68 e 0,15, e para a lignina solúvel, 18 e 70 (LIN; DENCE, 1992). Rearranjando as Equações 2.9 e 2.10 tem-se a expressão para o cálculo da lignina solúvel, em gramas por litro, conforme a Equação 2.14.

$$LS = \frac{(4,53 \times A_{215}) - A_{280}}{300} \quad (2.13)$$

Onde LS é a concentração de lignina solúvel (g/L).

A massa de lignina solúvel (MLS) na amostra seca e sem extrativos foi calculada por meio da multiplicação do valor obtido para a concentração de lignina solúvel (LS) por 0,605 L, pois o volume inicial da amostra foi de 575 mL somados 30 mL utilizados para lavagem da amostra. Por meio da Equação 2.15 foi possível calcular o teor de lignina solúvel da amostra.

$$\%TLS = \left(\frac{MLS}{M_1} \right) \times 100 \quad (2.14)$$

Onde %TLS = teor de lignina solúvel (%);

MLS = massa de lignina solúvel na amostra (g);

M1 = massa inicial da amostra seca e sem extrativos (g).

Foi realizado um cálculo para corrigir os valores para a amostra original, levando em consideração o teor de extrativos totais (Equação 2.16). O teor de umidade foi desconsiderado, pois a amostra inicial já estava seca.

$$\% TLS_{\text{corrigido}} = \%TLS \times \left(\frac{100 - \%TE}{100} \right) \quad (2.15)$$

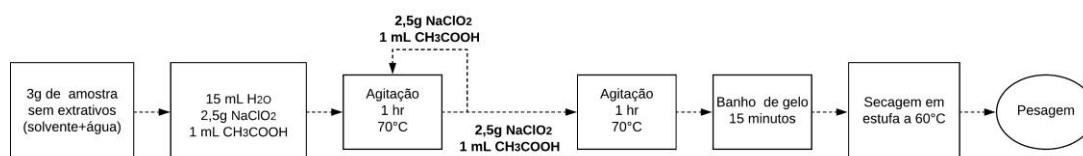
Onde: %TLS_{corrigido} = teor de lignina solúvel corrigido (%);

%TLS = teor de lignina solúvel (%);

%TE = teor de extrativos totais (%).

3.5.2. Teor de Holocelulose

A principal técnica utilizada para a determinação de holocelulose consiste na oxidação da lignina em meio ácido. Essa oxidação ocorre pela adição de cloro por meio da reação entre clorito de sódio e ácido acético a quente. A metodologia utilizada foi baseada na norma Tappi T9 m-54. Apresenta-se a seguir o esquema geral da metodologia utilizada.



Em um erlenmeyer de 500 mL foram adicionados 3,0 g de amostra seca e sem extrativos, 120 mL de água destilada, 2,5 g de clorito de sódio (NaClO₂) e 1 mL de

ácido acético glacial. O conjunto erlenmeyer-reagentes foi tampado e levado ao banho dubnoff, a temperatura constante de 70°C, e mantido por uma hora sob agitação constante. Após esse período, adicionou-se 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético glacial, mantendo-se a temperatura de 70°C e agitação por mais uma hora. Findo esse tempo, adicionou-se, mais uma vez, 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético glacial e prosseguiu-se com o aquecimento do banho e agitação da solução por mais três horas.

Ao final das 5 horas de agitação e degradação oxidativa da lignina, o erlenmeyer com a mistura foi resfriado em banho de gelo por 15 minutos. O conteúdo então foi transferido para um funil de Büchner, tendo sido mantido a agitação para o máximo aproveitamento da amostra. Utilizou-se água destilada para lavar o erlenmeyer e o material recolhido até pH próximo ao da água utilizada, de modo que não ocorressem perdas de holocelulose. Lavou-se o material retido ainda no funil com cerca de 20 mL de acetona e, posteriormente, com água destilada. O material retido no filtro foi seco em estufa a 60°C até massa constante. Após a secagem, resfriou-se a amostra em dessecador para posterior pesagem. O conteúdo de holocelulose foi determinado empregando-se a Equação 2.17.

$$TH\% = \frac{MFH - MF}{MA} \times 100 \quad (2.16)$$

Onde TH% = teor de holocelulose em porcentagem; MF = massa do papel filtro seco (g); MA = massa da amostra inicial (g); e MFH = massa do papel filtro somada à massa de holocelulose após secagem em estufa (g).

Os resultados obtidos são referentes à amostra seca e sem extrativos, portanto, faz-se necessário corrigir os valores para a amostra original de acordo com a Equação 2.18:

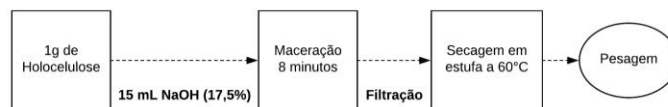
$$TH\% \text{ corrigido} = TH\% \times \left\{ \frac{100 - (TE\% - TU\%)}{100} \right\} \quad (2.17)$$

Onde TE%: Teor de extrativos e TU%: Teor de umidade.

3.5.3. Teor de α - Celulose

A α -celulose caracteriza-se como celulose não degradada por solução aquosa de hidróxido de sódio 17,5% (m/v). Dessa forma, a metodologia mais utilizada para mensurar o teor de α -celulose em uma amostra é por meio da determinação da fração

que não se dissolve em uma solução de hidróxido de sódio. A metodologia utilizada teve como base a norma Tappi T 203 cm-99. Expõe-se a seguir o esquema geral da metodologia utilizada.



Foram utilizados 1,0 g de holocelulose seca obtida no procedimento descrito no item 3.5.2. Esse conteúdo foi colocado em um almofariz e foram adicionados 15 mL de solução de NaOH a 17,5%. Aguardou-se dois minutos de contato e, então, iniciou-se a maceração do material por oito minutos com o auxílio de um pistilo. Terminado esse tempo, adicionou-se 40 mL de água destilada. Transferiu-se o conteúdo, quantitativamente, para o funil de Büchner. Agitação foi realizada para retirar quaisquer resquícios da α -celulose da parede do almofariz com água destilada.

O papel filtro contendo a α -celulose retida foi levado para uma estufa a 60 °C até massa constante. Após a secagem, resfriou-se a amostra em dessecador para posterior pesagem. O conteúdo de celulose- α foi determinado a partir da Equação 2.19.

$$TA\% = \left(\frac{MAF - MF}{MAH} \right) \times 100 \quad (2.18)$$

Onde TA %: teor de α -celulose em porcentagem; MF: massa do papel filtro limpo e seco (g); MFA: massa do papel filtro somada à massa de α -celulose (g); e MAH: massa da amostra de holocelulose (g).

Para obter o teor de α -celulose corrigido (TA% corrigido) foi necessário ter como base o teor de holocelulose corrigido (TH% corrigido) e aplicar a Equação 2.20:

$$TA\% \text{ corrigido} = \frac{TH\% \text{ corrigido} \times TA\%}{100} \quad (2.19)$$

3.5.4. Teor de Hemicelulose

Por meio dos valores dos teores de α -celulose (TA%) e holocelulose (TH%) corrigidos calculou-se o valor do teor de hemicelulose corrigido (THE%), em porcentagem, de acordo com a Equação 2.21:

$$THE\% = TH\%_{\text{corrigido}} - TA\%_{\text{corrigido}} \quad (2.20)$$

3.6. *Análise Elementar*

As análises dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas no Laboratório de Análise Elementar do Departamento de Química da UFMG, em analisador elementar CHN/S Perkin-Elmer (2400 série II). Cerca de 2,5 mg da amostra foi disposta em cápsulas de estanho e queimadas em temperatura próxima à 1000°C por 600 segundos, sob fluxo de gás hélio. A análise simultânea foi realizada em duplicata e em comparação com curva de calibração preparada com padrões de alta pureza.

3.7. *Análise Térmica*

Foi utilizado um analisador térmico TGA-51 da Shimadzu do Núcleo de Excelência em Reaproveitamento de Resíduos Sólidos do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais. As amostras foram dispostas em cadinhos de alumínio, utilizando nitrogênio ou ar sintético como gás de arraste, com vazão de 150 ml.min⁻¹ da temperatura ambiente até 600°C, com taxas de aquecimento de 5, 10, 15, 20, 25 e 30°C.min⁻¹. A massa das alíquotas analisadas foi de 20 mg com variação de 0,01 mg. O software do equipamento forneceu as curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétricas derivadas (DTG).

3.8. *Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier*

As análises foram conduzidas no Espectrofotômetro IRAffinity-1 FTIR (Shimadzu, Japão) com detector DLATGS (Deuterated Triglycine Sulfate Doped com L-Alanine) do Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, sendo os espectros gerados entre 4000 a 600 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹, 20 scans e apodização Happ-Genzel. O acessório de Reflectância Difusa (DRS8000A) foi empregado para as medições, e todas as análises foram conduzidas em atmosfera seca e temperatura controlada (18 ± 0.5 °C). As amostras foram previamente peneiradas até a fração 100 mesh e misturadas individualmente com Brometo de Potássio (KB_r) na proporção 1:10. O material de referência foi obtido previamente às medições, a partir de leituras do acessório contendo apenas KB_r. Os espectros foram mantidos na escala original.

3.9. *Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia*

Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de raios-X por dispersão de energia acoplado da marca Hitachi TM3000, do Laboratório de

Biomassa e Energia da Universidade Federal de São Carlos, *Campus* Sorocaba. As amostras foram dispostas em fitas de carbono e analisadas no aumento de 500 vezes. Quatro regiões, escolhidas de forma aleatória, foram utilizadas para análise EDS qualitativa dos elementos presentes nas amostras.

3.10. Poder calorífico superior e inferior

O poder calorífico superior (PCS) foi determinado por meio de bomba calorimétrica (IKA C-200) do Laboratório de Biomassa e Bioenergia da Universidade Federal de São Carlos, *Campus* Sorocaba. O poder calorífico inferior (PCI) foi determinado conforme Equação 2.22:

$$PCI = PCS - E_c \quad (2.21)$$

Sendo E_c a energia consumida para a evaporação da água (kcal/kg_{água}).

E_c foi calculada de acordo com a Equação 2.23:

$$E_c = E_v (9 * (H\%)/100) \quad (2.22)$$

Sendo E_v a energia de evaporação da água conforme convenção, 560 kcal/kg_{água}.

Foram realizadas análises estatísticas em nível de 0,05 de significância, ANOVA (Office Windows) e Teste Tukey (Software Past), para esse parâmetro.

3.11. Temperaturas de ignição e queima (T_{ig} e T_b)

3.11.1. Método da intersecção

Por meio da análise termogravimétrica foi possível determinar as temperaturas de ignição (T_{ig}) e a temperatura de queima (T_b) das amostras. O Modelo da Intersecção descrito por (LU; CHEN, 2015) em curvas realizadas em atmosfera oxidante de oxigênio foi utilizado:

1. Foram identificados dois pontos na curva TG: (A) Ponto no qual a linha vertical desenhada a partir do pico máximo do DTG cruza; (B) ponto onde a desvolatilização primária começa (início do primeiro evento de perda de massa);
2. Uma tangente foi traçada entre os pontos A e B, sendo a intersecção dessas linhas a T_i ;

Algumas biomassas possuem dois picos proeminentes da curva DTG. Dessa forma, a T_b foi determinada a partir do segundo pico do DTG.

3. Dois outros pontos na curva TG foram identificados: (C) Ponto no qual a linha vertical se cruza do segundo pico máximo de DTG; (D) ponto onde a curva TG se torna constante;
4. Uma tangente foi desenhada entre os pontos C e D, sendo a interseção desses dois pontos a T_b .

3.11.2. Método do desvio

A T_{ig} também pode ser determinada pelo Método do Desvio de duas curvas DTG, uma realizada em ar e outra em nitrogênio. É definida no ponto em que as curvas DTG nos processos de combustão e degradação se diferem. Mais precisamente, a temperatura de ignição é identificada na posição em que a diferença relativa entre as curvas DTG dos diferentes processos atinge 3%.

3.11.3. Método da conversão

Por meio do Método da Conversão é possível determinar a T_b , que é definida como a temperatura na qual a conversão de biomassa chega a 99%, ou a mais próxima a esse valor, nas curvas de ar.

4. Resultados

4.1. Classificação granulométrica

O conhecimento da distribuição dos tamanhos das partículas do material é imprescindível para proporcionar um contato mais adequado dos gases durante os processos propostos, uma vez que tais diferenças podem acarretar em uma queda de pressão do sistema. Apresentam-se na Tabela 2.1. os resultados da classificação granulométrica, média e variância, para as amostras de grãos defeituosos de café (GDC) e de sabugo de milho (SM).

Tabela 2. 1. Classificação granulométrica das amostras de grãos defeituosos de café (GDC) e de sabugo de milho

Peneiras		Amostras	
Tyler (mesh)	Abertura (mm)	GDC Média	SM Média
20	0,84	33,365 ± 4,737	21,294 ± 1,922
35	0,50	7,571 ± 2,771	5,717 ± 1,468
60	0,25	0,891 ± 0,339	1,032 ± 0,328
100	0,15	0,093 ± 0,005	0,911 ± 0,172

Observando a distribuição granulométrica das amostras nota-se que a maior fração de material encontra-se entre 20 e 35 mesh. O cálculo da análise de variância mostrou que há diferença significativa entre as granulometrias estudadas tanto para o café (F calculado = 372,96; P = 6,23.10⁻⁹) quanto para o milho (F calculado = 286,3; P=1,78.10⁻⁸). Por meio do Teste de Tukey, também tanto para o café quanto para o milho, foi possível determinar que as amostras a 20 e 35 mesh se diferenciaram entre si e também das de 60 e 100 mesh e, estas últimas, não se diferenciam entre si.

Com estruturas rijas e resistentes, esses materiais são de difícil maceração e cominuição. Portanto, nos maiores intervalos observou-se o maior agrupamento de partículas com o mesmo diâmetro.

4.2. Densidade aparente

A densidade aparente quantifica o volume do produto, ou seja, fornece o grau de compactação de um material, parâmetro imprescindível para a concepção adequada da engenharia de acondicionamento. A densidade aumenta conforme diminui o tamanho da partícula devido ao fato de que os espaços vazios entre essas partículas são menores. Assim, quanto maior a densidade aparente maior a massa que pode ser transportada ou armazenada num recipiente de volume fixo, minimizando assim os custos de transporte e armazenamento. As médias das densidades, aparente e em base seca, das diferentes granulometrias trabalhadas dos GDC estão apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2. 2. Médias da densidade aparente (kg/m^3) e em base seca (kg/m^3) dos grãos defeituosos de café (GDC) e do sabugo de milho (SM)

Granulometria (mesh)	Amostra			
	GDC		SM	
	Aparente (kg/m^3)	Base seca (kg/m^3)	Aparente (kg/m^3)	Base seca (kg/m^3)
20	557 \pm 0,21	521 \pm 0,07	112 \pm 0,22	103 \pm 0,03
35	559 \pm 0,19	522 \pm 0,06	187 \pm 0,15	173 \pm 0,07
60	562 \pm 0,11	526 \pm 0,05	230 \pm 0,10	211 \pm 0,07
100	583 \pm 0,20	545 \pm 0,11	294 \pm 0,12	270 \pm 0,08

Comparado à madeira, que apresenta densidade média entre 100 a 300 kg/m^3 (MACHADO; SANTANNA; LIMA; CARVALHO *et al.*, 2009; N-S HON; SHIRAIISHI, 2000), os GDC e o SM apresentaram valores altos de densidade, tanto aparente quanto em base seca. O SM obteve menores densidades do que os GDC. O teste de variância mostrou que, para os GDC não houve diferença significativa entre as granulometrias estudadas (F calculado = 0,012; $P = 0,99$) e, confirmado pelo teste de Tukey, que não apresentou variação entre elas. Já o SM apresentou variação significativa entre as granulometrias (F calculado = 9766,64; $P = 1,37 \cdot 10^{-14}$) e, o teste de Tukey mostrou que todas elas variam significativamente entre si.

A distribuição granulométrica e a densidade aparente se relacionam intimamente com as propriedades que um produto final, após compactação, pode apresentar como, por exemplo, resistência mecânica. Um mesmo material pode apresentar diferentes comportamentos de expansão e resistência em função da granulometria, sendo que, quanto menor a granulometria a tendência é aumentar a sua resistência (MACHADO; SANTANNA; LIMA; CARVALHO *et al.*, 2009). Uma vez que, quanto menor a granulometria maior será a densidade aparente, os dados obtidos de classificação granulométrica corroboram os resultados obtidos.

4.3. Análise Imediata

Os valores médios e os respectivos desvios padrão da análise imediata das amostras são apresentados na Tabela 2.4., conferindo uma visualização geral dos resultados obtidos.

Tabela 2. 3. Análise imediata (%) das amostras de grãos defeituosos de café (GDC) e sabugo de milho (SM)

	Umidade (%)	Voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono Fixo (%)
GDC	6,50 \pm 0,05	71,45 \pm 0,25	3,14 \pm 0,31	21,94 \pm 0,22
SM	7,98 \pm 0,05	70,01 \pm 0,29	2,80 \pm 0,18	21,58 \pm 0,22

4.3.1. Umidade

O teor de umidade determinado experimentalmente para os GDC foi de 6,50%, valor abaixo dos encontrados para os resíduos da atividade cafeeira comumente utilizados como recurso energético como, por exemplo, a borra que possui cerca de 80% de umidade (MUSSATTO; MACHADO; MARTINS; TEIXEIRA, 2011) assim que obtida e 10% de umidade após secagem (SILVA; NEBRA; MACHADO SILVA; SANCHEZ, 1998); as cascas e a palha, que também possuem média de 10% de umidade (REIS ORSINI; MOSCARDINI FILHO; MERCURI; ROSÁRIO MATOS *et al.*, 2011).

O teor médio de umidade encontrado para o SM foi de 7,80%, valor acima do encontrado para os GDC, porém, próximo dos descritos na literatura para este resíduo. Chang et al. (1998) secaram as amostras em estufa, a 105°C, por tempo indeterminado, variando as granulometrias. Pelo protocolo utilizado por Kaliyan e Morey (2010), uma quantidade grande e representativa de amostra foi utilizada, cerca de 25g, seca a 103°C por 24 horas. Muazu e Stegemann (2015) utilizaram-se de atmosfera inerte de nitrogênio. Liu et al. (2014) e Du et al. (2015) levaram o material para secagem a 105°C por 24 horas. A metodologia utilizada neste trabalho foi determinada pela disponibilidade de equipamento e da utilização de um protocolo com maior probabilidade de aceitação em futuras publicações devido a sua maior representatividade. As variáveis mostram que os diferentes tipos de metodologias empregadas para a determinação do teor de umidade para o SM conferem resultados semelhantes.

Considerando que o bagaço de cana-de-açúcar, biomassa mais utilizada como recurso energético alternativo, apresenta teores médios de umidade de cerca de 8% somente após um processo de pré-secagem, pois o resíduo obtido logo após a moagem apresenta teores de umidade de cerca de 50% (KATYAL; THAMBIMUTHU; VALIX, 2003), os GDC e o SM, com 6,5% e 7,8% de umidade, respectivamente, são matérias-primas em potencial considerando-se somente esse parâmetro.

4.3.2. Voláteis

Compreende-se como voláteis a fração da amostra que se evapora quando esta é elevada a altas temperaturas. O teor de voláteis determinado experimentalmente para os GDC foi de 71,41%, valor médio aos encontrados para os resíduos de café utilizados como recursos energéticos como, por exemplo, a borra (70 – 85%) (JEGUIRIM;

LIMOUSY; DUTOURNIE, 2014), as cascas (78,5%) (SUAREZ; LUENGO, 2003), o pergaminho (79,1%) (PAULA; TRUGILHO; NAPOLI; BIANCHI, 2011) e a palha (86,2%) (REIS ORSINI; MOSCARDINI FILHO; MERCURI; ROSÁRIO MATOS *et al.*, 2011).

O teor médio de voláteis encontrado para o SM foi de 71,01%, valor próximo dos GDC. O valor obtido experimentalmente encontrou-se entre os resultados já publicados na literatura (78,7 – 81,08%), com baixo desvio padrão (DEMIRBAŞ, 2003). No estudo de Wang *et al.* (2012) os autores caracterizaram três amostras diferentes de SM provenientes de diferentes regiões dos Estados Unidos, mostrando que, apesar de serem exemplares da mesma espécie e cultivados em condições edafoclimáticas similares, os materiais apresentaram diferenças (79.65% / 80.32% / 81.08%). Dessa forma, além das variações nos procedimentos metodológicos adotados e dos equipamentos utilizados, as características do solo e clima de cultivo são fatores que interferem diretamente na constituição da matéria-prima.

Os resultados obtidos para ambas as amostras foram acima dos valores encontrados na literatura para palha e cascas de arroz 65,47%, 63,52 %, respectivamente (JENKINS; BAXTER; MILES JR; MILES, 1998; PAULA; TRUGILHO; NAPOLI; BIANCHI, 2011), resíduos de soja, 69,6% e cascas de coco, 70,5% (WERTHER; SAENGER; HARTGE; OGADA *et al.*, 2000) resíduos muito utilizados como precursores energéticos alternativos. Dessa forma, ambas apresentam potencial como fonte energética.

De acordo com LEWANDOWSKI e KICHERER (1997) a biomassa ao apresentar um alto teor de voláteis tem maior facilidade de incendiar e queimar, pois sua reatividade será maior. Porém, é maior a dificuldade de controle do processo. Um alto teor de materiais voláteis pode também afetar o procedimento de combustão em geral.

4.3.4. Cinzas

As cinzas representam os minerais presentes na constituição das amostras. Por meio da combustão há a liberação de gases e a consequente eliminação de oxigênio, carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, restando somente os minerais constituintes. Os resultados obtidos para os GDC (3,14%) quando comparados aos encontrados na literatura para os demais resíduos da produção agrícola dessa cultura são favoráveis, sendo próximos aos obtidos para palha (3,20%) (REIS ORSINI; MOSCARDINI FILHO; MERCURI; ROSÁRIO MATOS *et al.*, 2011).

Para o SM o teor médio de cinzas encontrado foi de 2,80%, valores próximos dos encontrados na literatura para este resíduo, que variaram de 0,9 a 2,61% (CHANG; CHANG; C.Y.; LEE *et al.*, 1998).

Um alto teor de cinzas, maior do que 7%, acarreta uma diminuição da eficiência do processo de combustão devido ao maior consumo de oxigênio para degradar as cinzas e pela perda de calor com a saída destas do reator. Além disso, em processos de gaseificação, o teor de cinzas promove entupimento e incrustações, causando avarias no maquinário do equipamento. Assim como a umidade, o teor de cinzas interfere no poder calorífico causando perda de energia, além de prejudicar a transferência de calor (JENKINS; BAXTER; MILES JR; MILES, 1998).

Os resultados obtidos quando comparados aos valores encontrados na literatura para outros resíduos utilizados como fontes energéticas, são bem inferiores. Para o bagaço de cana-de-açúcar, a média é de 11,30% (DEMIRBAŞ, 2003); para os resíduos da soja, 5,1% (WERTHER; SAENGER; HARTGE; OGADA *et al.*, 2000) e para cascas de arroz, 23% (DEMIRBAŞ, 2003).

4.3.5. Carbono Fixo

O teor de carbono fixo está relacionado à quantidade de cinzas e voláteis presentes nas amostras, pois se caracteriza como a massa final, após a saída dos compostos voláteis, excluindo as cinzas e o teor de umidade. Os GDC apresentaram teor de carbono fixo na média de 21,94%, valor acima do encontrado por Paula *et al.* (2011) para pergaminho (19,90%) e acima dos valores da borra (14,9% – 17,46%) e de cascas (19,1%) (SUAREZ; LUENGO, 2003).

O teor de carbono fixo encontrado para o SM foi de 21,58%, valor acima dos descritos na literatura para o resíduo (13,73% – 18,54%) (EBELING; JENKINS, 1985).

Comparando as amostras estudadas com o bagaço de cana-de-açúcar ~ 17,16%, cascas de arroz ~16,22% e resíduos da produção de soja ~19% e ~18,06%, biomassas comumente utilizadas como recursos energéticos, os GDC e o SM apresentaram valores acima (JENKINS; BAXTER; MILES JR; MILES, 1998).

O percentual de carbono fixo estabelece a quantidade de calor gerado, quanto maior este valor, mais lentamente o combustível irá queimar (JENKINS; BAXTER; MILES JR; MILES, 1998). Dessa forma, os valores obtidos foram satisfatórios, demonstrando resistência térmica. Os resultados obtidos das análises imediatas, principalmente para o SM, diferiram de alguns estudos encontrados na literatura pelo

fato da utilização de diferentes metodologias e equipamentos e, além disso, deve-se considerar a complexidade dos materiais orgânicos, suas particularidades conforme a região de cultivo, que interferem em sua composição química e, por conseguinte, em suas características finais.

4.3.6. Extrativos Totais

Apresentam-se na Tabela 2.4. os resultados obtidos das extrações realizadas com solvente orgânico e água quente para os GDC e SM.

Tabela 2. 4. Teor de extrativos, em solvente orgânico e em água quente, dos grãos defeituosos de café (GDC) e sabugo de milho (SM)

Amostra	Extrativos em água quente (%)	Extrativos em solvente orgânico (%)	Extrativos Totais (%)
GDC	39,77 ± 4,28	12,77 ± 2,38	52,00
SM	15,72 ± 2,54	15,7 ± 0,57	28,5

Observa-se maior extração em água quente do que no solvente para os GDC. Essa porcentagem foi significativamente superior quando comparada com a mesma amostra extraída em solvente e com as amostras de SM, extraída tanto em solvente como em água quente. Para o SM, não se observa grande diferença nas porcentagens de extração entre a extração em água quente e em solvente. Dessa forma, havendo a necessidade de se realizar um processo extrativo, a fim de se obter uma amostra mais refinada sem considerar a gama de substâncias extraídas, a extração em água quente seria a mais indicada. Apresenta-se na Tabela 2.5. uma visão geral de diferentes biomassas e os respectivos teores de extrativos totais encontrados na literatura.

Tabela 2. 5. Teores de extrativos de biomassas diversas

Amostras	% de Extrativos	Referência
Cascas de oliveira	6,89	(DEBIAGI; PECCHI; GENTILE; FRASSOLDATI <i>et al.</i> , 2015)
Switchgrass	16,99	(DEBIAGI; PECCHI; GENTILE; FRASSOLDATI <i>et al.</i> , 2015)
Serragem de Pinho	4,0	(LIU; QUEK; BALASUBRAMANIAN, 2014)
Cascas de arroz	6,2 / 4,1	(LIU; QUEK; BALASUBRAMANIAN, 2014; PROTÁSIO; BUFALINO; TONOLI; JUNIOR <i>et al.</i> , 2013)
Cascas de trigo	6,4	(GOENKA; PARTHASARATHY; GUPTA; BIYAHUT <i>et al.</i> , 2015)
Fibra de coco	6,9	(LIU; QUEK; BALASUBRAMANIAN, 2014)
Cascas de coco	8,4	(LIU; QUEK; BALASUBRAMANIAN, 2014)
Bagaço de cana de açúcar	16,6 / 11,8	(GOENKA; PARTHASARATHY; GUPTA; BIYAHUT <i>et al.</i> , 2015; PROTÁSIO; BUFALINO; TONOLI; JUNIOR <i>et al.</i> , 2013)
Resíduo de café solúvel	54	(PUJOL; LIU; GOMINHO; OLIVELLA <i>et al.</i> , 2013)
Café instantâneo	34 – 38%	(PAN; YAN; ZHU; LI, 2013)
Cascas e pergaminho de café	8,6	(PROTÁSIO; BUFALINO; TONOLI; JUNIOR <i>et al.</i> , 2013)
Folha de milho	20,79	(MEI; CHE; YANG; DRAPER <i>et al.</i> , 2016)
Haste do milho	12,39	(MEI; CHE; YANG; DRAPER <i>et al.</i> , 2016)
Raiz do milho	10,03	(MEI; CHE; YANG; DRAPER <i>et al.</i> , 2016)
Sabugo de milho	6,4 / 8,03	(CHEN; LIU; MA; ZHANG <i>et al.</i> , 2014; MEI; CHE; YANG; DRAPER <i>et al.</i> , 2016)

O valor obtido experimentalmente para GDC é muito elevado quando comparado às demais biomassas, assim como para o SM. Na madeira, matéria-prima mais comumente utilizada na atualidade para a produção de biocarvão, a quantidade de extrativos varia extraordinariamente. Alguns tipos de madeira como Quebracho Colorado (*Schinopsis balansae*), típicas da América do Sul, contêm até 40% de extrativos. Outras espécies, como a *Noruega abeto*, uma conífera, apenas 1–2%, ou até menos. Para *Eucalyptus sp.* o percentual de extrativos totais varia entre 6 % a 9% (ROFFAEL, 2016). Além das variações dos procedimentos metodológicos adotados, dos equipamentos e solventes utilizados, as características intrínsecas da biomassa podem ser a explicação para essa disparidade, como pode ser observada a mesma variação para espécies diferentes de madeira.

As propriedades químicas da biomassa interferem, juntamente com a umidade, no poder calorífico superior, além de influenciar na qualidade do carvão. Altos teores de extrativos são relacionados a um poder calorífico mais elevado, sendo uma vantagem ou forte indicador para a potencial produção de biodiesel, bioetanol, biometanol, bio-óleo, biocombustíveis e bioquímicos, além da possibilidade de recuperação de lipídios, proteínas, gorduras, óleos, terpenos, taninos, resinas, açúcares, amidos, ácidos orgânicos, sais inorgânicos e outros compostos orgânicos para aplicação nos mais variados processos industriais (BROWNING, 1963).

4.4. Análise Elementar

Estão dispostos na Tabela 2.6. os resultados da análise elementar, apresentando a porcentagem presente de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (por diferença) das amostras de GDC e SM.

Tabela 2. 6. Porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (por diferença) presentes nas amostras de grãos defeituosos de café e sabugo de milho

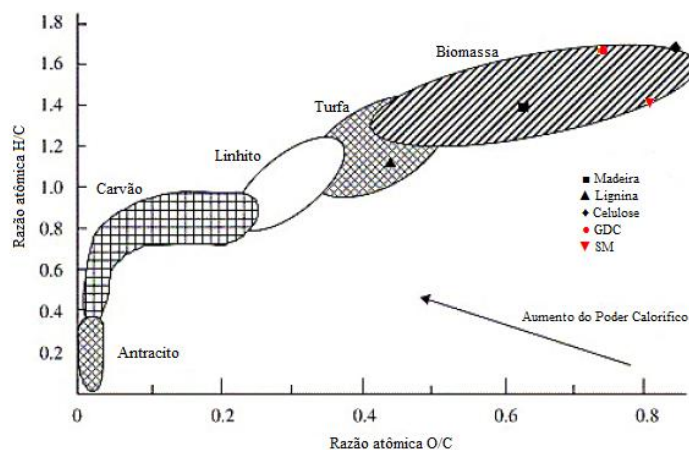
Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	H/C	O/C
GDC	45,78	5,27	0,42	48,51	1,74	0,74
SM	45,95	6,64	2,38	45,02	1,39	0,80

Esses resultados confirmam os altos teores de carbono e oxigênio e a baixa porcentagem de nitrogênio e hidrogênio das biomassas, indicando a viabilidade de uso para a produção de energia.

Para os processos de conversão térmica o conhecimento das razões H/C e O/C são mais importantes do que suas porcentagens individuais. De modo geral, biomassas apresentam maiores razões de H/C e O/C quando comparadas aos combustíveis fósseis.

A celulose é o constituinte mais oxigenado e saturado presente em biomassa vegetal, apresentando as razões de H/C e O/C valores de 1,8 e 0,9 respectivamente. A lignina é o mais insaturado com razões de H/C e O/C de 1,2 e 0,35, respectivamente. O diagrama de Van Krevelen, apresentado na Figura 2.1, ilustra as proporções de H/C e O/C para uma variedade de combustíveis, desde biomassa até turfa, linhito, carvão e antracito.

Figura 2. 1. Diagrama de Van Krevelen para vários combustíveis sólidos (Adaptado).



De forma clara é possível visualizar que biomassas possuem razões muito mais altas de H/C e O/C quando comparadas ao carvão de origem fóssil, demonstrando as diferenças químicas entre esses materiais. O carvão fóssil é produto de uma carbonização natural, lenta e realizada em condições de altas pressões e temperatura, já a biomassa não. O carbono presente é em sua maioria oxidado, o que reduz a concentração total. As ligações H-C e O-C são menos energéticas do que as ligações C-C, por esse motivo, biomassas apresentam valores energéticos mais baixos do que o carvão (MCKENDRY, 2002). As altas razões encontradas para as biomassas estudadas podem ser justificadas pelos altos valores de voláteis determinados pela análise imediata. Os valores obtidos são similares aqueles reportados para outras biomassas como madeira de eucalipto, bambú e bagaço de cana-de-açúcar (ROCHA; GOMES; SERMYAGINA; CARDOSO *et al.*, 2015).

4.5. Teores Lignocelulósicos

4.5.1. Lignina

Ragauskas; Beckham; Bidy; Chandra *et al.* (2014) afirmam que a lignina é um dos constituintes mais importantes na produção do carvão vegetal, pois se relaciona diretamente com rendimento gravimétrico da carbonização e a qualidade do carvão

produzido. Tais correlações são devido à natureza química complexa da molécula, que, além de apresentar maior resistência à decomposição térmica, também apresenta maior porcentagem de carbono elementar em sua composição quando comparada com as moléculas de celulose e hemicelulose (PASANGULAPATI; RAMACHANDRIYA; KUMAR; WILKINS *et al.*, 2012). Os valores obtidos para os teores de lignina total, solúvel e insolúvel, das amostras estão apresentadas na Tabela 2.7.

Tabela 2. 7. Teores de Lignina Solúvel (%LS), Insolúvel (%LI) e Total das amostras de grãos defeituosos de café (GDC) e sabugo de milho (SM)

Amostra	%LI	%LS	%Total
GDC	2,51 ± 0,38	0,90 ± 0,01	3,41
SM	7,8 ± 0,92	1,29 ± 0,01	9,09

Segundo Pham e Preedy (2015) o teor de lignina em grãos crus de café está em torno de 3%, tanto para cafés arábica quanto robusta. Sabe-se que o grau de maturação e o tempo de armazenamento influenciam a quantidade de lignina encontrada nos grãos (PHAM; PREEDY, 2015). De acordo com (BOBBIO; BOBBIO, 2001) a pectina presente nos tecidos vegetais degrada-se com o envelhecimento do mesmo, havendo perda de rigidez estrutural. Parte dessa perda é compensada pela formação de lignina, o que torna o tecido rígido. Os valores encontrados experimentalmente estão acima dos valores determinados por Sivetz (1963), citado por Carvalho (1998), que encontrou cerca de 2% de lignina em café verde e, abaixo dos encontrados por Pimenta (2001), que obteve resultados na faixa de 7,0 % a 7,8% em cafés guardados por até sete dias.

Para o SM os valores obtidos estão abaixo dos determinados por Shariff; Aziz; Ismail; Abdullah (2016), que encontraram uma média de 11% e, acima dos encontrados por Pérez-Rodríguez; García-Bernet; Domínguez (2016), cujos valores estão na média dos 2,7%.

Em espécimes tipicamente utilizados para a produção de carvão vegetal, têm-se um teor de lignina entre 15 – 30%. O teor de lignina varia conforme a espécie vegetal; em coníferas (*pinus*) seu teor é de aproximadamente 30%, em espécies folhosas (eucalipto) esse teor pode variar entre 15 a 24% (FENGEL; WEGENER, 1989). Para o bagaço de cana-de-açúcar, o teor de lignina encontra-se próximo dos 20% (YU; ZHUANG; YUAN; QI *et al.*, 2013).

4.5.2. Holocelulose

Para a utilização energética, o interesse é por biomassas com baixos teores de holocelulose. Os GDC apresentaram média de 40% de holocelulose e, o SM, 55%. Os resultados obtidos para as matérias-primas estudadas, quando comparados com biomassas que já tiveram seu potencial energético amplamente estudado como, por exemplo, bagaço de cana-de-açúcar (62%), serragem (52,9%), cascas de arroz (53%) e cascas de trigo (70%), apresentam resultados satisfatórios (GOENKA; PARTHASARATHY; GUPTA; BIYAHUT *et al.*, 2015). Para diferentes tipos de madeira o teor de holocelulose varia conforme a severidade do pré-tratamento térmico utilizado, de 52 a 75%, alterando também o seu poder calorífico, de 19,35 a 23 MJ/kg (LEE; KIM; LEE; LEE, 2012).

Baixos teores de holocelulose indicam alto teor de lignina e celulose, o que confere vantagem de utilização do material como biocombustível sólido, uma vez que contribuem para o conteúdo de carbono fixo. Os dados obtidos, dessa forma, estão de acordo com o esperado, uma vez que o resultado obtido para carbono fixo desse material (item 3.4) mostrou que as amostras apresentaram teores de carbono fixo maiores dos que os encontrado na literatura.

4.5.3. Celulose

Elevados teores de celulose são desejados em biomassas com finalidade energética. Os GDC e o SM apresentaram teores (médias 28,83% e 33,90%, respectivamente) na faixa dos encontrados para biomassas com potencial energético já bastante explorados como, por exemplo, serragem (31,5%), cascas de arroz (34%) e cascas de trigo (38,2 %), com exceção do bagaço de cana-de-açúcar, que possui um alto teor de celulose (36 – 40,9%) (GOENKA; PARTHASARATHY; GUPTA; BIYAHUT *et al.*, 2015; IRANMAHBOOB; NADIM; MONEMI, 2002). He e Hu (2013) encontraram valores médios de 47,68% para celulose em *Eucalyptus* sp. Para a serragem de *Pinus* sp., de acordo com (FENGEL; WEGENER, 1989) o teor médio de celulose para essa madeira é de 42%.

Os valores encontrados encontram-se no limiar do ideal do procurado em biomassas energéticas, porém, deve-se levar em consideração o conjunto das características e não somente um fator isolado.

4.5.4. Hemicelulose

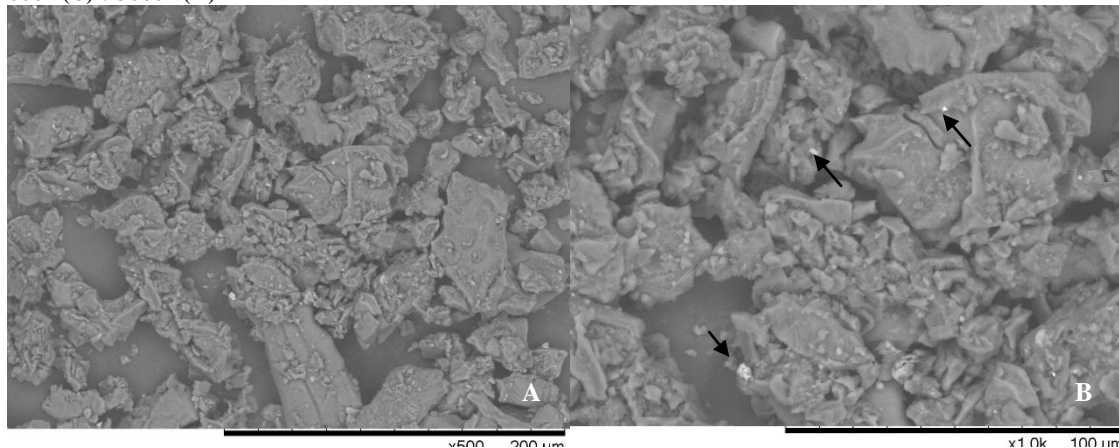
Em biomassas com finalidade energética deseja-se encontrar baixos teores de hemicelulose, pois, esta atua com uma barreira entre a lignina e a celulose, componentes altamente energéticos.

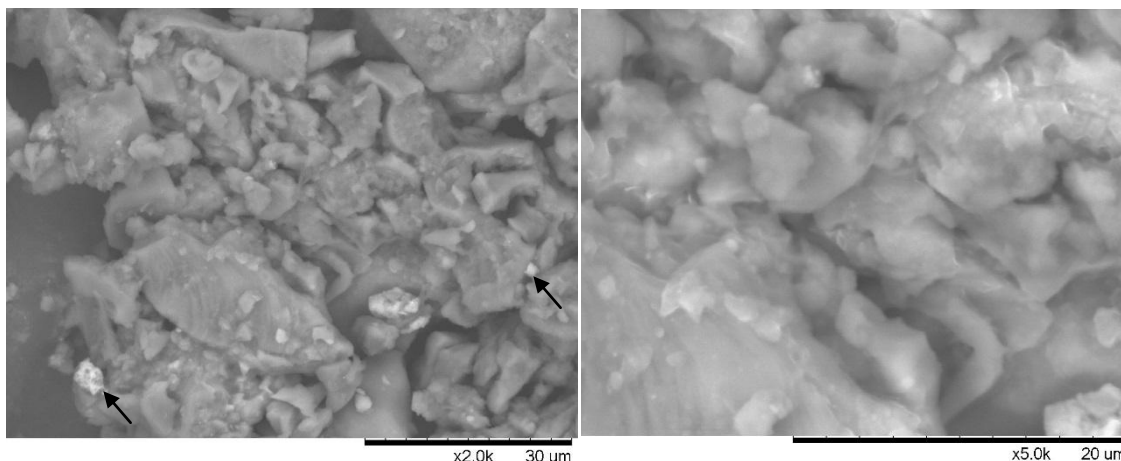
Os GDC apresentaram teores baixos de hemicelulose (6,05%) quando comparados ao SM (27,05%) e com outras biomassas energéticas como, por exemplo, pellets de pinus (16%), serragem (21,4%), cascas de arroz (27,3%) e cascas de trigo (31,9 %), até mesmo quando comparados com o bagaço de cana-de-açúcar, um ótimo recurso energético (23,3%) (GOENKA; PARTHASARATHY; GUPTA; BIYAHUT *et al.*, 2015; IRANMAHBOOB; NADIM; MONEMI, 2002). Para *Eucalyptus* sp., He e Hu (2013) encontraram valores médios de 19% de hemicelulose, e (FENGEL; WEGENER, 1989) determinaram uma média de 27% para coníferas.

4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia

As imagens de MEV dos GDC secos (Figura 2.2.A. B. C. e D) revelaram uma amostra de aspecto granular que não apresenta grande diversificação morfológica. Não se observa grandes variações de tons, o que infere uma superfície sem grandes reentrâncias, observações que se confirmam com a análise das imagens dos maiores aumentos. Não há poros ou reentrâncias estruturadas, não se observa fragmentação. Nota-se a presença de pequenos grânulos brancos que, de acordo com a análise de EDS, é associado ao potássio. Além do potássio, as análises de EDS indicaram a presença de carbono, oxigênio, cálcio, magnésio e fósforo.

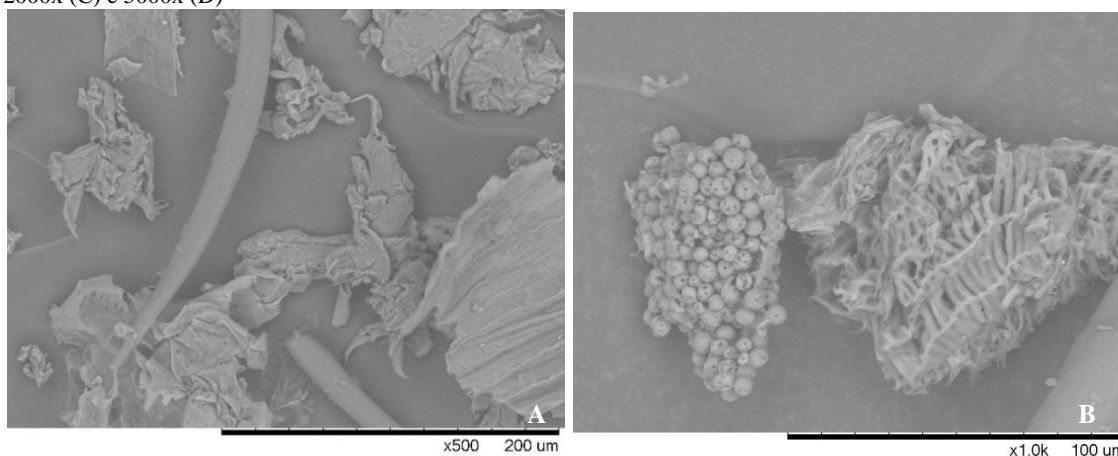
Figura 2. 2. Microscopia eletrônica de varredura dos grãos defeituosos de café nos aumentos de 500x (A), 1000x (B), 2000x (C) e 5000x (D)

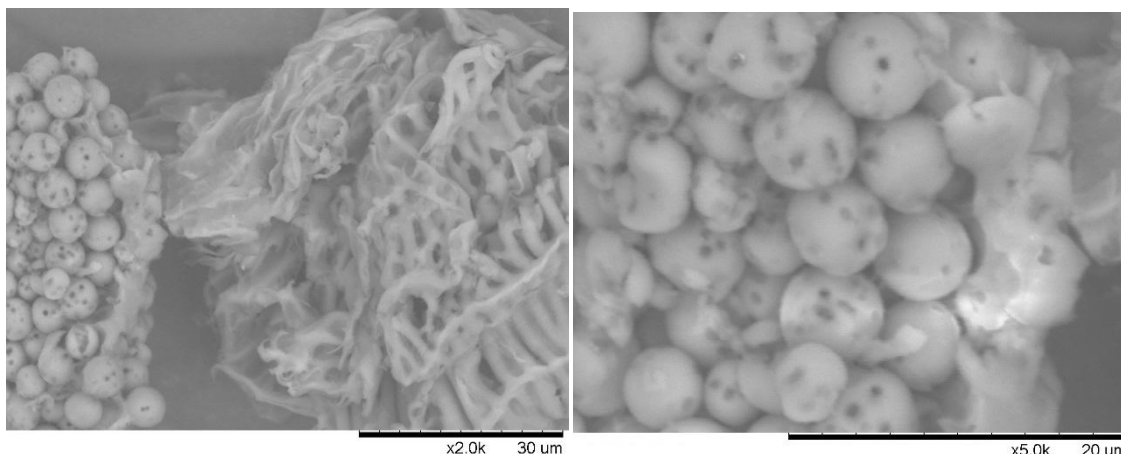




Diferentemente dos GDC, as imagens de MEV do SM no aumento de 500x (Figura 2.3.A) revelou uma amostra com macroestruturas variadas. Observam-se fragmentos sem forma definida, em formato de filamento e uma grande superfície com aspecto que aparenta camadas estruturadas. As poucas diferenças de tons encontrados indicam baixa variação de profundidades. Com o aumento da escala para 1000x (Figura 2.3.B) é possível observar que o material possui grande diversificação microestrutural. É possível observar pequenas esferas que formam cachos, com pequenos pontos em sua superfície, ao lado de outra estrutura, completamente diferente, de aspecto filamentoso. No aumento de 2000x (Figura 2.3.C) é possível verificar a grande diferença entre essas estruturas. No aumento de 5000x (Figura 2.3.D) visualiza-se um grande número de poros, dispersos. A análise de EDS identificou a presença de altas concentrações de carbono e oxigênio, e de outros elementos, em concentrações mais baixas, como potássio, cálcio e fósforo.

Figura 2. 3. Microscopia eletrônica de varredura do sabugo de milho nos aumentos de 500 vezes (A), 1000x (B), 2000x (C) e 5000x (D)





4.7. Análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier pelo método DRIFT's

Apresentam-se nas Figuras 2.4. e 2.5. os espectros de infravermelho por Transformada de Fourier, pelo método DRIFT's, dos GDC e do SM, com destaque para os principais estiramentos relacionados aos grupos funcionais presentes.

Figura 2. 4. Espectro de infravermelho por Transformada de Fourier pelo método de DRIFT's dos grãos defeituosos de café (GDC)

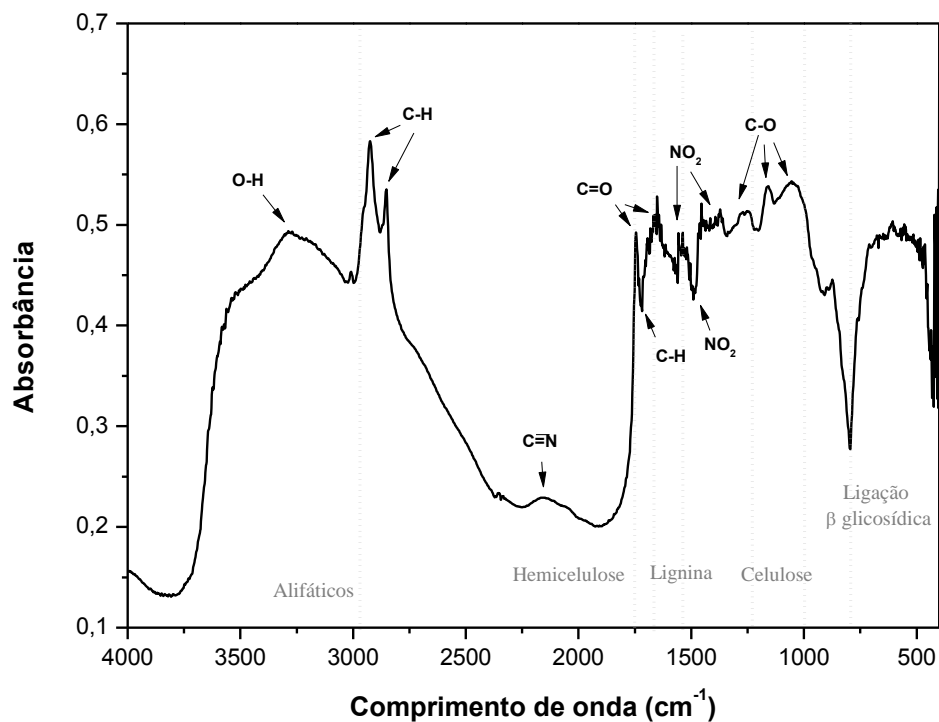
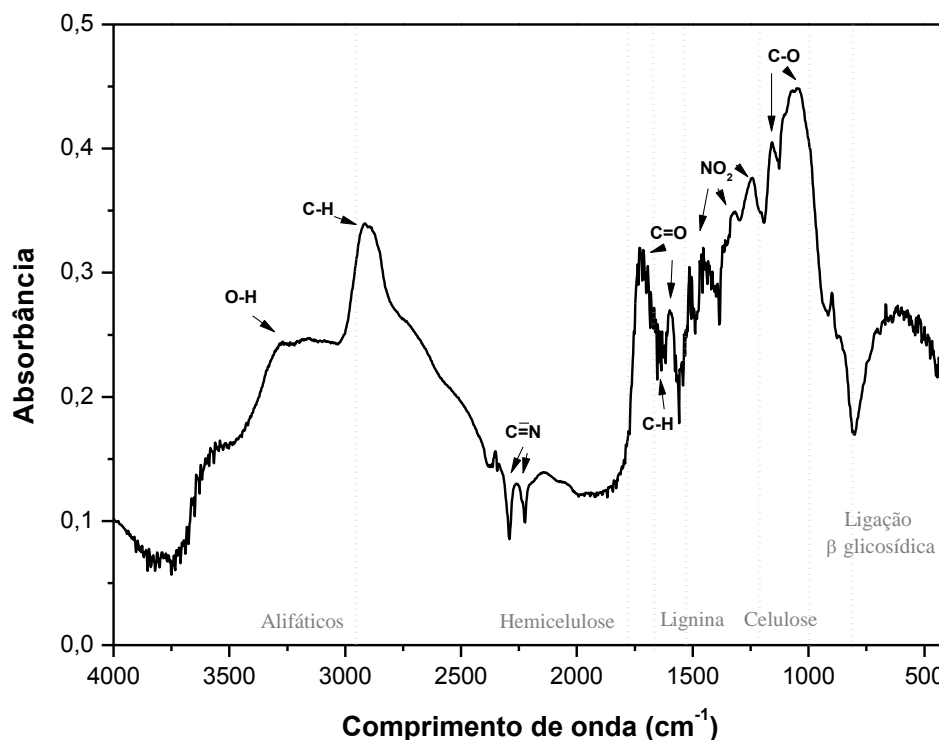


Figura 2. 5. Espectro de infravermelho por Transformada de Fourier pelo método de DRIFT's do sabugo de milho (SM)



Ter uma noção prévia dos constituintes do material como a presença de anéis aromáticos, cetonas e alcoóis e seu deslocamento de absorção característico, auxilia na atribuição de diferentes regiões espectrais dos componentes majoritários da biomassa (KRISTENSEN; THYGESEN; FELBY; JØRGENSEN *et al.*, 2008). Nota-se uma banda por volta de 3200 cm^{-1} na região de estiramento de O–H, que pode ser relacionada à presença de alcoóis, grupos fenólicos e água (WILSON ARAÚJO; MIGUEL, 2004). Para os GDC, identificam-se claramente dois picos de absorção a 2923 e 2854 cm^{-1} que são atribuídos às vibrações assimétricas por estiramento das ligações C–H de grupamentos metila ($-\text{CH}_3$) das moléculas de cafeína e de lipídeos, respectivamente (CRAIG; FRANCA; OLIVEIRA, 2011). Para o SM, o pico de absorção a 2854 cm^{-1} é atribuído às vibrações assimétricas por estiramento das ligações C–H de grupamentos metilenos das moléculas de lipídeos. Picos de absorção na região entre $2250\text{--}1850\text{ cm}^{-1}$ são comumente relacionadas à presença de compostos aromáticos, porém, é comum picos nessa região devido à interferência do CO_2 atmosférico. Na faixa entre $1800\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$ têm-se a absorção do grupo funcional carbonila (C=O). O café apresenta diferentes compostos que possuem esse grupamento como cetonas, aldeídos, ácidos aromáticos e lipídeos (CRAIG; FRANCA; OLIVEIRA, 2011; LYMAN; BENCK; DELL; MERLE *et al.*, 2003), além da hemicelulose e lignina

(KUMAR; PUROHIT; RANA; KANDPAL, 2002), assim como o SM. Picos entre 1570–1500 cm^{-1} e 1380–1300 cm^{-1} , de maneira concomitante, é característica da presença de grupos nitrogenados (NO_2). A região entre 1300–1000 cm^{-1} representa as vibrações de estiramento C–O e relaciona-se com éteres, grupos funcionais dos carboidratos e encontrados nas celuloses e hemicelulose. Segundo Undri; Abou-Zaid; Briens; Berruti *et al.* (2015), a região pode apresentar muitas bandas e, ondas abaixo dos 1600 cm^{-1} , que se relacionam a presença de um maior número de compostos orgânicos. Para a amostra em questão, têm-se a presença de estiramentos C–O de alcoóis primários e secundários em 1064 cm^{-1} , a 1160 cm^{-1} têm-se os estiramentos de ligações glicosídicas C–O–C e 1100 cm^{-1} , vibrações aromáticas C–O–C (WILSON ARAÚJO; MIGUEL, 2004). O pico a 900 cm^{-1} refere-se a ligações β –(1–4) glicosídicas, encontradas também na celulose (ZHAO; WANG; LIU, 2008).

4.8. *Análise Térmica da biomassa seca*

A conversão térmica de materiais lignocelulósicos é um processo extremamente complexo devido ao grande número e diversidade das reações que transcorrem (DAMARTZIS; VAMVUKA; SFAKIOTAKIS; ZABANIOTOU, 2011; JIANG; NOWAKOWSKI; BRIDGWATER, 2010). A complexidade de biomassas vegetais varia conforme a cultura, modo e condições edafoclimáticas de cultivo, dentre outros fatores (WANG; HUSTAD; E.; GRONLI, 2012). Essas particularidades, além da grande heterogeneidade de sua estrutura, faz com que o processo de conversão térmica seja extremamente complexo (DAMARTZIS; VAMVUKA; SFAKIOTAKIS; ZABANIOTOU, 2011; LIU; JIANG; YU, 2015). As proporções de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e a presença de sais inorgânicos podem interferir diretamente no comportamento térmico da biomassa (CONESA; URUEÑA; DÍEZ, 2014), pois esses constituintes apresentam comportamentos térmicos distintos devido às diferenças inerentes de suas estruturas químicas.

Estudos anteriores mostram que a decomposição da biomassa pode ser dividida em diferentes etapas individuais (perda de água, degradação da hemicelulose, da celulose e por fim, da lignina), sobrepostas (CHEN; HU; ZHU; GUO *et al.*, 2015; CONESA; URUEÑA; DÍEZ, 2014; SANTOS; DWECK; VIOTTO; ROSA *et al.*, 2015), que são identificadas por meio das curvas DTG, que apontam de forma mais clara as etapas de degradação da biomassa e, além disso, evidenciam as regiões de combustão, pois, a dimensão dos picos é diretamente proporcional à reatividade dos componentes

presentes (KOK; ÖZGÜR, 2013). Por meio da análise dos picos DTG (Figura 2.6.A e Figura 2.7.A), que demonstra o processo térmico dos GDC e do SM, respectivamente, em atmosfera oxidante até 600°C, é possível definir quatro etapas distintas de degradação das amostras.

Figura 2. 6. Curvas TG e DTG dos grãos defeituosos de café (GDC), em taxa de aquecimento de 15°C/min em atmosfera oxidante (A) e inerte (B) até a temperatura de 600°C, sob pressão atmosférica

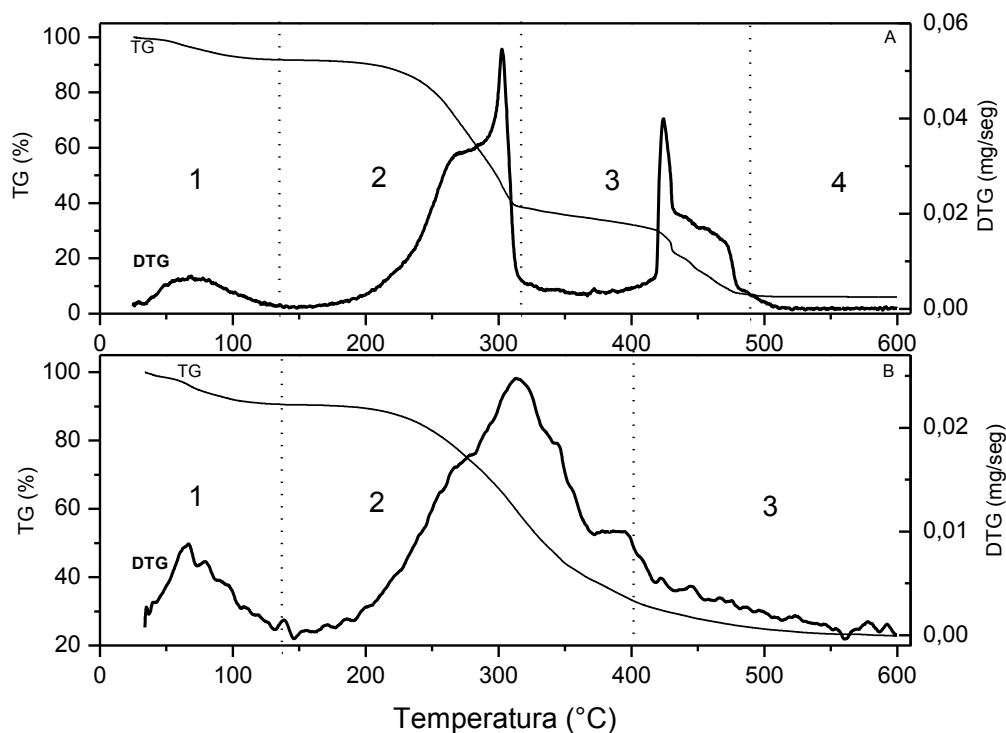
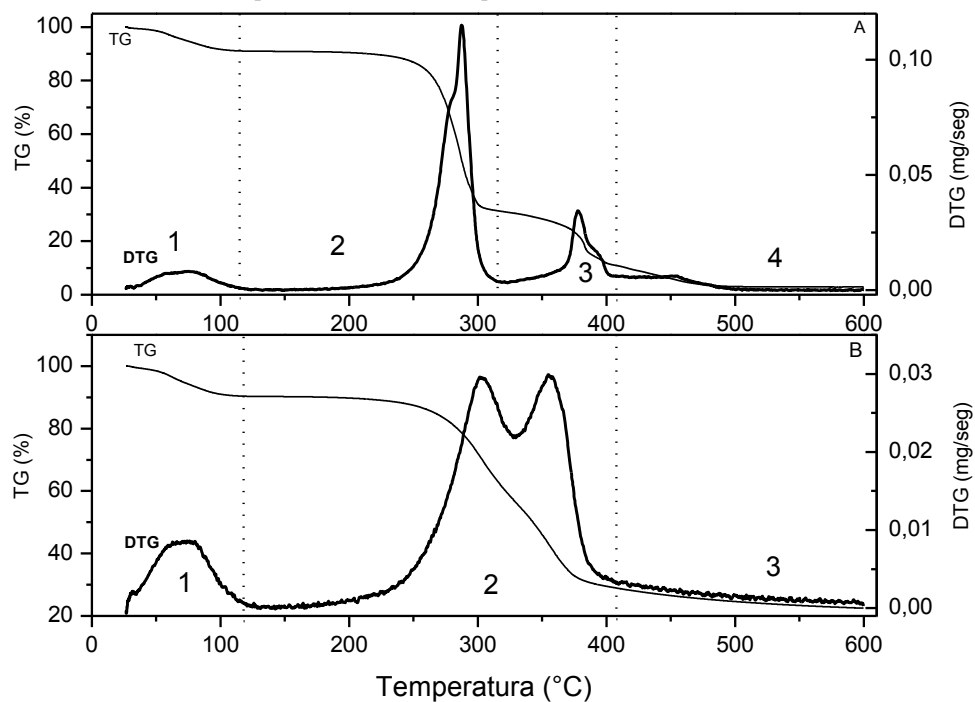


Figura 2. 7. Curvas TG e DTG do sabugo de milho (SM), em taxa de aquecimento de 15°C/min em atmosfera oxidante (A) e inerte (B) até a temperatura de 600°C, sob pressão atmosférica



O primeiro estágio de degradação, até aproximadamente 110°C está relacionado à perda de água, tendo sido observado um teor de cerca de 7% para os GDC e 8% para o SM. O segundo estágio é referente à pirólise ativa, ou seja, é a principal região de decomposição da amostra, com perda de massa acentuada característica da degradação da celulose e da hemicelulose presentes (GAŠPAROVIČ; KOREŇOVÁ; JELEMENSKÝ, 2010). Para as amostras estudadas, esse estágio ocorreu entre as temperaturas de 176°C a 296°C para os GDC e 190°C a 305°C para o SM. Observa-se picos sobrepostos da curva DTG, o primeiro em aproximadamente 240°C a 265°C e o segundo entre 272°C a 296°C para os GDC e 270°C a 280°C o primeiro pico e 281°C a 300°C o segundo pico para o SM. De forma geral, nessas faixas de temperatura ocorre o início da combustão de materiais voláteis e a formação de carvão, sendo sequenciado pela combustão de estruturas mais complexas e termicamente mais estáveis, onde as diferenças dos picos mostram que a estrutura do material é composta por componentes que possuem diferentes reatividades. Isso indica alto percentual de componentes lignocelulósicos e carbonáceos (KOK; ÖZGÜR, 2013; VAMVUKA; KAKARAS; KASTANAKI; GRAMMELIS, 2003), além de estabilidade térmica (TURMANOVA; GENIEVA; DIMITROVA; VLAEV, 2008). As amostras apresentaram cerca de 50% de perda de massa nessa etapa.

A pirólise passiva é característica da fase 3, ou seja, eventos com baixas taxas de decomposição, havendo continuação da decomposição da lignina, que se iniciou no estágio anterior (BARTKOWIAK; ZAKRZEWSKI, 2004). Nas amostras estudadas as faixas de temperatura correspondentes é de 296°C a 475°C para os GDC, com perda de massa de aproximadamente 12% e 300°C a 410°C, com perda de massa de aproximadamente 30% para o SM. Nota-se pico acentuado com sobreposição nessa etapa, característica de alto teor de lignina e a presença de carbonatos (MA; WANG; SUN; WANG *et al.*, 2014), porém, foram determinados baixos teores de lignina para as amostras, indicando que esses picos podem ser referentes aos extrativos. As regiões 2 e 3, quando somadas, representam cerca de 65% de perda de massa para os GDC e 80% para o SM, indicando alta presença de materiais voláteis, característica desejada quando o interesse é a utilização para fins energéticos (SAEED; ANDREWS; PHYLAKTUO; GIBBS, 2016). A etapa 4, de 475 °C em diante para os GDC e 410 °C para o SM, se dá pelo término da decomposição da lignina e a formação das cinzas, aproximadamente 4% para os GDC e 2% para o SM.

Em atmosfera inerte (Figura 2.6.B e Figura 2.7.B) é possível também identificar as diferentes etapas de degradação considerando-se os comportamentos térmicos da celulose, hemicelulose e lignina. O primeiro evento de degradação observado, até aproximadamente 110°C, está relacionado à desidratação, onde as amostras apresentaram cerca de 10% de umidade. No segundo evento, de 196°C a 426°C para os GDC e de 150°C a 400°C para o SM, observa-se uma intensa degradação, região característica da degradação da celulose e da hemicelulose presentes, correspondendo a uma perda de massa de cerca de 70% para ambas as amostras. Observam-se dois picos da DTG, o primeiro a 296°C e o segundo a 396°C para os GDC e o primeiro a 300°C e o segundo a 350°C para o SM, indicando compostos distintos com reatividades diferentes (KOK; ÖZGÜR, 2013; VAMVUKA; KAKARAS; KASTANAKI; GRAMMELIS, 2003). O terceiro evento, a partir de 400°C se refere à continuação da decomposição da lignina. Nessa região, obteve-se 5% de perda de massa, com 25% de produto final, para ambas as amostras. Apresentam-se nas Figuras 2.8. e 2.9 as curvas de degradação térmica das diferentes granulometrias estudadas para os GDC e SM em atmosfera oxidativa (A) e inerte (B).

Figura 2. 8. Estabilidade Térmica das diferentes granulometrias estudadas para os grãos defeituosos de café (GDC) em atmosfera oxidativa (A) e inerte (B)

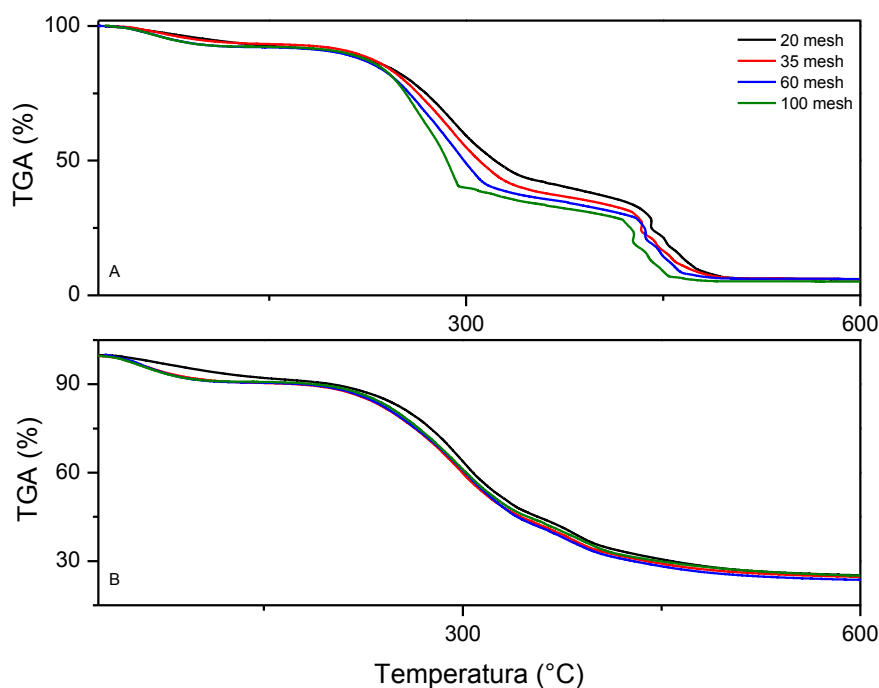
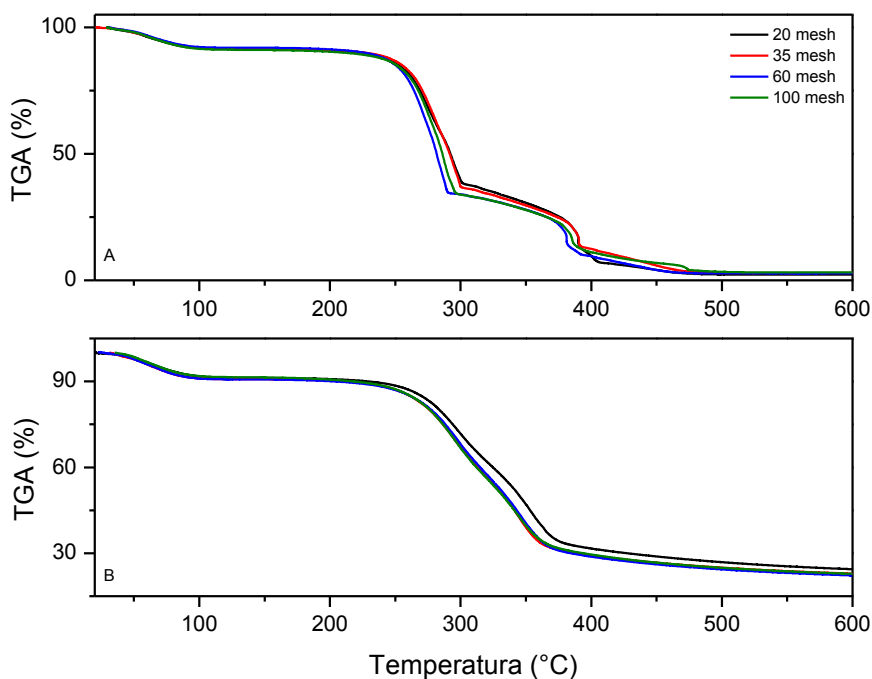


Figura 2. 9. Estabilidade térmica das diferentes granulometrias estudadas para o sabugo de milho (SM) em atmosfera oxidativa (A) e inerte (B)



Nota-se que em ambos os processamentos, para ambas as amostras, as diferentes granulometrias apresentaram o mesmo padrão de decomposição, sendo que a maior granulometria, de 20 mesh, apresentou a maior resistência térmica, com produto final de cerca de 7% em ar e 25% em nitrogênio para os GDC e 2,3% em ar e 25% em nitrogênio.

4.8.1.1. Efeito da taxa de aquecimento

Apresentam-se na Figura 2.10. e 2.11 as curvas TG realizadas em seis diferentes taxas de aquecimento (A) e suas respectivas DTGs expressas em mg/seg (B), para os GDC e SM, respectivamente.

Figura 2. 10. Curvas de TG (A) em atmosfera oxidante (-) e inerte (---); Curvas DTG (B) em termos em atmosfera oxidante (-) e inerte (---); em seis taxas de aquecimento, até a temperatura de 600°C, sob pressão atmosférica dos grãos de café defeituosos

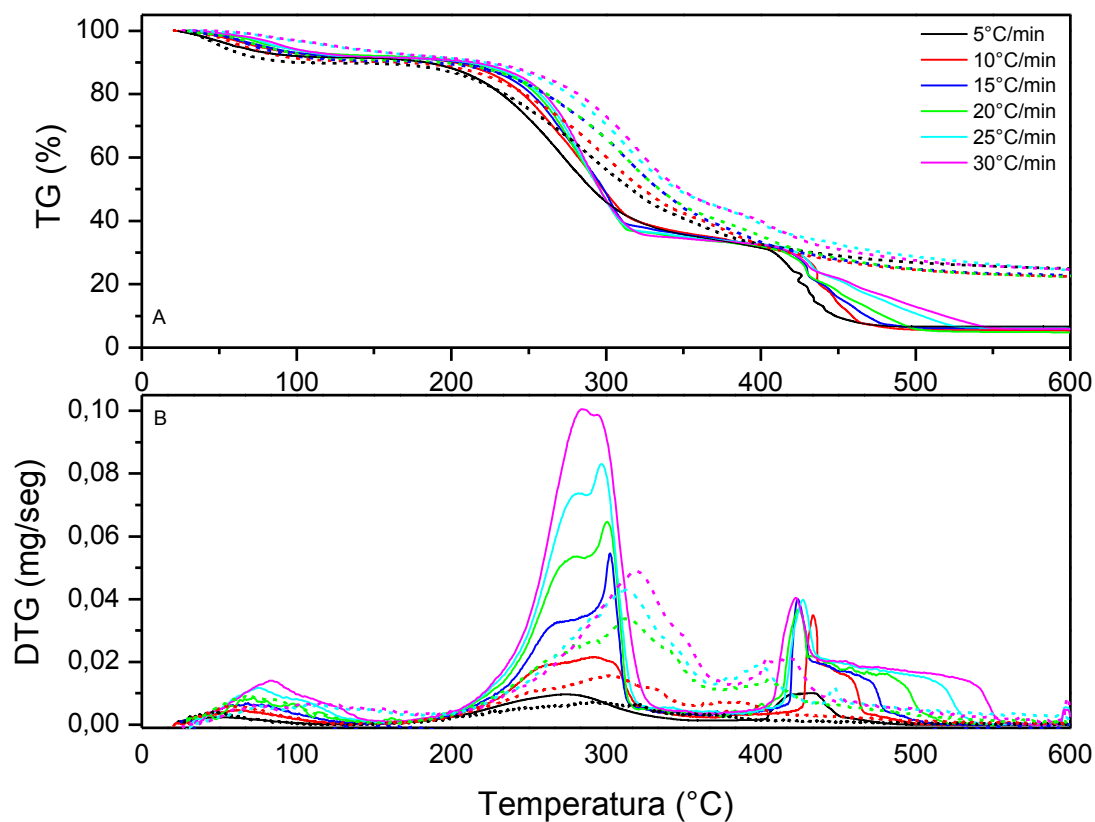
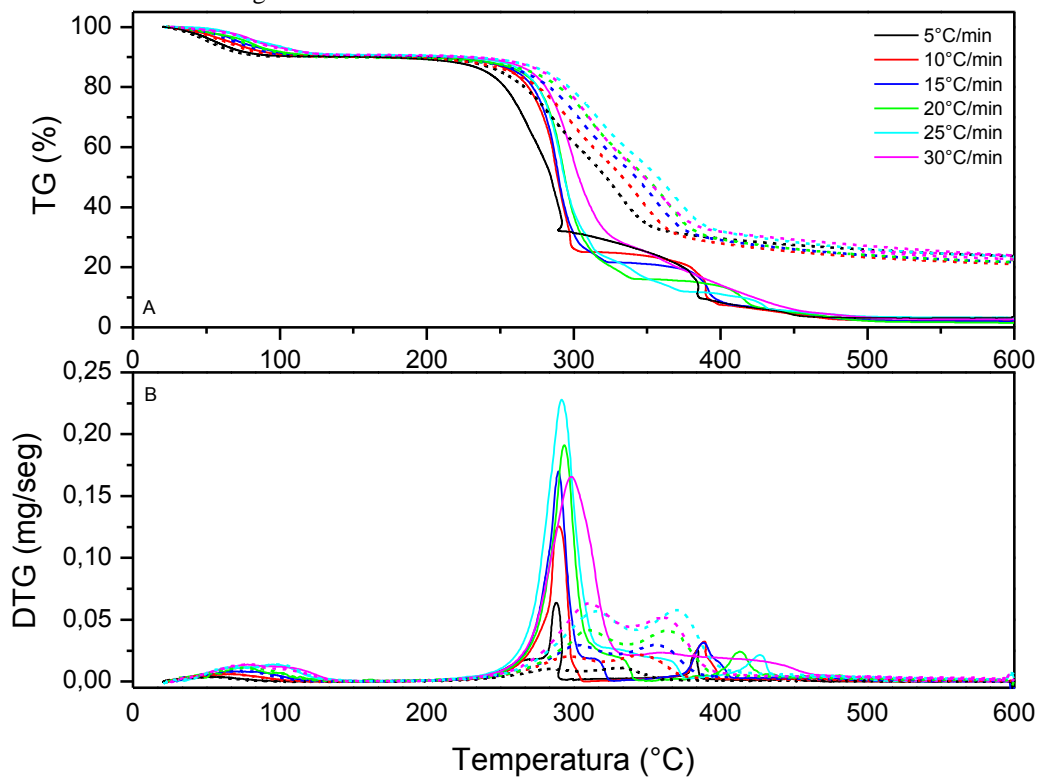


Figura 2. 11. Curvas de TG (A) em atmosfera oxidante (-) e inerte (---); Curvas DTG (B) em termos em atmosfera oxidante (-) e inerte (---); em seis taxas de aquecimento, até a temperatura de 600°C, sob pressão atmosférica do sabugo de milho



Observa-se que as DTGs estão distribuídas em duas bandas de picos principais, melhor visualizados nas curvas oxidantes. Os primeiros picos apresentam sobreposição e estão relacionados à combustão de materiais voláteis advindos principalmente da decomposição de celulose e hemicelulose, respectivamente, componentes que apresentam distintas temperaturas de degradação (GAŠPAROVIČ; KOREŇOVÁ; JELEMENSKÝ, 2010), além da decomposição inicial da lignina (BARTKOWIAK; ZAKRZEWSKI, 2004). É possível observar, principalmente a partir da taxa de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, a separação das temperaturas de decomposição da celulose e da hemicelulose, com a presença de dois picos. As intensidades do pico principal variaram de $0,01$ a $0,10 \text{ mg}\cdot\text{seg}^{-1}$ para os GDC e $0,06$ a $0,16 \text{ mg}\cdot\text{seg}^{-1}$ para o SM (Tabelas 2.8. e 2.9.), estando relacionadas à taxa de aquecimento. Os valores encontrados para o SM foram superiores aos determinados para os GDC, provavelmente devido à maior concentração de holocelulose.

Tabela 2. 8. Temperatura e intensidade dos picos máximos das DTGs nas seis taxas de aquecimento utilizadas dos grãos defeituosos de café (GDC) em atmosfera oxidativa / inerte

Pico	Taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)					
	5	10	15	20	25	30
<i>Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)</i>						
Primeiro	280,2 / 302,09	293,7 / 307,2	299,0 / 315,9	297,7 / 310,77	298,7 / 312,4	301,8 / 320,00
Segundo	420,1 / 393,8	423,0 / 394,34	424,9 / 396,5	427,1 / 397,5	427,5 / 397,6	432,9 / 412,5
<i>Intensidade ($\text{mg}\cdot\text{seg}^{-1}$)</i>						
Primeiro	0,01 / 0,01	0,02 / 0,02	0,05 / 0,03	0,06 / 0,03	0,08 / 0,04	0,10 / 0,05
Segundo	0,01 / 0,00	0,03 / 0,01	0,04 / 0,01	0,04 / 0,01	0,04 / 0,02	0,04 / 0,02

Tabela 2. 9. Temperatura e intensidade dos picos máximos das DTGs nas seis taxas de aquecimento utilizadas do sabugo de milho (SM) em atmosfera oxidativa / inerte

Pico	Taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)					
	5	10	15	20	25	30
<i>Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)</i>						
Primeiro	289,5 / 302,09	290,8 / 307,2	294,9 / 315,9	306,4 / 310,77	306,5 / 312,4	307,0 / 320,00
Segundo	403,9 / 393,8	486,7 / 394,34	384,0 / 396,5	390,1 / 397,5	377,88 / 397,6	388,0 / 412,5
<i>Intensidade ($\text{mg}\cdot\text{seg}^{-1}$)</i>						
Primeiro	0,06 / 0,01	0,12 / 0,02	0,16 / 0,03	0,18 / 0,03	0,22 / 0,04	0,16 / 0,05
Segundo	0,01 / 0,01	0,01 / 0,02	0,01 / 0,03	0,01 / 0,03	0,01 / 0,04	0,01 / 0,05

Os segundos picos, referentes ao final da combustão da lignina e do material carbonáceo, com intensidades que variaram de $0,01$ a $0,04 \text{ mg}\cdot\text{seg}^{-1}$ para os GDC e $0,01$ a $0,05 \text{ mg}\cdot\text{seg}^{-1}$ para o SM. Observa-se que estes segundos picos apresentaram variação muito baixa, indicando que o efeito do atraso térmico com o aumento da taxa de

aquecimento. A formação de um ombro no segundo pico é notada, principalmente a partir da taxa de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sendo atribuída como consequência da combustão da hemicelulose. Quando se têm alta intensidade no primeiro pico seguido de um ombro no segundo, infere-se a recalcitrância da celulose (CHEN; YE; SHEEN, 2012).

Observa-se que as temperaturas de pico (Tabelas 2.9. e 2.10.), tanto do primeiro como do segundo, aumentaram à medida que a taxa de aquecimento aumentou. Segundo (KOK; ÖZGÜR, 2013) em altas taxas de aquecimento há um retardo térmico do calor transferido para as partículas do material, fazendo com que a combustão seja mais lenta. Observa-se que para as amostras o atraso térmico é leve, e pode-se inferir que a oxidação da superfície domina a combustão de biomassa em altas taxas de aquecimento, enquanto a transferência de calor desempenha um papel importante nas baixas taxas de aquecimento.

É possível identificar também em atmosfera inerte diferentes estágios de degradação considerando o comportamento térmico dos principais constituintes da biomassa. Existem dois picos aparentes, o primeiro relacionado à degradação da celulose e da hemicelulose e o segundo relacionado à degradação da lignina. Nas taxas de 5 e $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}$ é possível visualizar, no primeiro pico, a presença de sobreposição, indicando a existência de diferentes componentes com diferentes reatividades.

4.9. Poder calorífico superior e inferior

Encontram-se na Tabela 2.10. os valores médios obtidos de PCS e PCI para as biomassas estudadas.

Tabela 2. 10. Poder calorífico superior e inferior, em MJ/kg, das amostras de grãos defeituosos de café (GDC) e sabugo de milho (SM)

	PCS	PCI
GDC	19,40	19,06
SM	16,56	16,29

As diferenças observadas entre os valores de PCS e PCI referem-se à parcela de energia relacionada à condensação da água formada durante o processo de combustão considerada no cálculo de PCS. Os GDC apresentaram valores superiores, provavelmente devido a maior quantidade de voláteis e extrativos presente nessa biomassa. Comparando esse valor médio com dados encontrados na literatura para pergaminho (16,81 MJ/kg) (PAULA; TRUGILHO; NAPOLI; BIANCHI, 2011), cascas (12 MJ/kg) (VALE; GENTIL; GONÇALEZ; COSTA, 2007) e borra de café (25,24

MJ/kg) (GÓMEZ-DE LA CRUZ; CRUZ-PERAGÓN; CASANOVA-PELÁEZ; PALOMAR-CARNICERO, 2015), resíduos da produção cafeeira comumente utilizados para finalidade energética, os GDC, sem qualquer pré-tratamento, possui valor energético interessante. Coerente com os dados encontrados na literatura para o SM (16,56 MJ/kg), que traz a média de 17 MJ/kg para o resíduo seco (DEMIRBAŞ, 2003; PAULA; TRUGILHO; NAPOLI; BIANCHI, 2011), o resultado encontrou-se dentro do esperado. Comparando os resultados ao bagaço e a palha de cana de açúcar, que possuem PCS na faixa de 16 MJ/kg (CHEN; HU; ZHU; GUO *et al.*, 2015), esses valores são muito satisfatórios.

Vários estudos mostram a correlação positiva entre o poder calorífico de um material e o teor de carbono fixo e lignina, esta que é considerada o componente que contribui de forma mais significativa no potencial energético de uma biomassa. Porém, tal fato não pode ser visualizado com as biomassas desse estudo. Os GDC possuem baixos teores de lignina quando comparados ao SM, porém, apresentaram maior poder calorífico. Entretanto, os GDC apresentam maiores teores de voláteis e extrativos, que, de acordo com (DEMIRBAŞ, 2003; SANTOS; LOBATO; LIRA; MURATA *et al.*, 2012), são componentes que também influenciam nesse valor. Esses componentes possuem conteúdo energético em suas moléculas que são liberados durante a combustão. Além disso, Protássio *et al.* (2011a.) demonstraram que características químicas moleculares e elementares também atuam diretamente no poder calorífico. Segundo os autores há correlação direta entre o poder calorífico e elementos químicos presentes na biomassa como, por exemplo, carbono, nitrogênio, hidrogênio, oxigênio e cinzas, onde as proporções de cada elemento influencia no comportamento da biomassa e, somado a isso, ainda podendo atuar de forma sinérgica. Eles demonstraram uma correlação positiva entre PCS e os teores de carbono e hidrogênio, havendo o aumento de 268,5 e 2155 kJ/kg a cada aumento de 1% do teor de carbono e H, respectivamente.

4.10. Temperaturas de ignição e queima

T_{ig} defini-se como a temperatura mínima na qual um combustível entra em combustão espontânea em um ambiente sem uma fonte externa de ignição, sendo, portanto, de extrema importância sua determinação para projetos que envolvam armazenamento e transporte de materiais dentro de uma indústria. T_b refere-se a temperatura na qual um combustível foi completamente consumido, indicando o seu grau de reação. Quanto maior a temperatura de queima, menor será a quantidade de

componentes combustíveis restantes no produto final (DU; CHEN; LUCAS, 2010). Esses parâmetros podem ser determinados por meio da aplicação de diferentes métodos em análises termogravimétricas. Pelo método da intersecção pode-se determinar a T_{ig} and T_b . Esse método consiste na intersecção de duas linhas tangentes da curva DTG ao longo da curva TG para a análise da biomassa feita em atmosfera oxidante. O método do desvio pode ser utilizado para a determinação da T_{ig} , e é dada pelo desvio das curvas DTG realizadas em atmosfera inerte e oxidante, no ponto onde essas curvas se diferenciam. T_b pode ser determinada também pelo método da conversão, que é dada pela curva TGA no ponto de 99% de conversão da biomassa (LU; CHEN, 2015). As T_{ig} e T_b obtidas por meio de diferentes métodos dos GDC e do SM estão dispostas na Tabela 2.11.

Tabela 2. 11. Temperaturas de queima e ignição dos grãos defeituosos de café (GDC) e do sabugo de milho (SM) em seis taxas distintas de aquecimento

		Taxas de aquecimento ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)					
		5	10	15	20	25	30
GDC	<i>Intersecção</i>						
	T_{ig} ($^{\circ}\text{C}$)	228,37	239,18	254,86	258,27	267,89	276,88
	T_b ($^{\circ}\text{C}$)	426,53	446,65	451,87	460,75	468,70	476,31
	<i>Desvio</i>						
	T_{ig} ($^{\circ}\text{C}$)	209,31	209,65	231,28	232,71	237,04	240,76
	<i>Conversão</i>						
	T_b ($^{\circ}\text{C}$)	479,53	499,57	500,56	513,54	531,09	563,58
SM	<i>Intersecção</i>						
	T_{ig} ($^{\circ}\text{C}$)	248,37	266,03	275,95	283,89	285,17	285,57
	T_b ($^{\circ}\text{C}$)	438,89	398,53	416,51	426,17	425,46	447,21
	<i>Desvio</i>						
	T_{ig} ($^{\circ}\text{C}$)	245,92	251,62	264,85	267,00	271,03	273,23
	<i>Conversão</i>						
	T_b ($^{\circ}\text{C}$)	486,00	504,84	524,83	539,12	537,02	546,77

Considerando o método da intersecção, o qual tem como base as reações de degradação da celulose (CHEN; KUO, 2011), as T_{ig} determinadas para os GDC, entre $228,35^{\circ}\text{C}$ e $276,88^{\circ}\text{C}$, estão de acordo com a faixa normalmente encontrada de T_{ig} para biomassas (LI; MA; XU; HU *et al.*, 2006; LI; LV; MA; JIAN *et al.*, 2011; LU; LEE; CHEN; LIN, 2013; LUO; XIAO; HU; LIU *et al.*, 2009; MUTHURAMAN; NAMIOKA; YOSHIKAWA, 2010). Houve o aumento da temperatura do pico máximo da DTG conforme o aumento da taxa de aquecimento, tendo sido observado também o aumento da T_{ig} . Considerando o método do desvio, as T_{ig} dos GDC variaram entre

210,96 a 240,76°C, valores abaixo daqueles encontrados pelo método da intersecção. Este método baseia-se principalmente na reação de degradação da hemicelulose, que é mais facilmente degradada do que a celulose e a lignina (ROUSSET; AGUIAR; LABBÉ; COMMANDRÉ, 2011), por esse motivo o método de desvio apresenta os menores resultados quando comparado ao método de intersecção. As T_b considerando o método da intersecção foram entre 428,81 e 476,31°C, e pelo método da conversão, 594,47°C a 563,58°C. Assim como as T_{ig} , as T_b aumentaram conforme o aumento da taxa de aquecimento, implicando que o rápido aquecimento da superfície do material leva a um atraso térmico, resultando em uma combustão mais longa e, portanto, mais completa. As T_b obtidas variaram muito conforme o método, revelando que o método da conversão, apesar de ser o mais simples, rápido e prático, não pode ser adotado de forma direta sem estudos prévios e comparativos.

Considerando o método da intersecção as T_{ig} do SM variaram entre 240,16°C a 285,57°C (Tabela 2.12.), e o aumento das temperaturas se deram com o aumento da taxa de aquecimento. As temperaturas obtidas em todas as taxas são maiores do que as encontradas para o GDC, o que é inferido ao maior teor de constituintes lignocelulósicos nesta biomassa. Pelo método do desvio as T_{ig} variaram entre 210,96°C e 240,76°C, assim como para os GDC esses valores estão abaixo daqueles obtidos pelo método da intersecção. As T_b obtidas pelo método da intersecção variaram de 425,92°C a 447,21°C e, 481,27°C a 546,77°C pelo método da conversão. Assim como para os GDC, as T_b obtidas pelos diferentes métodos apresentaram grande discrepância. De forma geral, o SM apresentou maiores T_{ig} e T_b do que os GDC, indicando um material de estrutura mais rija.

4.10.1. Comparação dos métodos

Estão apresentados nas Figuras 2.12.A. e B. as linhas de regressão das T_{ig} e T_b versus a taxa de aquecimento utilizada, dos GDC e SM, respectivamente. Na Tabela 2.13. estão dispostas as equações obtidas e os respectivos R^2 .

Figura 2. 12. Linhas de regressão das temperaturas de ignição (A) e queima (B) dos grãos defeituosos de café e do sabugo de milho obtidas a partir dos diferentes métodos

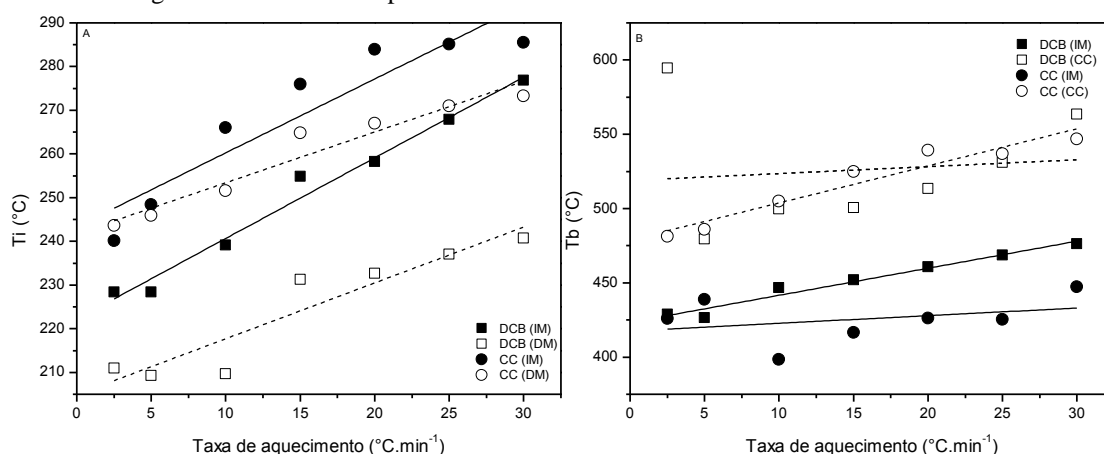


Tabela 2. 12. Linhas de regressão e coeficientes de determinação das temperaturas de queima e ignição dos grãos defeituosos de café (GDC) e do sabugo de milho (SM)

Amostra	Método	Regressão	R ²
GDC	<i>Intersecção</i>		
	T _{ig} (°C)	$y = 1,8452x + 222,21$	0,9817
	T _b (°C)	$y = 1,8216x + 423,40$	0,9689
	<i>Desvio</i>		
	T _{ig} (°C)	$y = 1,2781x + 204,90$	0,8804
	<i>Conversão</i>		
	T _b (°C)	$y = 0,4651x + 518,91$	0,0139
SM	<i>Intersecção</i>		
	T _{ig} (°C)	$y = 1,6904x + 243,35$	0,8695
	T _b (°C)	$y = 0,5144x + 417,63$	0,1143
	<i>Desvio</i>		
	T _{ig} (°C)	$y = 1,1613x + 241,78$	0,9398
	<i>Conversão</i>		
	T _b (°C)	$y = 2,4977x + 478,76$	0,9312

As biomassas estudadas apresentaram comportamentos totalmente distintos com relação ao método mais apropriado a ser utilizado. Para os GDC as T_{ig} e T_b obtidas pelo método da intersecção apresentaram correlação linear com altos valores de R², e baixas correlações para os métodos do desvio e da conversão, com R² de 0,8804 e 0,0139, respectivamente. Portanto, para essa biomassa o método da intersecção demonstrou ser o mais apropriado.

Diferentemente dos GDC, o SM apresentou baixos valores de R² para o método da intersecção (T_{ig} = 0,8695 e T_b = 0,0139) e altos valores para o método do desvio (T_{ig} = 0,9398) e da conversão (T_b = 0,9312) para os valores de T_{ig} e T_b.

Para ambas as amostras foi possível observar que houve um aumento da T_{ig} e da T_b a medida que a taxa de reação aumentou, independentemente do modelo utilizado, resultante do atraso térmico em altas taxas. Nota-se que, em geral, as temperaturas obtidas pelo método da intersecção são maiores que as do método de desvio, devido ao fato de que no método da intersecção o mecanismo de decomposição da celulose é dominante no processo de determinação da T_{ig} , enquanto a combustão de hemicelulose rege T_{ig} no método de desvio.

Comparando as duas amostras, os GDC possuem menores T_{ig} , ou seja, inflama mais facilmente. Esta biomassa apresenta os menores teores de lignina, hemicelulose e umidade, maior quantidade de extrativos, material volátil e cinzas. Em contrapartida, os GDC obtiveram maiores T_b .

5. Conclusões

Nesse capítulo foi discutida toda a caracterização das biomassas secas, não tratadas e, a partir dos resultados obtidos do conjunto de análises realizado pode-se concluir que os grãos defeituosos de café e o sabugo de milho enquadram-se como potenciais biomassas energéticas. As análises imediatas indicaram baixos teores de umidade e cinzas e altos teores de voláteis, carbono fixo e extrativos, sendo a extração em água quente a mais indicada. Os teores lignocelulósicos encontrados assemelham-se daqueles relatados na literatura. Materiais de difícil maceração e cominuição apresentam o maior agrupamento de partículas nos maiores intervalos. Havendo a necessidade de partículas menores, a menor malha indicada é a de 0,25 mm (60 mesh). As maiores granulometrias apresentaram maior estabilidade térmica, dessa forma, maiores granulometrias são as mais indicadas. As análises térmicas indicaram biomassas com 4 etapas de perda de massa em atmosfera de oxigênio e 3 em nitrogênio. Os grãos de café defeituosos são mais fáceis de ignitar quando comparados ao sabugo de milho, pois possuem os menores teores de lignina, hemicelulose e umidade, maiores quantidades de extrativos, material volátil e cinzas. Além disso, possuem maior resistência térmica. Embora o método de conversão seja o mais simples e prático, seu uso é indicado apenas para o sabugo de milho. Para economia de recursos, taxas de 25 e 30°C.min⁻¹ são sugeridas para análises com essas biomassas. De modo geral, para ambas as biomassas, a temperatura de ignição variou de 210°C a 285°C, e uma média de 480°C para a temperatura de queima.

Grãos defeituosos de café

Os grãos defeituosos de café não apresentaram diferença significativa de densidade entre as granulometrias trabalhadas, dessa forma, sugere-se, quando possível, a utilização de granulometrias maiores.

Sabugo de milho

O sabugo de milho apresentou significativa diferença de densidade entre as granulometrias estudadas. Portanto, para acondicionamento, a menor granulometria é a indicada.

6. Referências Bibliográficas

ALVES, A.; GIERLINGER, N.; SCHWANNINGER, M.; RODRIGUES, J. Analytical pyrolysis as a direct method to determine the lignin content in wood: Part 3. Evaluation of species-specific and tissue-specific differences in softwood lignin composition using principal component analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 85, n. 1–2, p. 30-37, 5// 2009.

ANEEL. Atlas de Energia Elétrica do Brasil. Caderno sobre Biomassa. Brasília. Proceedings online. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par2_cap4.pdf>. 2008.

ASTM. **Standard Test Method for Bulk Density of Densified Particulate Biomass Fuels**. Annual Book of ASTM: American Society for Testing Materials. E873 - 82(2013) 2013a.

_____. **Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal , ash, charcoal, moisture, volatile matter**. Annual Book of ASTM. D1762 - 84(2013) 2013b.

_____. **Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon**. Annual Book of ASTM: American Society for Testing Materials. D2854 - 09(2014) 2014.

_____. **Standard Practice for Preparation of Biomass for Compositional Analysis**. Annual Book of ASTM: American Society for Testing Materials. E 1757 2015

BACOVSKY, D.; DALLOS, M.; WÖRGETTER, M. Status of 2nd generation biofuels demonstration facilities. IEA Report 39: 1-126 p. 2010.

BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos.: Viçosa: Editora UFV: 189 p. 2008.

BARTKOWIAK, M.; ZAKRZEWSKI, R. Thermal degradation of lignins isolated from wood. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 77, n. 1, p. 295-304, 2004// 2004.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. Livraria Varela: Ed. São Paulo, 2001.

BRAGATO, M.; JOSHI, K.; CARLSON, J. B.; TENÓRIO, J. A. S. *et al.* Combustion of coal, bagasse and blends thereof: Part II: Speciation of PAH emissions. **Fuel**, 96, p. 51-58, 6// 2012.

BRASIL, A. Finlândia usa cada vez mais energia de biomassa. **Ambiente Brasil, Curitiba**, 2004.

BRIDGWATER, A. V.; TOFT, A. J.; BRAMMER, J. G. A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 6, n. 3, p. 181-246, 9// 2002.

BROWNING, B. L. **The chemistry of wood**. New York: Interscience (Wiley), 1963.

CARVALHO, J. A.; MCQUAY, M. Q. *Princípios de Combustão Aplicada* Princípios de Combustão Aplicada. Florianópolis: UFSC 2007.

CARVALHO, V. D. D. **Cafeicultura empresarial** : produtividade e qualidade. *Cafeicultura empresarial : produtividade e qualidade.*: Lavras: UFLA/FAEPE: 73 p. 1998.

CHANG, C. F.; CHANG; C.Y.; LEE, S. L. *et al.* Effect of physical carbonization and activation methods on the preparation of activated carbon from corn cob. *Chinese Journal of Environmental Engineering*. 8: 227–232 p. 1998.

CHEN, G.; LIU, C.; MA, W.; ZHANG, X. *et al.* Co-pyrolysis of corn cob and waste cooking oil in a fixed bed. *Bioresource Technology*, 166, p. 500-507, 8// 2014.

CHEN, W.-H.; KUO, P.-C. Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. *Energy*, 36, n. 2, p. 803-811, 2011/02/01/ 2011.

CHEN, W.-H.; YE, S.-C.; SHEEN, H.-K. Hydrolysis characteristics of sugarcane bagasse pretreated by dilute acid solution in a microwave irradiation environment. *Applied Energy*, 93, n. Supplement C, p. 237-244, 2012/05/01/ 2012.

CHEN, Z.; HU, M.; ZHU, X.; GUO, D. *et al.* Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 192, p. 441-450, 9// 2015.

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

CRAIG, A. P.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Discrimination between Immature and Mature Green Coffees by Attenuated Total Reflectance and Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of Food Science*, 76, n. 8, p. C1162-C1168, 2011.

CZERNIK, S. B., A.V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & fuels*. 18: 590 -598 p. 2004.

DAMARTZIS, T.; VAMVUKA, D.; SFAKIOTAKIS, S.; ZABANIOTOU, A. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). *Bioresource Technology*, 102, n. 10, p. 6230-6238, 5// 2011.

DEBIAGI, P. E. A.; PECCHI, C.; GENTILE, G.; FRASSOLDATI, A. *et al.* Extractives Extend the Applicability of Multistep Kinetic Scheme of Biomass Pyrolysis. *Energy & fuels*. 29: 6544–6555 p. 2015.

DEMIRBAŞ, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 42, n. 11, p. 1357-1378, 7// 2001.

DEMIRBAŞ, A. Relationships between lignin contents and fixed carbon contents of biomass samples. **Energy Conversion and Management**, 44, n. 9, p. 1481-1486, 6// 2003.

DI BLASI, C. Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 47, n. 1, p. 43-64, 9// 1998.

DU, S.-W.; CHEN, W.-H.; LUCAS, J. A. Pulverized coal burnout in blast furnace simulated by a drop tube furnace. **Energy**, 35, n. 2, p. 576-581, 2010/02/01/ 2010.

EBELING, J. M.; JENKINS, B. M. Physical and Chemical Properties of Biomass Fuels. 28, n. 3, 1985.

EROL, M.; HAYKIRI-ACMA, H.; KÜÇÜKBAYRAK, S. Calorific value estimation of biomass from their proximate analyses data. **Renewable Energy**, 35, n. 1, p. 170-173, 1// 2010.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultra structure and reactions**. Walter de Gruyter: New York, 1989.

GAO, M.; SUN, C.; ZHU, K. Thermal degradation of wood treated with guanidine compounds in air: Flammability study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 75, n. 1, p. 221-232, 2004// 2004.

GARCÍA-PÉREZ, M.; CHAALA, A.; YANG, J.; ROY, C. Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part I: thermogravimetric analysis. **Fuel**, 80, n. 9, p. 1245-1258, 7// 2001.

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. **Bioresource Technology**, 139, p. 1-4, 7// 2013.

GAŠPAROVIČ, L.; KOREŇOVÁ, Z.; JELEMENSKÝ, Ľ. Kinetic study of wood chips decomposition by TGA. **Chem. Pap.**, 64, n. 2, p. 174-181, 2010.

GIUSTI, L. A review of waste management practices and their impact on human health. **Waste Management**, 29, n. 8, p. 2227-2239, 8// 2009.

GOENKA, R.; PARTHASARATHY, P.; GUPTA, N. K.; BIYAHUT, N. K. *et al.* Kinetic Analysis of Biomass and Comparison of its Chemical Compositions by Thermogravimetry, Wet and Experimental Furnace Methods. **Waste and Biomass Valorization**, 6, n. 6, p. 989-1002, 2015// 2015.

GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. : NewYork: John Wiley & Sons: 241-266 p. 1971.

GUO, M.; SONG, W.; BUHAIN, J. Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 42, p. 712-725, 2// 2015.

GUO, X.-J.; WANG, S.-R.; WANG, K.-G.; LIU, Q. *et al.* Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, 38, n. 1, p. 42-46, 2010/02/01 2010.

GUREVICH MESSINA, L. I.; BONELLI, P. R.; CUKIERMAN, A. L. Coprolysis of peanut shells and cassava starch mixtures: Effect of the components proportion. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 113, p. 508-517, 5// 2015.

GÓMEZ-DE LA CRUZ, F. J.; CRUZ-PERAGÓN, F.; CASANOVA-PELÁEZ, P. J.; PALOMAR-CARNICERO, J. M. A vital stage in the large-scale production of biofuels from spent coffee grounds: The drying kinetics. **Fuel Processing Technology**, 130, p. 188-196, 2// 2015.

HAYASHI, J. I.; KAZEHAHA, A.; MUROYAMA, K.; WATKINSON, A. P. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. **Carbon**, 38, n. 13, p. 1873-1878, // 2000.

HE, W.; HU, H. Prediction of hot-water-soluble extractive, pentosan and cellulose content of various wood species using FT-NIR spectroscopy. **Bioresource Technology**, 140, p. 299-305, 7// 2013.

HOWARD, E. T. Heat of combustion of various southern pine materials. *Wood Science*. 5: 194-197 p. 1972.

HUANG, Y. F.; KUAN, W. H.; CHIUEH, P. T.; LO, S. L. Pyrolysis of biomass by thermal analysis–mass spectrometry (TA–MS). **Bioresource Technology**, 102, n. 3, p. 3527-3534, 2// 2011.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. **Chemical Reviews**, 106, n. 9, p. 4044-4098, 2006/09/01 2006.

IOELOVICH, M. Recent Findings and the Energetic Potential of Plant Biomass as a Renewable Source of Biofuels - A Review. **BioResources**, 10, n. 1, p. 1879-1914, 2015. Article.

IPCC. IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation. Intergovernmental Panel on Climate Change 2011.

IRANMAHBOOB, J.; NADIM, F.; MONEMI, S. Optimizing acid-hydrolysis: a critical step for production of ethanol from mixed wood chips. **Biomass and Bioenergy**, 22, n. 5, p. 401-404, 5// 2002.

JEGUIRIM, M.; LIMOUSY, L.; DUTOURNIE, P. Pyrolysis kinetics and physicochemical properties of agropellets produced from spent ground coffee blended with conventional biomass. **Chemical Engineering Research and Design**, 92, n. 10, p. 1876-1882, 10// 2014.

JENKINS, B. M.; BAXTER, L. L.; MILES JR, T. R.; MILES, T. R. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, 54, n. 1–3, p. 17-46, 3// 1998.

JIANG, G.; NOWAKOWSKI, D. J.; BRIDGWATER, A. V. A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis. **Thermochimica Acta**, 498, n. 1–2, p. 61-66, 1/20/ 2010.

JONKER, J. G. G.; VAN DER HILST, F.; JUNGINGER, H. M.; CAVALETT, O. *et al.* Outlook for ethanol production costs in Brazil up to 2030, for different biomass crops and industrial technologies. **Applied Energy**, 147, p. 593-610, 6/1/ 2015.

KALIYAN, N.; MOREY, R. V. Densification characteristics of corn cobs. **Fuel Processing Technology**, 91, n. 5, p. 559-565, 5// 2010.

KATYAL, S.; THAMBIMUTHU, K.; VALIX, M. Carbonisation of bagasse in a fixed bed reactor: influence of process variables on char yield and characteristics. **Renewable Energy**, 28, n. 5, p. 713-725, 2003.

KELKAR, S.; SAFFRON, C. M.; CHAI, L.; BOVEE, J. *et al.* Pyrolysis of spent coffee grounds using a screw-conveyor reactor. **Fuel Processing Technology**, 137, p. 170-178, 9// 2015.

KNUDSEN, J. N.; JENSEN, P. A.; DAM-JOHANSEN, K. Transformation and release to the gas phase of Cl, K, and S during combustion of annual biomass. *Energy Fuels*. 18: 1385–1399 p. 2004.

KODDENBERG, T. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. **Journal of Cleaner Production**, 110, p. 193, 1/1/ 2016.

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

KONDAMUDI, N.; MOHAPATRA, S. K.; MISRA, M. Spent Coffee Grounds as a Versatile Source of Green Energy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 56, n. 24, p. 11757-11760, 2008/12/24 2008.

KRISTENSEN, J. B.; THYGESEN, L. G.; FELBY, C.; JØRGENSEN, H. *et al.* Cell-wall structural changes in wheat straw pretreated for bioethanol production. **Biotechnology for Biofuels**, 1, p. 5-5, 2008.

KUMAR, A.; PUROHIT, P.; RANA, S.; KANDPAL, T. C. An approach to the estimation of the value of agricultural residues used as biofuels. **Biomass and Bioenergy**, 22, n. 3, p. 195-203, 3// 2002.

LEE, J.-W.; KIM, Y.-H.; LEE, S.-M.; LEE, H.-W. Optimizing the torrefaction of mixed softwood by response surface methodology for biomass upgrading to high energy density. **Bioresource Technology**, 116, p. 471-476, 7// 2012.

LEWANDOWSKI, I.; KICHERER, A. Combustion quality of biomass: practical relevance and experiments to modify the biomass quality of *Miscanthus x giganteus*. **European Journal of Agronomy**, 6, n. 3, p. 163-177, 1997/05/01 1997.

- LI, X.-G.; MA, B.-G.; XU, L.; HU, Z.-W. *et al.* Thermogravimetric analysis of the co-combustion of the blends with high ash coal and waste tyres. **Thermochemica Acta**, 441, n. 1, p. 79-83, 2006/02/01/ 2006.
- LI, X. G.; LV, Y.; MA, B. G.; JIAN, S. W. *et al.* Thermogravimetric investigation on co-combustion characteristics of tobacco residue and high-ash anthracite coal. **Bioresource Technology**, 102, n. 20, p. 9783-9787, 2011/10/01/ 2011.
- LIN, S. Y.; DENCE, C. W. *Methods in lignin chemistry*. Berlin: Springer-Verlag 1992.
- LIU, W.-J.; JIANG, H.; YU, H.-Q. Thermochemical conversion of lignin to functional materials: a review and future directions. **Green Chemistry**, 17, n. 11, p. 4888-4907, 2015. 10.1039/C5GC01054C.
- LIU, Z.; QUEK, A.; BALASUBRAMANIAN, R. Preparation and characterization of fuel pellets from woody biomass, agro-residues and their corresponding hydrochars. **Applied Energy**, 113, p. 1315-1322, 1// 2014.
- LU, J.-J.; CHEN, W.-H. Investigation on the ignition and burnout temperatures of bamboo and sugarcane bagasse by thermogravimetric analysis. **Applied Energy**, 160, p. 49-57, 12/15/ 2015.
- LU, K.-M.; LEE, W.-J.; CHEN, W.-H.; LIN, T.-C. Thermogravimetric analysis and kinetics of co-pyrolysis of raw/torrefied wood and coal blends. **Applied Energy**, 105, n. Supplement C, p. 57-65, 2013/05/01/ 2013.
- LUO, S. Y.; XIAO, B.; HU, Z. Q.; LIU, S. M. *et al.* Experimental study on oxygen-enriched combustion of biomass micro fuel. **Energy**, 34, n. 11, p. 1880-1884, 2009/11/01/ 2009.
- LYMAN, D. J.; BENCK, R.; DELL, S.; MERLE, S. *et al.* FTIR-ATR analysis of brewed coffee: Effect of roasting conditions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 51, n. 11, p. 3268-3272, 2003.
- MA, Y.; WANG, Q.; SUN, X.; WANG, X. *et al.* A Study on Recycling of Spent Mushroom Substrate to Prepare Chars and Activated Carbon. **Bioresources**, 9, n. 3, p. 3939-3954, 2014.
- MACHADO, C. C.; SANTANNA, G. L.; LIMA, D. C. D.; CARVALHO, C. A. B. D. *et al.* Comportamento geotécnico de misturas granulométricas de solo-grits. **Revista Árvore**, 2009.
- MARSHALL, R. E.; FARAHBAKHS, K. Systems approaches to integrated solid waste management in developing countries. **Waste Management**, 33, n. 4, p. 988-1003, 4// 2013.
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, 83, n. 1, p. 37-46, 5// 2002.

MEI, Y.; CHE, Q.; YANG, Q.; DRAPER, C. *et al.* Torrefaction of different parts from a corn stalk and its effect on the characterization of products. **Industrial Crops and Products**, 92, p. 26-33, 12/15/ 2016.

MILOSAVLJEVIC, I.; OJA, V.; SUUBERG, E. M. Thermal effects in cellulose pyrolysis: relationship to char formation processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 35: 653-662 p. 1996.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**, 20, n. 3, p. 848-889, 2006/05/01 2006a.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**, 20, n. 3, p. 848-889, 2006/05/01 2006b.

MUAZU, R. I.; STEGEMANN, J. A. Effects of operating variables on durability of fuel briquettes from rice husks and corn cobs. **Fuel Processing Technology**, 133, p. 137-145, 5// 2015.

MUSSATTO, S. I.; MACHADO, E. M. S.; MARTINS, S.; TEIXEIRA, J. A. Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. **Food and Bioprocess Technology**, 4, n. 5, p. 661-672, 2011// 2011.

MUTHURAMAN, M.; NAMIOKA, T.; YOSHIKAWA, K. Characteristics of co-combustion and kinetic study on hydrothermally treated municipal solid waste with different rank coals: A thermogravimetric analysis. **Applied Energy**, 87, n. 1, p. 141-148, 2010/01/01/ 2010.

MÜLLER-HAGEDORN, M.; BOCKHORN, H.; KREBS, L.; MÜLLER, U. Investigation of thermal degradation of three wood species as initial step in combustion of biomass. **Proceedings of the Combustion Institute**, 29, n. 1, p. 399-406, 2002/01/01 2002.

N-S HON, D.; SHIRAISHI, N. **Wood and cellulosic chemistry**. Marcel Dekker, 2000.

OLIVEIRA, T. L.; ASSIS, P. S.; LEAL, E. M.; ILÍDIO, J. R. Study of biomass applied to a cogeneration system: A steelmaking industry case. **Applied Thermal Engineering**, 80, p. 269-278, 4/5/ 2015.

ONCHIEKU, J. M. C., B.N. RAO, M.S. Optimum Parameters for the Formulation of Charcoal Briquettes Using Bagasse and Clay as Binder. **European Journal of Sustainable Development**. 1: 477-492 p. 2014.

PAN, B.; YAN, P.; ZHU, L.; LI, X. Concentration of coffee extract using nanofiltration membranes. **Desalination**, 317, p. 127-131, 5/15/ 2013.

PANDEY, A. **Handbook of Plant-based Biofuels**. CRC: New York, 2009.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. **Fuel**, 86, n. 12-13, p. 1710-1719, 8// 2007.

PASANGULAPATI, V.; RAMACHANDRIYA, K. D.; KUMAR, A.; WILKINS, M. R. *et al.* Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. **Bioresource Technology**, 114, p. 663-669, 6// 2012.

PATEL, B.; GAMI, B.; BHIMANI, H. Improved fuel characteristics of cotton stalk, prosopis and sugarcane bagasse through torrefaction. **Energy for Sustainable Development**, 15, n. 4, p. 372-375, 12// 2011.

PAULA, L. E. D. R. E.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; BIANCHI, M. L. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **CERNE**, 17, p. 237-246, 2011.

PHAM, N. M.; PREEDY, V. R. **Coffee Consumption and C-reactive Protein: Epidemiological Studies** Coffee in health and disease prevention: V. R. Preedy (Ed.), Elsevier, 2015.

PIMENTA, C. J. **Época de colheita e tempo de permanência dos frutos à espera da secagem, na qualidade do café**. 2001. 145 f. (PhD) - Química, Físico-Química e Bioquímica de Alimentos, Universidade Federal de Lavras.

PROTÁSIO, T. D. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; JUNIOR, M. G. *et al.* Brazilian Lignocellulosic Wastes for Bioenergy Production: Characterization and Comparison with Fossil Fuels **Bioresources**. 8: 1166-1185 p. 2013.

PUJOL, D.; LIU, C.; GOMINHO, J.; OLIVELLA, M. À. *et al.* The chemical composition of exhausted coffee waste. **Industrial Crops and Products**, 50, p. 423-429, 10// 2013.

PÉREZ-RODRÍGUEZ, N.; GARCÍA-BERNET, D.; DOMÍNGUEZ, J. M. Effects of enzymatic hydrolysis and ultrasounds pretreatments on corn cob and vine trimming shoots for biogas production. **Bioresource Technology**, 221, p. 130-138, 12// 2016.

RAGAUSKAS, A. J.; BECKHAM, G. T.; BIDDY, M. J.; CHANDRA, R. *et al.* Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery. **Science**, 344, n. 6185, 2014. 10.1126/science.1246843.

REIS ORSINI, R.; MOSCARDINI FILHO, E.; MERCURI, L.; ROSÁRIO MATOS, J. *et al.* Thermoanalytical study of inner and outer residue of coffee harvest. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 106, n. 3, p. 741-745, 2011.

REN21. Renewables 2015 Global Status Report. Paris: REN21 Secretariat: ISBN 978-973-9815934-9815936-9815934 p. 2015.

ROCHA, E. P. A.; GOMES, F. J. B.; SERMYAGINA, E.; CARDOSO, M. *et al.* Analysis of Brazilian Biomass Focusing on Thermochemical Conversion for Energy Production. **Energy & Fuels**, 29, n. 12, p. 7975-7984, 2015/12/17 2015.

ROFFAEL, E. Significance of wood extractives for wood bonding. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 100, n. 4, p. 1589-1596, 2016// 2016.

ROUSSET, P.; AGUIAR, C.; LABBÉ, N.; COMMANDRÉ, J.-M. Enhancing the combustible properties of bamboo by torrefaction. **Bioresource Technology**, 102, n. 17, p. 8225-8231, 2011/09/01/ 2011.

SAEED, M. A.; ANDREWS, G. E.; PHYLAKTU, H. N.; GIBBS, B. M. Global kinetics of the rate of volatile release from biomasses in comparison to coal. **Fuel**, 181, p. 347-357, 10/1/ 2016.

SAENGER, M.; HARTGE, E. U.; WERTHER, J.; OGADA, T. *et al.* Combustion of coffee husks. **Renewable Energy**, 23, n. 1, p. 103-121, 5// 2001.

SAID, M.; JOHN, G.; MHILU, C. *et al.* The Study of Kinetic Properties and Analytical Pyrolysis of Coconut Shells. **Journal of Renewable Energy**, 2015.

SANTOS, C. M.; DWECK, J.; VIOTTO, R. S.; ROSA, A. H. *et al.* Application of orange peel waste in the production of solid biofuels and biosorbents. **Bioresource Technology**, 196, p. 469-479, 11// 2015.

SANTOS, K. G.; LOBATO, F. S.; LIRA, T. S.; MURATA, V. V. *et al.* Sensitivity analysis applied to independent parallel reaction model for pyrolysis of bagasse. **Chemical Engineering Research and Design**, 90, n. 11, p. 1989-1996, 11// 2012.

SHARIFF, A.; AZIZ, N.; ISMAIL, N.; ABDULLAH, N. Corn Cob as a Potential Feedstock for Slow Pyrolysis of Biomass *Journal of Physical Science*. 27: 123 -137 p. 2016.

SILVA, M. A.; NEBRA, S. A.; MACHADO SILVA, M. J.; SANCHEZ, C. G. The use of biomass residues in the brazilian soluble coffee industry. **Biomass and Bioenergy**, 14, n. 5-6, p. 457-467, 5// 1998.

SRINIVASAN, P.; SARMAH, A. K.; SMERNIK, R.; DAS, O. *et al.* A feasibility study of agricultural and sewage biomass as biochar, bioenergy and biocomposite feedstock: Production, characterization and potential applications. **Science of The Total Environment**, 512, p. 495-505, 2015/04/15/ 2015.

SUAREZ, J. A.; LUENGO, C. A. Coffee Husk Briquettes: A New Renewable Energy Source. **Energy Sources**, 25, n. 10, p. 961-967, 2003/10/01 2003.

TAN, Z.; LAGERKVIST, A. Phosphorus recovery from the biomass ash: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 15, n. 8, p. 3588-3602, 10// 2011.

TAPPI. Preparation of wood for chemical analysis. Technical Association Of Pulp And Paper Industry. T264 cm-07 5p. 2007.

TELMO, C.; LOUSADA, J. The explained variation by lignin and extractive contents on higher heating value of wood. **Biomass and Bioenergy**, 35, n. 5, p. 1663-1667, 5// 2011.

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**, 76, n. 1–2, p. 230-237, 6// 2006.

TURMANOVA, S. C.; GENIEVA, S. D.; DIMITROVA, A. S.; VLAEV, L. T. Non-isothermal Degradation Kinetics of Filled with Rice Husk Ash Polypropene Composites. *EXPRESS Polymer Letters* 2: 133-146 p. 2008.

UNDRI, A.; ABOU-ZAID, M.; BRIENS, C.; BERRUTI, F. *et al.* Bio-oil from pyrolysis of wood pellets using a microwave multimode oven and different microwave absorbers. **Fuel**, 153, p. 464-482, 8/1/ 2015.

VALE, A. T. D.; GENTIL, L. V.; GONÇALEZ, J. C.; COSTA, A. F. D. CHARACTERIZATION OF BIOMASS ENERGY AND CARBONIZATION OF COFFEE GRAINS (*Coffea arabica*, L) AND (*Cedrelinga catenaeformis*), DUKE WOOD RESIDUES. **Cerne**, 13, n. 4, p. 416-420, 2007.

VAN DE VELDEN, M.; BAEYENS, J.; BREMS, A.; JANSSENS, B. *et al.* Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renewable Energy**, 35, n. 1, p. 232-242, 1// 2010.

VAMVUKA, D.; KAKARAS, E.; KASTANAKI, E.; GRAMMELIS, P. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite☆. **Fuel**, 82, n. 15–17, p. 1949-1960, 10// 2003.

VARGAS-MORENO, J. M.; CALLEJÓN-FERRE, A. J.; PÉREZ-ALONSO, J.; VELÁZQUEZ-MARTÍ, B. A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16, n. 5, p. 3065-3083, 6// 2012.

VÁRHEGYI, G.; ANTAL, M. J.; JAKAB, E.; SZABÓ, P. Kinetic modeling of biomass pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 42, n. 1, p. 73-87, 1997/06/01 1997.

WANG, L.; HUSTAD, J.; E.; GRONLI, M. Sintering characteristics and mineral transformation Energy & Fuels. 26: 5905-5916 p. 2012.

WEI, M.; ZHU, W.; XIE, G.; LESTANDER, T. A. *et al.* Cassava stem wastes as potential feedstock for fuel ethanol production: A basic parameter study. **Renewable Energy**, 83, p. 970-978, 11// 2015.

WERTHER, J.; SAENGER, M.; HARTGE, E. U.; OGADA, T. *et al.* Combustion of agricultural residues. **Progress in Energy and Combustion Science**, 26, n. 1, p. 1-27, 2// 2000.

WHITE, R. H. Effect of lignin content and extractives on the higher heating value of wood. *Wood Fiber Science*. 19: 446–452 p. 1987.

WILSON ARAÚJO, L.; MIGUEL, F. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho Flow chart for infrared spectra interpretation of organic compounds. **Química Nova**, 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H. *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, 86, n. 12–13, p. 1781-1788, 8// 2007.

YU, Q.; ZHUANG, X.; YUAN, Z.; QI, W. *et al.* Pretreatment of sugarcane bagasse with liquid hot water and aqueous ammonia. **Bioresource Technology**, 144, p. 210-215, 9// 2013.

ZANDERSONS, J.; GRAVITIS, J.; KOKOREVICS, A.; ZHURINSH, A. *et al.* Studies of the Brazilian sugarcane bagasse carbonisation process and products properties. **Biomass and Bioenergy**, 17, n. 3, p. 209-219, 9// 1999.

ZHAO, X. B.; WANG, L.; LIU, D. H. Peracetic acid pretreatment of sugarcane bagasse for enzymatic hydrolysis: a continued work. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 83, n. 6, p. 950-956, 2008.

ZHU, X.; LI, X.; YAO, Q.; CHEN, Y. Challenges and models in supporting logistics system design for dedicated-biomass-based bioenergy industry. **Bioresource Technology**, 102, n. 2, p. 1344-1351, 1// 2011.

ZUORRO, A.; LAVECCHIA, R. Spent coffee grounds as a valuable source of phenolic compounds and bioenergy. **Journal of Cleaner Production**, 34, p. 49-56, 10// 2012.

Capítulo 3

Processos de conversão termoquímica

Neste capítulo são apresentados os processos de conversão termoquímica estudados

1. Revisão de Literatura

1.1. Processos de conversão termoquímica

Diversos são as rotas de conversão termoquímica que podem ser aplicadas aos resíduos com o objetivo de transformá-los em produtos de maior valor agregado, com as mais variadas aplicações tais como biocombustíveis líquidos (metanol, etanol, biodiesel, bio-óleo), sólidos (chips, briquetes, pellets), gasosos (gás sintético, biogás, hidrogênio), calor direto ou eletricidade. Esses processos fornecem diferentes produtos em um tempo bem menor de reação quando comparado aos biológicos, por exemplo. Além disso, eles se mostram como os de mais fácil adaptação à infraestrutura energética já existente no país (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

Dentre os processos de conversão termoquímica destaca-se a gaseificação (série de reações químicas na deficiência de oxigênio), a pirólise (séries de reações termoquímicas e processos físicos a baixas temperaturas, na ausência de oxigênio) e combustão direta (série de reações a temperaturas elevadas). As diferenças entre esses diferentes processos está nas temperaturas e nas concentrações de oxigênio empregadas.

Neste trabalho centraremos a atenção para o estudo da conversão térmica por pirólise realizada em forno mufla convencional e forno micro-ondas e conversão hidrotérmica em reator e em autoclave.

1.2. Pirólise

Um dos principais processos de conversão termoquímica é a pirólise. Esta se caracteriza como um processo de densificação energética a partir da decomposição térmica de substâncias orgânicas, em níveis baixos de oxigênio, a pressão atmosférica, em temperaturas que variam de 300 a 600°C, em diferentes fases: resíduos sólidos ricos em carbono (biocarvão), bio-óleo e produtos gasosos (syngas), os quais podem ser comercializados (BRIDGWATER, 2003; BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000; BRIDGWATER; TOFT; BRAMMER, 2002; HUANG; KUAN; CHIUEH; LO, 2011;

MASCHIO; KOUFOPANOS; LUCCHESI, 1992). A distribuição desses produtos é dependente da composição da matéria-prima que os origina (LU; LI; ZHU, 2009) e dos parâmetros do procedimento como taxa de aquecimento, temperatura e tempo de residência (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000), que podem ser manipuladas de forma a maximizar a produção do produto final de interesse.

O processo de pirólise pode ser classificado em duas formas distintas, de acordo com a velocidade de aquecimento utilizada, temperatura final do procedimento, tempo final de residência e produtos desejados (BAHNG; MUKARAKATE; ROBICHAUD; NIMLOS, 2009).

- Pirólise lenta: também conhecida como convencional, realizada em forno mufla. O material é aquecido em taxas que variam de 1 a 20°C por minuto, com temperaturas finais entre 300-600°C e com tempos finais de residência duradouros. Partículas maiores podem ser utilizadas nesse procedimento, que variem de 5 a 50 mm. Tem como objetivo maximizar a formação de carbonáceos, sendo a metodologia clássica de produção de carvão a partir de biomassa em consequência da lenta saída dos materiais voláteis do combustível, e também devido às reações secundárias de polimerização e de formação de coque dos produtos mais voláteis.

- Pirólise rápida: demanda maior tecnologia para a sua operação, sendo realizada em reatores. Atuam em altas taxas de aquecimento, com temperaturas finais entre 500 e 550°C e com tempos finais de residência ínfimos. Partículas menores são requeridas nesse procedimento que prioriza a formação de bio-óleo e gás.

Durante a pirólise há a transformação do material orgânico e três fases distintas podem ser observadas. Na primeira fase, até aproximadamente a temperatura de 350°C têm-se a desidratação do material e a formação de radicais livres provenientes da ação térmica sobre o oxigênio do ar e das moléculas, bem como de impurezas existentes e o início da degradação lignocelulósica com a degradação da hemicelulose (ÓRFÃO; FIGUEIREDO, 2001); na faixa entre 230 e 260°C tem-se a decomposição da hemicelulose e da celulose; e entre 260 e 290°C têm-se o término da decomposição da hemicelulose, predominando a seguir a decomposição da celulose; a lignina e a hemicelulose iniciam sua decomposição em temperaturas mais baixas do que a celulose, porém, a lignina apresenta uma degradação lenta, com uma escala ampla de temperatura (HEIKKINEN; HORDIJK; DE JONG; SPLIETHOFF, 2004), dessa forma, a terceira etapa observada para materiais orgânicos se dá de 350°C em diante, com a lenta degradação da lignina. Nessa última etapa, acima dos 600°C, a taxa de transferência de

massa e calor são mais elevadas, sendo a maior a produção de gás, nessa fase há grande liberação de elementos como o nitrogênio e o hidrogênio e a concentração de carbono.

1.2.1. Pirólise em forno micro-ondas

Além do forno mufla e de reatores, é possível realizar a pirólise em forno micro-ondas, procedimento eficiente, relativamente novo e que tem adquirido grande visibilidade no decorrer dos anos. O primeiro relato de utilização desta técnica é do início dos anos 90 (HOLLAND, 1994), porém, não há muitos relatos de sua utilização desta técnica para a conversão de biomassa até o final do ano 2000.

O aumento do número de publicações, artigos e patentes relacionados a esta tecnologia mostra o aumento do interesse em sua utilização em diversas áreas, como a produção de biocombustíveis (LEI; REN; WANG; BU *et al.*, 2011; REN; LEI; WANG; BU *et al.*, 2012; TIAN; ZUO; REN; CHEN, 2011), produção de compostos fenólicos a partir de material lignocelulósico (BU; LEI; REN; WANG *et al.*, 2012), de CO₂ (WU; BUDARIN; WANG; SHARIFI *et al.*, 2015), materiais adsorventes (HUANG; CHIUEH; SHIH; LO *et al.*, 2015; WANG; XU; LIANG; WANG *et al.*, 2011), dentre outras.

Uma grande preocupação, por ser uma tecnologia relativamente nova, é a caracterização dos efeitos pirolíticos das micro-ondas nos produtos de interesse (LAM; CHASE, 2012). Huang, Chiueh, Kuan e Lo (2013) determinaram que para cascas de arroz a maior proporção de adensamento energético foi conseguida ao nível de potência de micro-ondas de 300 W; que os principais componentes do produto gasoso foram CO, H₂, CO₂, CH₄ e, cujas frações moleculares foram de 57%, 21%, 14%, e 8%, respectivamente. Os autores ainda determinaram que, quanto maior for a potência, maior será o produto gasoso e menos resíduos sólidos são formados, e que os parâmetros cinéticos de pirólise das cascas de arroz aumentaram com o aumento da potência micro-ondas. (ZHAO; WANG; LIU; MA *et al.*, 2014) trabalharam com palha de trigo e, assim como para palha de arroz, a taxa de produção de gases aumenta com o aumento da potência utilizada, havendo maior taxa de conversão da biomassa.

Al Shra'ah e Helleur (2014) estudaram, em escala laboratorial, o comportamento e os produtos finais da pirólise em micro-ondas em baixas temperaturas da celulose em comparação a pirólise tradicional, onde obtiveram bio-óleos finais com diferenças significativas, tendo sido essa diferença atribuídas as diferentes constantes dielétricas dos componentes.

Diferentemente do forno mufla convencional, em que o calor é transferido das camadas mais superficiais para as mais internas do material, a conversão utilizando-se de forno micro-ondas baseia-se no aquecimento da matéria-prima pelos efeitos do aquecimento dielétrico por micro-ondas, no qual os principais mecanismos são a polarização dipolar e a condução iônica (KAPPE; DALLINGER; MURPHEE, 2009; MINGOS, 1994).

Um fator de extrema importância ao utilizar essa tecnologia é a determinação da potência de trabalho. Potências mais baixas, com menores taxas de aquecimento, favorecem a formação de carvão, enquanto que potências maiores, com taxas de aquecimento mais altas, favorecem a gaseificação. Porém, sua utilização em processos de pirólise ainda necessita ser mais bem estudada e explorada, principalmente devido à falta de controle dos padrões de aquecimento e sua correlação com o rendimento dos produtos, qualidade e aspectos econômicos. Dessa forma, explorar o procedimento a fim de aprimorar a tecnologia de produção de carvão a partir de biomassa apresenta-se como uma vertente de muito interesse. Somado a isso, especula-se a existência de efeitos não-térmicos das micro-ondas nos materiais proporcionando um impulsionamento na taxa de reação (KAPPE; DALLINGER; MURPHEE, 2009) e também ativações moleculares específicas (DE LA HOZ; DIAZ-ORTIZ; MORENO, 2005), conferindo a possibilidade de obtenção de produtos químicos de elevado valor agregado.

A maior vantagem do uso desta tecnologia está no fato que, comparado ao procedimento convencional, a utilização de forno micro-ondas provê uma redução significativa de temperatura e consequente ganho energético (200°C – 380°C) (BUDARIN; CLARK; LANIGAN; SHUTTLEWORTH *et al.*, 2009). A característica peculiar de transferência de calor e massa desta metodologia proporciona o aquecimento seletivo dos constituintes do material que absorvem as micro-ondas mais intensivamente, como a água, por exemplo. Dessa forma, a biomassa geralmente requer menos tratamento, como a cominuição e a secagem, consequentemente atuando também na elevação do potencial energético (GRONNOW; WHITE; CLARK; MACQUARRIE, 2005; LUQUE; MENENDEZ; ARENILLAS; COT, 2012b).

Uma das grandes limitações na concepção do forno de micro-ondas e reator é a carência de dados dielétricos dos materiais em função da temperatura para a gama de frequências de micro-ondas (industrialmente, só existem duas frequências permissíveis para trabalho, 2450 e 900 MHz) (LAM; CHASE, 2012). Conhecendo-se as

propriedades físicas, incluindo esses dados dielétricos, de uma biomassa, pode-se estimar a potência de micro-ondas necessária para o aquecimento adequado no processamento.

A utilização de biomassas residuais para a complementação e produção energética para a sociedade em geral é importante para estimular o desenvolvimento sustentável aliado ao desenvolvimento econômico. Ainda que em escala pequena, estas alternativas são interessantes, frente ao grande montante de resíduos gerados. As aplicações acima propostas são pertinentes e de real reprodução para o planeta, principalmente diante do cenário de preocupação ambiental que vivemos atualmente.

1.3. Pirólise: convencional x micro-ondas

Nos últimos anos houve o aumento do interesse em compreender as diferenças entre a pirólise realizada em forno convencional e em forno micro-ondas, porém, resultados discrepantes são encontrados na literatura para uma mesma característica e, são atribuídas aos diferentes parâmetros do experimento, técnicas e equipamentos utilizados (WU; BUDARIN; WANG; SHARIFI *et al.*, 2015).

Domínguez; Menéndez; Fernández; Pis *et al.* (2007) e Wang; Chen; Ding; Yang *et al.* (2009) em estudos com cascas de café e serragem de pinheiro, respectivamente, demonstraram que a pirólise em forno micro-ondas produz mais gases e menos óleo comparados à pirólise convencional. Entretanto, Wu, Budarin, Gronnow, De Bruyn *et al.* (2014), utilizando madeira como biomassa de análise, encontraram maiores taxas de produção de óleo para a conversão em micro-ondas e, inferiram isso devido ao aquecimento mais rápido por esta técnica.

Wu, Budarin, Wang, Sharifi *et al.*, (2015) demonstraram que biocarvões de micro-ondas são mais reativos do que os de mufla, propondo que a menor reatividade dos carvões de pirólise convencional é devido a produção mais acentuada de carvão secundário. Mašek, Budarin, Gronnow, Crombie *et al.* (2013), demonstraram que biocarvões produzidos em forno micro-ondas possuem maior conteúdo de celulose e maior estabilidade térmica do que biocarvões produzidos em forno mufla convencional. Alguns estudos mostraram que os biocarvões de micro-ondas são mais porosos dos que os produzidos em aquecimento convencional (MIURA; KAGA; SAKURAI; KAKUCHI *et al.*, 2004; XIN-HUI; SRINIVASAKANNAN; JIN-HUI; LI-BO *et al.*, 2011).

É difícil a sugestão da padronização de processos, pois, são muitas as variáveis envolvidas. Biomassas têm estruturas altamente complexas e, além disso, trabalha-se com os parâmetros operacionais disponíveis. Porém, determinar e compreender a cinética dos processos pode auxiliar na determinação de uma via mais adequada e, nesse aspecto, não se encontram estudos realizados.

1.4. Carbonização hidrotérmica

A carbonização hidrotérmica têm se mostrado uma alternativa promissora para a conversão de biomassa em um material com maior densidade energética. Essa técnica consiste em uma mistura de água e biomassa, com a presença ou não de aditivos, a qual é mantida em um sistema fechado a temperaturas entre 180 a 250 °C, 4 MPa, durante certo período de tempo (BACH; SKREIBERG, 2016; KAMBO; DUTTA, 2015). O aquecimento dessa mistura em um vaso fechado gera pressão, correspondente à pressão de saturação do vapor da água em uma determinada temperatura de reação.

São três os produtos finais desse processamento: Sólido, material rico em carbono comumente caracterizado como Hidrochar; Líquidos, correspondente a solução aquosa contendo os compostos solúveis como monossacarídeos, derivados furfurais e ácidos orgânicos; e, produtos gasosos, como dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio e hidrocarbonetos de baixo peso molecular (HOEKMAN; BROCH; ROBBINS; ZIELINSKA *et al.*, 2013; KAMBO; DUTTA, 2014; YAN; HASTINGS; ACHARJEE; CORONELLA *et al.*, 2010).

A distribuição dos produtos e suas propriedades são dependentes e variam conforme os parâmetros reacionais. De acordo com (YAN; ACHARJEE; CORONELLA; VÁSQUEZ, 2009) os produtos sólidos geralmente apresentam cerca de 55– 90 % de massa e 80–95% de rendimento energético com relação a biomassa original, aproximadamente 10% em massa da matéria-prima de produtos gasosos e os produtos químicos aquosos, principalmente açúcares, compõem o equilíbrio.

Os mecanismos de decomposição dos componentes majoritários da biomassa na carbonização hidrotérmica assemelham-se aos que ocorrem no processo de torrefação, sendo que na carbonização hidrotérmica há a presença de água saturada. Nesses processos a degradação e a despolimerização dos componentes celulares são regidas principalmente por hidrólise, desidratação, reações de descarboxilação, aromatização e recondensação (FUNKE; ZIEGLER, 2010; KAMBO; DUTTA, 2014).

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Produzir, caracterizar e avaliar os produtos das conversões térmicas obtidos a partir das biomassas estudadas por meio dos processos de pirólise em forno mufla convencional, forno micro-ondas e carbonizações hidrotérmicas em reator e em autoclave. Foi realizada uma análise comparativa entre esses diferentes processos de conversão termoquímica, com o intuito de propor a rota mais eficiente para a obtenção de um combustível sólido de maior qualidade e eficiência energética.

2.2. Objetivos específicos

- Conversão térmica da biomassa por meio de pirólise em forno mufla convencional, forno micro-ondas e carbonizações hidrotérmicas em reator e em autoclave;
- Caracterizar os teores de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas dos produtos das conversões;
- Caracterizar quimicamente os produtos das conversões por meio da espectroscopia de raios-x por dispersão;
- Caracterizar morfologicamente os produtos das conversões por meio da microscopia eletrônica de varredura;
- Caracterizar o comportamento térmico dos produtos das conversões térmicas por meio da termogravimetria e sua derivada;
- Determinar o poder calorífico dos produtos das conversões.

3. Procedimentos experimentais

Os tratamentos térmicos de pirólise em forno mufla convencional, pirólise em forno micro-ondas e a carbonização hidrotérmica em autoclave foram realizados no Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais. A técnica de carbonização hidrotérmica em reator foi realizada no Laboratório de Sistemas de Energias Sustentáveis da Universidade Tecnológica de Lappeenranta, Finlândia.

3.1. Pirólise em forno mufla convencional

Cerca de 10g de amostra seca foi acondicionada em cadinhos de porcelana semi-fechados, a fim de proporcionar o escape dos materiais mais voláteis e a formação de um ambiente inerte. Esses cadinhos foram dispostos em forno mufla (Marconi, Modelo 385/3) e aquecidos da temperatura ambiente até os picos de temperatura de 300°C, 350°C, 400°C, 450°C e 500°C, sob razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, a pressão atmosférica ambiente. Ao chegar à temperatura pré-estipulada o equipamento desligava automaticamente e o sistema era deixado para resfriar. Os biocarvões produzidos foram resfriados em dessecador e acondicionados em recipientes previamente higienizados. Os experimentos foram realizados em duplicata.

3.2. Pirólise em forno micro-ondas

Cerca de 10g da amostra seca foi acondicionada em béquer de vidro transparente. Esse béquer foi então levado ao forno micro-ondas Sharp (modelo Carousel, R-3A87), em potência máxima até o início da combustão. Esse procedimento foi executado individualmente para cada granulometria estudada. Os experimentos foram realizados em duplicata.

3.3. Conversão hidrotérmica em autoclave

Em cada experimento amostras de 20 mesh foram dispersas em água, conforme proporção pré-estipulada, e agitadas manualmente antes de serem inseridas na autoclave (modelo Quimis, 18 L), a temperatura média de 120°C, pressão de 1,5 atm. Os conjuntos de reações hidrotérmica foram testados conforme Tabela 3.1.

Tabela 3. 1. Parâmetros de reação da carbonização hidrotérmica em autoclave

Proporção água/biomassa	1:20 (5 g de biomassa e 100 ml de água); 1:30 (5 g de biomassa e 150 ml de água)
Tempo de residência (horas)	3;6

Ao final de cada procedimento o produto foi coletado e filtrado por filtração a vácuo em funil de Büchner. O hidrochar foi seco em estufa convectiva a 105°C até sua completa secagem. Os experimentos foram realizados em duplicata.

3.4. Conversão hidrotérmica em reator

Os experimentos foram realizados em um reator de aço inoxidável em formato de tubo fechado, como apresentado na Figura 3.1. O reator apresenta capacidade interna de 1L (705 mm de altura e 42 mm de diâmetro interno), possui um conector flange na parte superior e um parafuso de fechamento em sua base. Dispõem de três termopares, dois internos por meio dos quais é possível monitorar a temperatura dos processos (a 245 mm e 645 mm da parte superior), e um externo, o qual mensura a temperatura da parede externa do reator. Contém um sensor de pressão e uma válvula de alívio de pressão (pressão do ponto de ajuste 40 atm, temperatura máxima 300°C).

Em cada experimento amostras de 20 mesh foram dispersas em água, conforme proporção pré-estipulada, e agitadas manualmente antes de serem inseridas no reator. Três conjuntos de reações hidrotérmica foram testados conforme Tabela 3.2.

Tabela 3. 2. Parâmetros de reação da carbonização hidrotérmica

Proporção água/biomassa	1:20 (20 g de biomassa e 400 ml de água) 1:30 (20 g de biomassa e 600 ml de água)
Temperatura de reação (°C)	120; 180; 215; 250
Tempo de residência (horas)	3; 6

Ao final de cada procedimento, o produto obtido foi filtrado por filtração a vácuo em funil de Büchner. O hidrochar foi seco em estufa convectiva a 105°C até sua completa secagem. Os experimentos foram realizados em duplicata.

3.5. Rendimento gravimétrico e fator de rendimento gravimétrico

O rendimento gravimétrico foi calculado pesando-se a amostra antes e logo após o processamento térmico, como mostra a Equação 3.1:

$$RG = \frac{M_f}{M_i} \times 100 \quad (3.1)$$

Onde RG é o rendimento gravimétrico do biocarvão (%); M_f é a massa final da amostra após tratamento térmico (g) e M_i é a massa inicial da amostra (g).

O fator de rendimento gravimétrico (FRG) indica em qual faixa de temperatura se tem a maior quantidade de carbono fixo em função do biocarvão produzido, este foi calculado por meio da Equação 3.2:

$$FRG = \left(\frac{R_G}{100}\right) \times \left(\frac{C_F}{100}\right) \quad (3.2)$$

Onde FRG é o fator de rendimento gravimétrico; R_G é o rendimento gravimétrico (%) e C_F é o teor de carbono fixo (%).

Foram realizadas análises estatísticas em nível de 0,05 de significância, ANOVA (Office Windows) e Teste Tukey (Software Past), para esse parâmetro.

3.6. Rendimento energético

O rendimento energético dos produtos das conversões foi calculado por meio da Equação 3.3:

$$RE = RG \times \frac{PCS_c}{PCS_b} \quad (3.3)$$

Onde PCS_c (MJ/kg) é o poder calorífico superior do carvão obtido e PCS_b (MJ/kg) é o poder calorífico superior da biomassa seca.

Os procedimentos metodológicos a seguir: Análise química imediata; microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios-x por dispersão de energia, poder calorífico superior e temperatura de ignição e queima foram descritas em detalhes no Capítulo 2.

4. Resultados

4.1. Tempo de produção

As técnicas utilizadas atuam de formas distintas para a conversão dos materiais em produtos de maior valor agregado. Um ponto importante a ser considerado deve ser o tempo de reação despendido. Apresentam-se na Tabela 3.3 os tempos médios de produção de cada técnica estudada.

Tabela 3. 3. Tempos médios de conversão das técnicas utilizadas

Técnica	Mufla ¹	Micro-ondas ²	Autoclave	Reator
Tempo	30 – 50 minutos	3 – 8 minutos	3 – 6 horas	3 – 6 horas

*¹ Para as temperaturas de 300, 350, 400, 450 e 500°C

*² Para as granulometrias de 20 (~8min), 35 (~5 min), 60 (~4min) e 100 mesh (~3 min)

Em forno mufla convencional, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, o tempo despendido variou de forma direta com a temperatura final do processamento, ou seja, com o aumento da temperatura final houve o aumento do tempo de processamento. Levou em média 30 minutos para a obtenção dos produtos a 300°C; 35 minutos para os de 350°C; 40 minutos para os de 400°C; 45 minutos para os de 450°C e 50 minutos para os de 500°C. Variações de 5 minutos entre cada temperatura estudada e de 20 minutos da menor para a maior temperatura. Para essa variante, granulometria não influenciou, pois o tempo do equipamento para atingir a temperatura final independe do tamanho da partícula.

A conversão térmica por meio de forno micro-ondas, diferentemente do forno mufla convencional onde o calor transfere-se das camadas mais superficiais para as mais internas do material, dá-se por aquecimento dielétrico por micro-ondas, sendo realizado por polarização dipolar e condução iônica (KAPPE; DALLINGER; MURPHEE, 2009). Tal técnica confere o aquecimento seletivo dos constituintes da matéria-prima que absorvem as micro-ondas mais intensamente como, por exemplo, a água. Assim, de forma geral, a biomassa necessita de menos pré-tratamentos como trituração e secagem, elevando assim o seu potencial energético (LUQUE; MENENDEZ; ARENILLAS; COT, 2012a). Para essa técnica observou-se a diminuição do tempo de produção com a diminuição da partícula trabalhada. Ao reduzir o tamanho da partícula aumenta-se a área superficial de contato, aumento dessa forma a superfície de reação. A diferença entre os tempos finais de produção desses carvões variou de forma considerável entre as granulometrias estudadas, onde o tempo de produção da menor granulometria foi de menos da metade do tempo utilizado para a de maior granulometria.

Para as carbonizações hidrotérmicas foram estabelecidos os tempos de 3 e 6 horas. Esses tempos foram determinados com base em metodologia pré-estabelecida pelo laboratório de sistemas de Energia da Universidade Politécnica de Lappeenranta, (SAARI; SERMYAGINA; KAIKKO; VAKKILAINEN *et al.*, 2016; SERMYAGINA; SAARI; KAIKKO; VAKKILAINEN, 2015), onde foram desenvolvidas as análises das carbonizações hidrotérmicas em reator. Por motivo comparativo, optou-se por utilizar o mesmo tempo de reação para as amostras em autoclave. Estes valores de tempo são superiores aos observados para as técnicas de forno mufla e micro-ondas.

Vale lembrar que, para todas as técnicas há a necessidade de se esperar o resfriamento do aparato para a retirada do produto de interesse. Esse resfriamento pode levar minutos, como no caso do forno micro-ondas, ou horas, como no caso de reator.

4.2. Rendimento gravimétrico

Observa-se que os RG dos biocarvões (BC) de mufla (Tabela 3.4) comportaram-se de modo inversamente proporcional à temperatura de pirólise. Esse comportamento, já esperado, pode ser explicado pelo aumento gradativo de saída dos componentes voláteis da biomassa à medida que foi aquecida a maiores temperaturas. Entre as granulometrias estudadas, esse comportamento não foi observado. Nem sempre as maiores granulometrias apresentaram os maiores RG.

Tabela 3. 4. Rendimento gravimétrico, em porcentagem (%), dos produtos das conversões provenientes de grãos defeituosos de café (GDC) e de sabugo de milho (SM) produzidos em forno mufla convencional e em forno micro-ondas (M.O.)

Amostra	Granulometria (mesh)	Mufla					M.O.
		300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	
GDC	20	97,72	71,64	51,58	41,99	33,54	78,04
	35	95,20	54,55	48,13	36,10	30,27	18,58
	60	90,12	55,92	43,10	34,64	29,58	20,45
	100	92,85	55,79	42,53	34,66	31,12	43,7
SM	20	95,32	66,08	42,43	35,27	31,88	23,87
	35	78,59	46,75	37,27	32,33	27,79	14,45
	60	74,35	41,99	34,35	28,20	27,09	20,60
	100	45,02	39,99	34,10	30,56	27,71	34,26

Tendo como referência somente a granulometria a análise estatística de variância e o teste Tukey mostraram que, em ambas as amostras, não houve diferença significativa com o aumento da temperatura de pirólise ($F = 0,12$ e $0,79$; $P = 0,95$ e $0,51$ para os GDC e SM, respectivamente). Portanto, independente da granulometria escolhida o rendimento gravimétrico é similar.

Tendo como referência somente a temperatura a análise estatística de variância e o teste Tukey mostraram que os GDC apresentaram acentuada discrepância ($F = 113,33$; $P = 5,1 \cdot 10^{-11}$): diferenças entre os BC de 300°C e 350°C e estes para as demais temperaturas; o BC de 400°C assemelhou-se ao de 450°C, porém, se diferenciou do de 500°C; os BC de 450°C e de 500°C mostraram-se similares. Da mesma forma que os GDC, o SM apresentou dessemelhanças entre as temperaturas, porém, menos acentuada ($F = 10,84$; $P = 2,5 \cdot 10^{-4}$), somente o BC de 300°C se diferenciou dos demais, o restante se mostrou similar.

Para a pirólise realizada em forno micro-ondas, experimento realizado variando somente a granulometria, não foi possível observar um padrão. Além das condições experimentais, outros fatores como, por exemplo, a densidade e a porosidade do material, podem ter interferido no processamento térmico. Somado a isso, a biomassa é um péssimo absorvedor de micro-ondas, sendo necessária a realização de blindagens para potencializar sua carbonização (DU; LI; WANG; WAN *et al.*, 2011). Assim, sugere-se que para os GDC há a necessidade da realização de blindagens para se obter uma amostra mais homogênea e com maior adensamento energético. Estatisticamente, a variação da granulometria para micro-ondas não apresentou significância.

As conversões hidrotérmicas em autoclave com menor tempo de reação apresentaram os maiores rendimentos (Tabela 3.5), porém, estatisticamente essas diferenças não foram significativas, assim como as diferentes proporções água:biomassa utilizadas.

Tabela 3. 5. Rendimento gravimétrico, em porcentagem (%), dos produtos das conversões provenientes de grãos defeituosos de café (GDC) e de sabugo de milho (SM) produzidos em autoclave

Amostra	3 h		6 h	
	1:20	1:30	1:20	1:30
GDC	66,68	65,80	63,49	63,21
SM	86,61	85,10	80,29	78,96

Assim como o observado para os carvões de mufla, de modo geral, o rendimento gravimétrico dos produtos das conversões hidrotérmicas em reator diminuiu com o aumento da temperatura de trabalho (PENG; ZHAI; ZHU; XU *et al.*, 2016) (Tabela 3.6). Foram encontrados os valores de 67,1% e 90,1% para a temperatura mais baixa (120°C) e 24,2% e 37,8% para a maior temperatura (250°C) para os GDC e SM, respectivamente. Pode-se observar que houveram variações nas temperaturas intermediárias. Para os GDC a amostra 6hr /1:20 apresentou comportamento diferente dos demais. Para o SM as amostras de 6 horas diferiram das de 3 horas, apresentando

um leve aumento de material remanescente na temperatura de 215°C em relação à temperatura de 180°C.

Tabela 3. 6. Rendimento gravimétrico, em porcentagem (%), dos produtos das conversões provenientes de grãos defeituosos de café e de sabugo de milho produzidos em reator hidrotérmico

Amostra	120°C				180°C				215°C				250°C			
	3 h		6 h		3 h		6 h		3 h		6 h		3 h		6 h	
	1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30
GDC	67,19	69,11	64,79	67,30	60,77	61,05	50,93	58,23	49,67	50,79	45,58	45,34	27,61	29,04	39,17	24,23
SM	90,13	85,32	89,76	76,77	46,82	68,23	43,16	65,62	48,76	50,69	52,56	43,13	41,53	40,84	42,82	37,99

As reações químicas que ocorrem no processo devido à decomposição térmica dos componentes do material em fases líquidas ou gasosas, causam mudanças nas propriedades químicas da biomassa (ZHUANG; HUANG; SONG; ZHAN *et al.*, 2017). A maioria dos compostos de resíduos biológicos (principalmente proteínas e polissacarídeos) passa por hidrólise e degradação no início do processo hidrotérmico (SMITH; SINGH; ROSS, 2016), podendo haver rearranjo molecular, acarretando a formação de diferentes compostos. Isso pode justificar as mudanças observadas. Na temperatura de 215°C as amostras apresentaram menor variação entre si. Essa aparente estabilidade poderia ser atribuída aos efeitos combinados de dois mecanismos opostos (HE; GIANNIS; WANG, 2013; SMITH; SINGH; ROSS, 2016; ZHAO; SHEN; GE; CHEN *et al.*, 2014): a hidrólise da matéria orgânica em intermediários solúveis na fase líquida e; a polimerização e condensação contínuas de intermediários solúveis a produtos insolúveis precipitados em hidrochars. Aparentemente, para os GDC o tempo de permanência final mostrou-se mais significativo do que a razão biomassa:água, diferentemente do observado para o SM, onde as amostras com as maiores proporções apresentaram comportamento similar.

4.3. Fator de rendimento gravimétrico

Os valores dos fatores de rendimento gravimétrico (FRG) dos produtos das conversões estão dispostos na Tabela 3.7. Observa-se que os valores encontrados não seguem necessariamente uma ordem linear crescente dentro dos tratamentos. Para os carvões de mufla, as amostras se comportaram de modo distinto. Os GDC tiveram aumento até a temperatura de 400°C, decaimento na de 450°C e um ligeiro aumento na de 500°C. Para o SM houve aumento linear até a temperatura de 450°C, com decaimento na de 500°C. No tratamento em autoclave, a instabilidade maior foi observada para a amostra de SM, com aumento, decaimento e posterior aumento dos valores. As amostras do reator também apresentaram grande variação, com os menores

valores na temperatura de tratamento mais agressiva, 250°C. O tratamento com micro-ondas apresentou resultados mais próximos dos encontrados para o tratamento na mufla.

Tabela 3. 7. Fator de rendimento gravimétrico das conversões térmicas em mufla, micro-ondas e carbonizações hidrotérmicas em autoclave e reator

Amostra	Mufla					M.O	C.H. Autoclave			
	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C		3 h		6 h	
							1:20	1:30	1:20	1:30
GDC	0,27	0,27	0,28	0,24	0,22	0,22	0,15	0,15	0,14	0,14
SM	0,26	0,29	0,24	0,21	0,20	0,10	0,19	0,20	0,18	0,18

Amostra	C.H. Reator															
	120°C				180°C				215°C				250°C			
	3 h		6 h		3 h		6 h		3 h		6 h		3 h		6 h	
	1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30
GDC	0,16	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,12	0,14	0,12	0,13	0,11	0,11	0,10	0,11	0,18	0,11
SM	0,24	0,23	0,24	0,21	0,13	0,18	0,12	0,18	0,13	0,14	0,14	0,12	0,13	0,13	0,15	0,13

O fator de rendimento gravimétrico indica em qual faixa de temperatura se tem a maior quantidade de carbono fixo (vide Tabela 3.8, a seguir) em função do biocarvão produzido, porém, é importante destacar que a produção de biocarvão leva em consideração, além da temperatura e da taxa de aquecimento, a liberação dos gases formados e a concentração de lignina da matéria-prima (DEMIRBAŞ, 2001; PROTÁSIO; BUFALINO; TONOLI; JUNIOR *et al.*, 2013).

Observa-se que os produtos da pirólise em forno mufla apresentaram os maiores valores de FRG. Nota-se que para as carbonizações hidrotérmicas têm-se uma diminuição do FRG com o aumento da temperatura de trabalho. A desidratação e a descarboxilação são as duas principais reações regentes na carbonização hidrotérmica, dessa forma, supõe-se que para as biomassas trabalhadas, sob os parâmetros pré-determinados, a descarboxilação atua de forma enfática, sendo mais severa nas maiores temperaturas. Além disso, nesse processo a água pode atuar como um solvente orgânico, podendo haver a solubilização de compostos carbonados nas maiores temperaturas. Além disso, para as carbonizações realizadas no reator, em altas temperaturas e pressões, podem ocorrer polimerizações de fragmentos dissolvidos na fase líquida, que então levam a precipitações de sólidos insolúveis. Dessa forma, os hidrochars derivados não implicam maior formação de carbono, e o teor de carbono fixo indicará apenas o grau de carbonização (ZHANG; JIANG; XIE; WANG *et al.*, 2019).

4.4. Análise Imediata

Estão dispostos na Tabela 3.8 os valores obtidos de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo dos produtos das conversões.

Tabela 3. 8. Análise imediata (%), poder calorífico (MJ/kg) e rendimento energético dos produtos das conversões dos grãos defeituosos de café (GDC) e do sabugo de milho (SM)

Amostra	Análise	Seca	Mufla					M.O	C.H. Autoclave			
			300°C	350°C	400°C	450°C	500°C		3 h		6 h	
			1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30
GDC	Umidade	6,50	6,22	8,49	10,04	8,92	8,87	7,52	7,17	7,06	7,05	6,72
	Voláteis	71,45	61,19	40,94	25,61	20,94	15,79	30,78	69,56	69,27	68,21	67,15
	Cinzas	3,14	3,57	4,56	4,18	4,61	5,30	7,96	1,53	1,14	1,73	3,74
	C.F. ¹	21,94	28,76	45,85	60,70	65,77	70,23	53,99	22,19	22,51	22,54	22,76
	PCS ²	19,39	21,00	22,98	24,04	25,29	24,87	23,69	22,28	22,29	25,43	22,24
	R.E. ³	-	97,47	73,73	54,91	48,05	39,92	49,10	76,62	75,64	83,27	72,50
SM	Umidade	7,98	9,19	8,19	8,07	8,37	8,54	7,18	8,97	8,92	7,38	7,44
	Voláteis	70,01	50,37	27,23	20,61	18,81	14,24	45,25	67,08	66,51	67,58	66,78
	Cinzas	2,80	4,41	5,53	6,56	6,22	6,58	6,06	1,83	1,57	2,24	2,19
	C.F. ¹	21,58	35,76	59,05	64,70	67,37	70,55	41,51	22,12	22,97	22,68	22,63
	PCS ²	16,00	18,95	21,50	21,12	22,21	22,96	19,55	17,96	18,61	17,45	18,15
	R.E. ³	-	86,84	65,44	48,88	43,85	41,06	28,46	97,22	98,98	62,48	89,57

Amostra	Análise	C.H. Reator															
		120°C				180°C				215°C				250°C			
		3 h		6 h		3 h		6 h		3 h		6 h		3 h		6 h	
		1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30
GDC	Umidade	4,73	4,86	4,18	4,90	3,51	3,40	2,68	3,76	4,45	3,58	2,15	2,24	2,30	2,13	2,41	1,47
	Voláteis	68,93	68,55	69,54	70,45	70,77	70,97	71,20	70,00	68,94	69,68	71,85	71,29	58,25	57,24	49,07	48,73
	Cinzas	2,51	2,27	2,49	1,81	1,85	1,86	1,83	1,99	1,93	1,87	1,82	1,79	1,96	1,83	1,62	2,5
	C.F. ¹	23,83	22,32	23,79	22,84	23,87	23,77	22,99	24,25	24,68	24,87	24,18	24,68	37,49	38,8	46,9	47,3
	PCS ²	21,44	21,10	21,32	21,64	21,76	21,75	23,50	21,72	23,76	23,50	25,46	24,24	28,60	28,99	28,69	29,49
	R.E. ³	74,29	75,20	71,24	75,11	68,20	68,48	61,73	65,23	60,86	61,56	59,85	56,68	40,72	43,42	57,96	36,85
SM	Umidade	2,48	2,62	2,43	1,67	1,89	1,85	1,84	1,85	1,80	1,79	1,83	1,84	1,79	1,78	1,79	1,79
	Voláteis	69,25	69,73	69,08	69,15	69,61	69,70	69,78	69,48	69,29	68,83	69,51	68,72	64,55	65,06	63,21	62,82
	Cinzas	1,41	1,24	1,53	1,25	1,82	1,54	1,43	1,42	1,16	1,18	1,28	1,22	1,11	1,14	1,43	1,20
	C.F. ¹	26,84	26,89	26,84	26,93	26,86	26,88	27,00	27,32	27,52	28,36	27,13	28,33	32,47	32,91	34,39	34,58
	PCS ²	18,62	18,62	18,83	19,11	20,52	19,18	21,14	19,15	20,93	19,50	19,95	19,74	20,92	21,40	21,64	21,44
	R.E. ³	99,71	99,29	99,02	91,69	60,05	81,79	57,03	78,54	63,78	61,78	65,54	53,21	54,30	54,62	57,91	50,91

¹ C.F.: Carbono Fixo; ²PCS: Poder Calorífico Superior; ³R.E.: Rendimento Energético

4.4.1. Umidade

Considerando o teor de umidade, os carvões de mufla e de micro-ondas e os hidrochars de autoclave dos GDC apresentaram maior umidade do que a biomassa seca. Já o SM, somente os biocarvões de 300°C (BC300), o de micro-ondas e os hidrochars de autoclave de 6 horas apresentaram menor umidade com relação à biomassa seca, porém, sem diferença estatística nos valores. No processo de pirólise as moléculas grandes e complexas são decompostas em moléculas menores e mais simples por meio de diferentes reações químicas. Dessa forma, pode-se supor que nos processos em que os produtos apresentaram maior teor de umidade eu a biomassa seca a hidrólise não é uma das reações predominantes. Além disso, com a saída de voláteis há o aumento da porosidade e área superficial dos produtos da conversão, o que pode ocasionar a maior afinidade desses materiais pela umidade do ambiente.

Os produtos da conversão hidrotérmica em reator apresentaram os menores valores de umidade. Aumentando a temperatura de trabalho a umidade dos hidrochars diminuiu de 4,90% para 1,47% para os GDC e de 2,62% para 1,79% para o SM. Isso reforça o conceito de que a hidrólise é a principal reação da carbonização hidrotérmica. A liberação de H e O provoca a diminuição da umidade com o aumento da temperatura e, além disso, há densificação energética do material, uma vez que H e O são componentes de baixo rendimento energético.

4.4.2. Voláteis

Para os carvões de mufla, para ambas as amostras, observou-se que houve a diminuição do teor de voláteis de 61,19% para 15,79% para os GDC e 50,37% para 14,24% para o SM conforme o aumento da temperatura de trabalho. O aumento da temperatura de pirólise acarretou em uma diminuição dos teores de voláteis em 75% e 70% para os GDC e para o SM, respectivamente, pois, quanto maior a temperatura de trabalho maior será a quantidade de materiais sendo volatilizados.

O biocarvão de micro-ondas dos GDC apresentou 30,78% de teor de voláteis, uma diminuição de mais de 50% em comparação a biomassa seca. Já o SM apresentou queda de mais 60% comparado a biomassa seca, com 45,25% de teor de voláteis, o que indicam que as ações das micro-ondas atuaram de forma significativa no material.

Para os hidrochars produzidos em autoclave observa-se que as amostras apresentaram comportamentos distintos. Ambas apresentaram altos teores de voláteis, entre 67,15% a 69,56% para os GDC e 66,51% a 67,58% para o SM, porém, nota-se

que para os GDC a variação da relação biomassa:água foi mais influente do que o tempo final de residência, diferentemente do observado para o SM.

O material volátil dos hidrochars produzidos em reator diminuiu com o aumento da temperatura do processo térmico, de 71,20% para 48,73% para os GDC e de 69,73% para 62,82% para o SM, decréscimos de 30% e de 9,90%, respectivamente.

4.4.3. Cinzas

Caracterizam-se como cinzas os resíduos originados após o processo de queima, estando diretamente relacionadas à concentração de elementos inorgânicos do material. Para biomassa os compostos formadores das cinzas podem ter diferentes origens, desde em elementos inorgânicos presentes na própria estrutura molecular até em elementos provenientes de contaminação em algum momento entre o seu cultivo até a sua utilização. Além disso, durante o processamento há a formação de gases e a consequente eliminação de alguns elementos como carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre, permanecendo na amostra os elementos inorgânicos, dentre eles, sódio, cálcio, potássio, ferro, zinco e magnésio. Esses componentes inorgânicos ainda podem reagir com o oxigênio presente formando diferentes óxidos (DEMIRBAŞ, 2001; MCKENDRY, 2002).

Observa-se grande variação dos teores de cinzas entre as técnicas, o que indica que os processos de deposição são diferentes e que as transformações químicas envolvidas provavelmente também são. Nota-se que para os carvões de mufla, de ambas as amostras, o teor de cinzas aumentou conforme o aumento da temperatura de trabalho, de 3,57% para 5,30% para os GDC e 4,41% para 8,54% para o SM. O aumento da temperatura ocasionou um aumento na quantidade de materiais volatilizados e maior concentração de cinzas na amostra.

Com relação a amostra de forno micro-ondas, tanto os GDC (7,96%) quanto o SM (6,06%) apresentaram teores de cinzas de valor intermediário quando comparado aos carvões de mufla.

Os hidrochars de GDC apresentaram os menores valores de cinzas. Em autoclave, o teor variou entre 1,14% a 3,74%, sendo o tempo residência, aparentemente, o fator de maior influência. Para as amostras em reator houve um decréscimo acentuado nas cinzas da temperatura de 120°C para 180°C, uma queda suave quando a temperatura subiu para 215°C e, ao aumentar para 250°C, houve um aumento também. O comportamento similar entre as diferentes amostras sugere que tanto o tempo de

residência quanto a relação água:biomassa não interferem no processo. Para o SM, em autoclave, o teor de cinzas variou entre 1,57% a 2,24%, valores abaixo dos encontrados para os carvões de mufla e micro-ondas. Para as amostras produzidas em reator, houve diminuição gradual dos teores de cinzas com o aumento da agressividade do tratamento.

As amostras secas, antes dos pré-tratamentos, apresentam altos índices de compostos orgânicos e inorgânicos, demonstrando que estes materiais possuem uma estrutura altamente complexa. As variações encontradas podem estar relacionadas às deposições e solubilizações desses componentes. Potássio e cálcio estão presentes em quantidades elevadas, provavelmente devem aparecer na forma de óxido nas deposições. As intensidades dos picos dos compostos orgânicos $C\equiv N$ e NO_2 sugerem que há a liberação de compostos nitrogenados em determinados momentos, que atuam diminuindo as deposições (ZHUANG; ZHAN; HUANG; SONG *et al.*, 2018). Além disso, a possibilidade de ação sinérgica dos componentes deve ser considerada.

No geral, um bom biocombustível deve apresentar baixos teores de cinzas, menor do que 7%, pois a quantidade de energia disponível pode ser reduzida proporcionalmente de acordo com a quantidade de cinzas. O conteúdo inorgânico reduz a capacidade energética já que não participa da capacidade calorífica do combustível. Além disso, as cinzas podem afetar de modo negativo o processo de conversão de biomassa em energia, principalmente os seus custos operacionais com corrosão e incrustação.

4.4.4. Carbono Fixo

Carbono fixo defini-se como a fração de carvão restante após a liberação dos materiais voláteis. É a principal fonte energética de uma biomassa durante o processo de geração de energia por meio da combustão. Biomassas com altos teores de carbono fixo, e baixos teores de voláteis são preferíveis, pois a queima será mais lenta promovendo o aumento da estabilidade e resistência térmica durante o processo de geração de bioenergia.

Para os carvões de mufla, de ambas as amostras, com o aumento da temperatura de trabalho houve o aumento do teor de carbono fixo, de 28,76% para 70,23% para os GDC e de 35,76% para 70,55% para o SM. O aumento do carbono fixo, para as amostras estudadas, está diretamente ligado à diminuição do teor de voláteis e a densificação energética do material.

Com relação à técnica de micro-ondas as amostras se comportaram de forma distinta. Com um menor teor de voláteis os GDC apresentaram 53,99% de teor de carbono fixo. O SM, com maior teor de voláteis, apresentou menor valor de carbono fixo, 45,25%, valor intermediário quando comparado aos valores encontrados para forno mufla.

Os hidrochars produzidos em autoclave, de ambas as amostras, apresentaram os menores teores de carbono fixo. Os baixos teores de cinzas e altos índices de voláteis encontrados para essa técnica indicam que os constituintes estruturais responsáveis pela qualidade energética do material ou se solubilizam ou não passaram pelas transformações químicas e físicas necessárias para se formarem. Assim como observado para o forno mufla, para os hidrochars produzidos em reator o teor de carbono fixo aumentou com o aumento da temperatura de trabalho.

4.5. Poder calorífico

Compreendido como quantidade de calor a qual é liberada no processo de combustão completa por unidade de massa ou volume de um material o poder calorífico (PC) é um parâmetro de grande importância a ser considerado na determinação da qualidade de um combustível. Apesar de durante o processo de pirólise o valor energético de um material estar relacionado com a entalpia associada ao carbono que se queima no estado sólido (PROTÁSIO; BUFALINO; TONOLI; JUNIOR *et al.*, 2013), o PC de uma biomassa está relacionado, direta e indiretamente, a inúmeros outros fatores como, por exemplo, sua composição química molecular e elementar. Há uma relação direta entre o PC e elementos químicos da biomassa como carbono, nitrogênio, hidrogênio, oxigênio e cinzas. As quantidades de cada um desses elementos e as relações entre eles afetam significativamente a sua potencialidade energética. Protásio; Bufalino; Tonoli; Couto *et al.*, (2011), por meio de análises de regressão linear simples, encontraram uma correlação positiva entre o PC e os componentes elementares e minerais de biomassa vegetal. Segundo os autores, o aumento de 1% nos teores de carbono e hidrogênio aumenta o PC em 268,5 e 2155 kJ/kg, respectivamente. Há uma correlação positiva entre PC e a relação C/H, podendo ser explicada por um aumento na aromaticidade do material. Ligações dessa natureza possuem energia de ligação de 518 kJ/mol, enquanto ligações simples entre carbonos, uma energia de 348 kJ/mol. Há também uma influência positiva dos extrativos no PC devido às características químicas desses componentes, que possuem valor energético os quais são liberados durante a

combustão (PROTÁSIO; BUFALINO; TONOLI; COUTO *et al.*, 2011). Os valores de PC das amostras encontram-se na Tabela 3.8.

Os carvões de mufla, de ambas as amostras, apresentaram comportamento semelhante. Com o aumento da temperatura de trabalho o PC dos produtos aumentou, de 21 MJ/kg para 25,29 MJ/kg para os GDC, cerca de 30% de aumento com relação à amostra seca; e de 18,95 MJ/kg para 22,96 MJ/kg para o SM, aproximadamente 40% de aumento. Os valores obtidos de PC relacionaram-se de forma positiva com os teores de C_F .

Considerando as amostras produzidas em forno micro-ondas, os valores obtidos para os GDC (23,69 MJ/kg) e para o SM (19,55 MJ/kg) representam um aumento de cerca de 20% do PC com relação à biomassa seca.

Os hidrochars de autoclave apresentaram resultados distintos. O PC dos GDC apresentaram valores próximos dos determinados para mufla e micro-ondas, com aumento de cerca de 30% de PC com relação à biomassa seca. Já o SM apresentou os menores valores, com apenas 16% de aumento. Isso indica que grande parte dos constituintes energéticos podem ter se solubilizado ou nem terem sido formados.

Assim como os hidrochars de autoclave, os produzidos em reator também apresentaram dessemelhanças. O PC dos GDC aumentou gradualmente com o aumento da temperatura de trabalho, de 21,44 MJ/kg para 29,49 MJ/kg, elevação de aproximadamente 50% com relação à biomassa seca. A razão água:biomassa e o tempo final de residência (3 ou 6 horas) não mostraram grandes influências. Obteve-se uma relação direta do PC com o teor de C_F , porém, o aumento do PC não foi estritamente proporcional ao aumento do teor de C_F , indicando que outros componentes estruturais, como os extrativos, podem ter atuado para compor o PC das amostras. Diferentemente dos GDC o SM apresentou grande variação. Para esta amostra, a proporção de água:biomassa mais elevada apresentou maior estabilidade dos resultados. Variações observadas podem ser explicadas por basicamente duas razões; primeiro, a elevação do poder calorífico no estágio inicial do processo deveu-se principalmente à conversão de ligações químicas de baixa energia (C-O, C=O) a ligações químicas de alta energia (C-C aromático ou C=C); e, segundo, a tendência de descida subsequente foi causada pelo excesso de perda de matéria orgânica e pelo conteúdo de cinzas acumuladas em condições hidrotermais severas (LIN; MA; PENG; HU *et al.*, 2015; YANG; WANG; ZHANG; ZHU *et al.*, 2016).

4.6. *Rendimento energético*

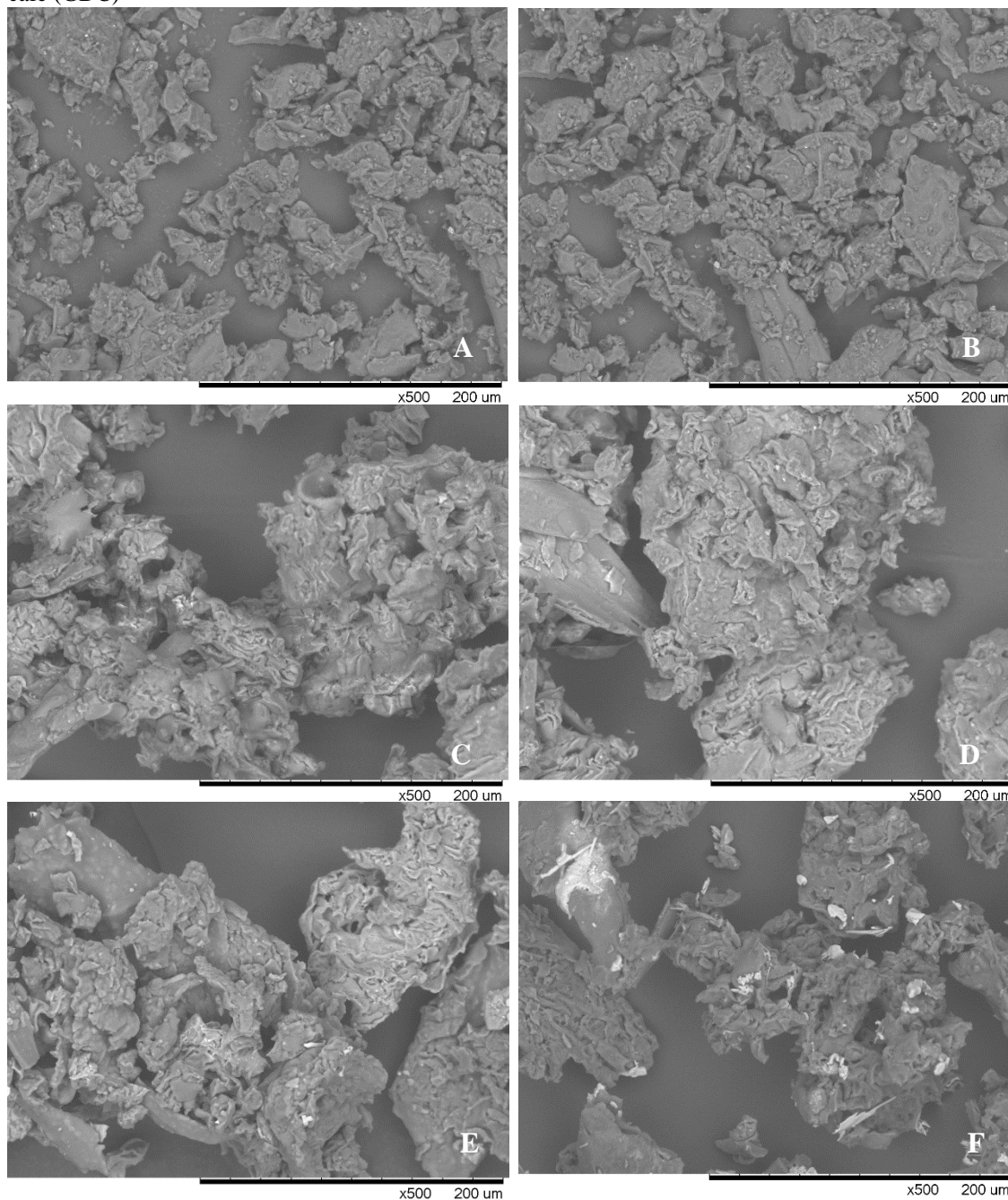
Os valores de rendimento energético dos produtos das conversões estão dispostos na Tabela 3.8. Observa-se, de modo geral, que o rendimento energético dos processos foi afetado por basicamente dois fatores: perda de massa e crescimento do PC dos produtos. Com o aumento da temperatura, esses fatores quase se balancearam, resultando em uma queda do rendimento de energia dentro das faixas de temperaturas estudadas. Porém, ao mesmo tempo, a intensificação das reações de decomposição devido à maior temperatura de trabalho, maior tempo de residência ou relação água:biomassa mais elevada levou a uma perda de massa mais perceptível e aumento do PC, diminuindo, conseqüentemente, o rendimento energético.

Dentre os tratamentos estudados, de modo geral, observa-se que o aumento da agressividade do mesmo levou a uma maior carbonização e, conseqüentemente, um menor rendimento energético. Essa análise, então, torna-se um tanto quanto limitada, pois, processos adicionais podem ter efeito significativo sob os processos de decomposição e, conseqüentemente, afetar o rendimento energético do material.

4.7. *Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de raios-x por dispersão de energia*

Apresentam-se na Figura 3.1. as imagens de microscopia eletrônica dos GDC da amostra seca (A) e dos carvões produzidos em forno mufla (B – F). Comparando os carvões à amostra seca nota-se que com o aumento da temperatura de pirólise não houve grandes diferenças morfológicas. Não se observa estruturação de poros e/ou reentrâncias, ou fragmentação e esfarelamento do material. As Figuras 3.1 C, D e E estão mais claras quando comparadas as Figuras 3.1 A, B e F. A Figura 3.1.A é referente a amostra seca, sem qualquer tratamento. A Figura 3.1.B refere-se ao BC300. Sua semelhança com a amostra seca, somada ao mesmo espectro de tons observados inferem que o tratamento a 300°C não produz grandes alterações morfológicas na amostra. As imagens mais claras são os BC350, BC400 e BC450. A mudança de coloração pode ser associada à saída de componentes estruturais devido ao aumento da severidade do tratamento térmico empregado. Apresenta-se na Figura 3.1.F a imagem do BC500, de tonalidade mais escura. Esse material, produzido na maior temperatura, possui maior adensamento de constituintes devido à saída de componentes em decorrência da temperatura de trabalho. As regiões mais claras observadas no BC500 estão associadas ao potássio, identificadas por EDS.

Figura 3. 1. Microscopia eletrônica de varredura das amostras seca (A) e carvões nas temperaturas de 300°C (B), 350°C (C), 400°C (D), 450°C (E) e 500°C (F) no aumento de 500x dos grãos defeituosos de café (GDC)

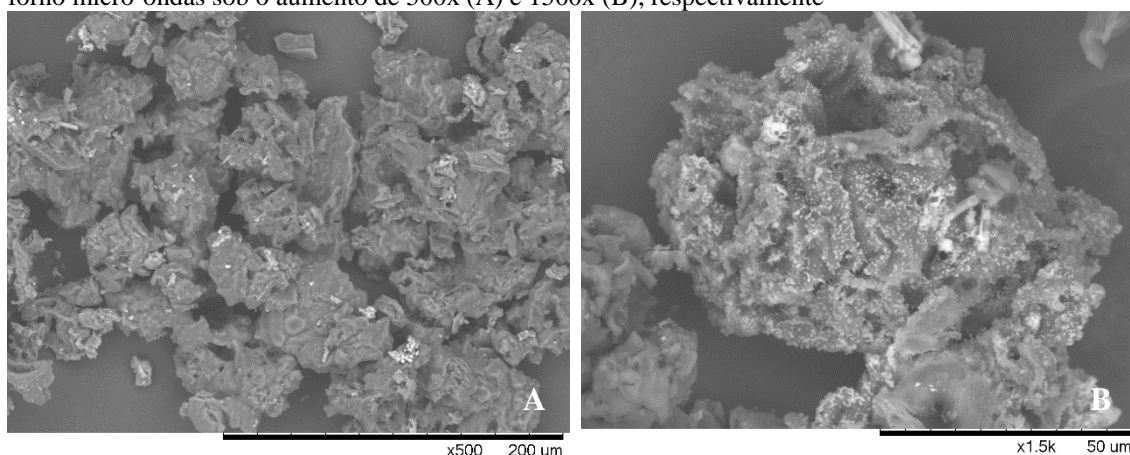


Foram encontradas, por EDS, altas concentrações de carbono e oxigênio (>55%) em todos os BC estudados. Como as amostras analisadas são produtos de conversões térmicas não é esperada a presença desses componentes, ainda mais na temperatura mais severa de tratamento (~75% de C e ~20% de O). Porém, também por EDS, foram identificados outros componentes em menores concentrações como potássio (~15%), que foram relacionados às regiões mais claras observadas na imagem, cálcio (~2%), magnésio (~0,5%) e fósforo (~0,3%). O BC500 apresentou o maior teor de cinzas,

portanto, pode-se inferir que a presença de C e O está associada à presença de óxidos e carbonatos envolvendo os demais constituintes detectados.

Não se nota também grandes diferenças morfológicas quando se compara os carvões produzidos em forno micro-ondas (Figuras 3.2.A e B) a amostra seca (3.1.A). As micro-ondas não proporcionaram a formação de poros e/ou reentrâncias, é possível notar apenas disparidade de coloração, indicativo da saída de determinados componentes. O formato encontrado é semelhante ao produzido pelo forno mufla convencional, com a diferença de que é possível observar um acúmulo muito mais notável de grânulos de coloração clara na superfície do material que, de acordo com a análise de EDS, também foi associado ao potássio. Além do potássio, as análises de EDS indicaram altas concentrações de carbono e oxigênio (~60% e ~40%, respectivamente) e traços de cálcio (~2%), magnésio (~0,5%) e fósforo (~0,3%), porcentagens semelhantes às encontradas para forno mufla.

Figura 3. 2. Microscopia eletrônica de varredura dos grãos defeituosos de café (GDC) produzidos em forno micro-ondas sob o aumento de 500x (A) e 1500x (B), respectivamente

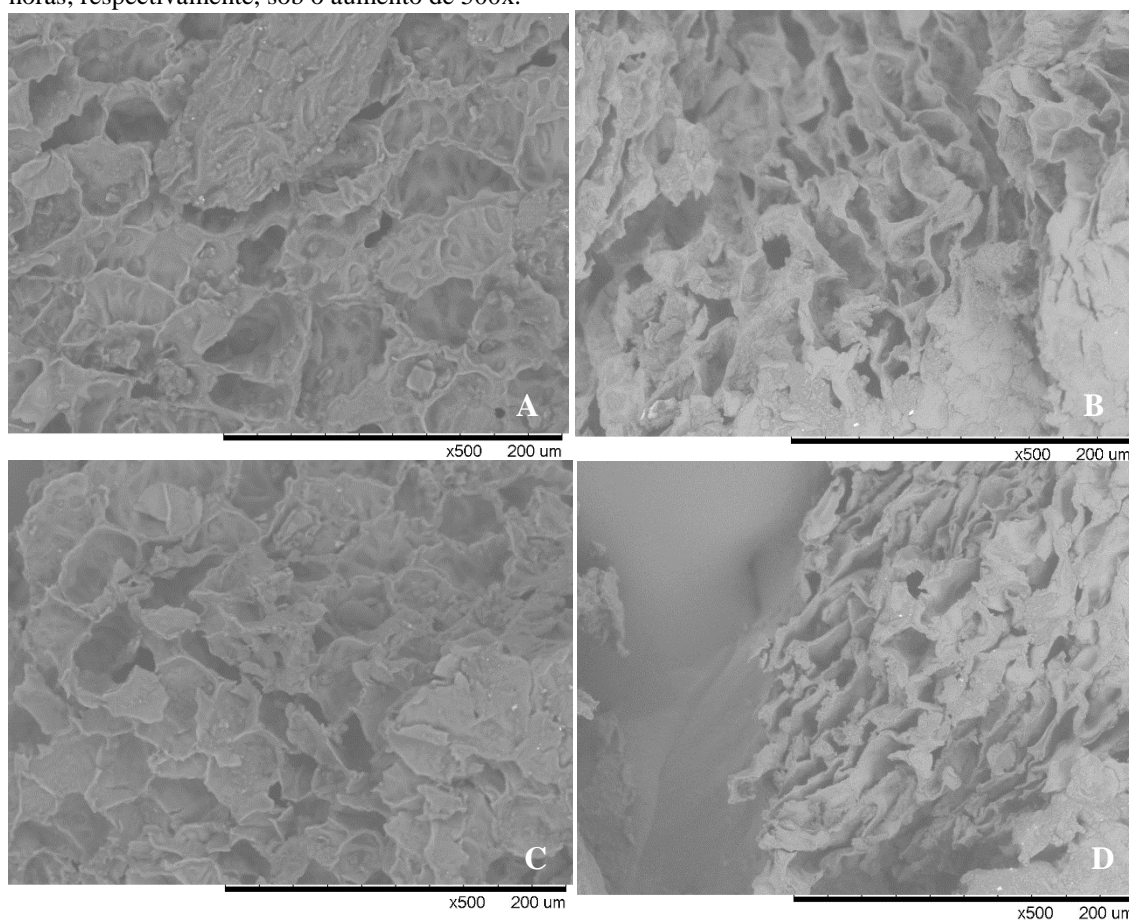


Na Figura 3.3. estão dispostas as imagens de MEV dos produtos das carbonizações hidrotérmicas em autoclave. É importante ressaltar que as amostras das carbonizações hidrotérmicas, tanto em autoclave quanto no reator, foram produzidas em granulometria de 20 mesh, conforme metodologia pré-estabelecida, ao passo que diferentes granulometrias foram testadas em forno mufla e forno micro-ondas e, para a análise de MEV utilizou-se a granulometria de 60 mesh. Isso explica a diferença observada nas imagens das carbonizações. As imagens estão todas no mesmo aumento, porém, as amostras apresentam tamanhos diferentes. Independentemente da diferença de tamanho das amostras, nota-se que os produtos das carbonizações hidrotérmicas em autoclave apresentaram coloração mais clara quando comparadas à amostra seca

(3.1.A.). Observa-se também que as amostras de razão mais elevada, 1:30 biomassa:água (Figuras 3.3. B e D), apresentaram coloração mais clara do que as de razão mais baixa, 1:20 biomassa:água (Figuras 3.3. A e C), independentemente do tempo de residência trabalhado. Nota-se também que o material adquiriu um aspecto esponjoso, com formação de câmaras, sendo mais severo na maior razão biomassa:água trabalhada, como se o material tivesse sofrido algum tipo de compactação. Comparando esses produtos com a amostra seca em aumentos variados (Figura 2.2. – Capítulo 2) é possível visualizar mais facilmente as diferenças.

As análises de EDS indicaram altas concentrações de carbono (~65 a ~71%) e oxigênio (15 a 18%), além da presença de traços de cálcio (~2%), magnésio (~0,5%) e fósforo (~0,3%), porcentagens semelhantes às encontradas para forno mufla e forno micro-ondas.

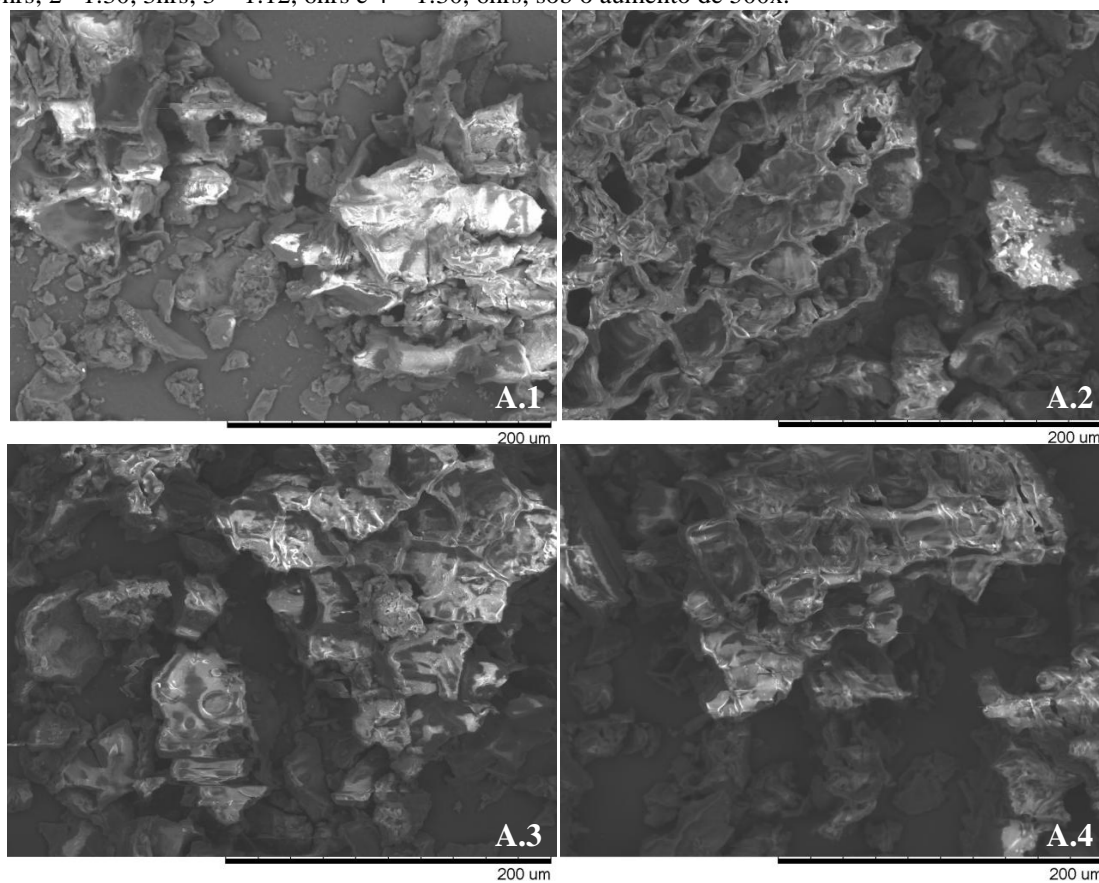
Figura 3. 3. Microscopia eletrônica de varredura dos produtos da carbonização hidrotérmica em autoclave dos grãos defeituosos de café (GDC): (A) 1:20, 3 horas; (B) 1:20, 6 horas; (C) 1:30, 3 horas; e (D) 1:30, 6 horas; respectivamente, sob o aumento de 500x.

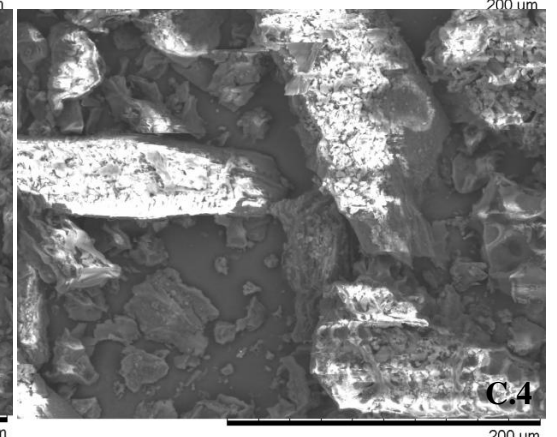
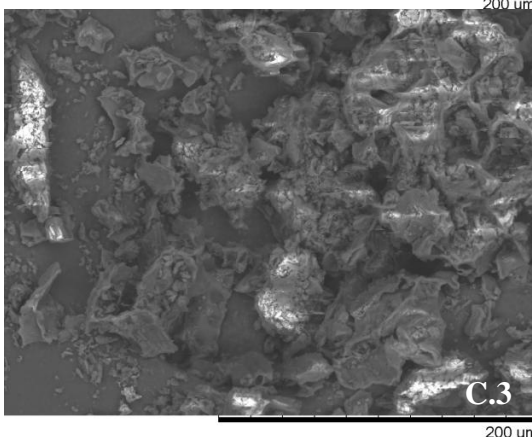
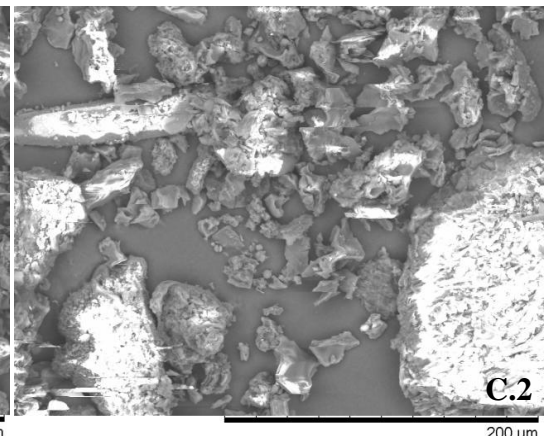
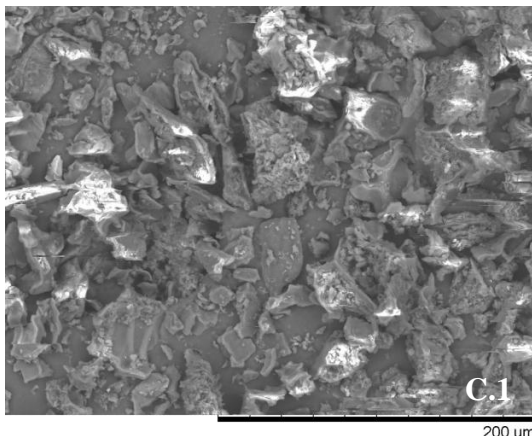
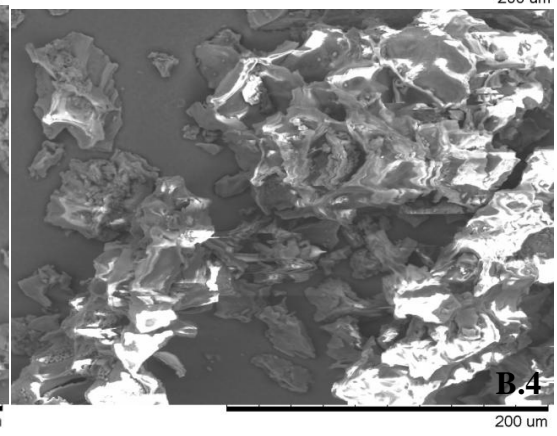
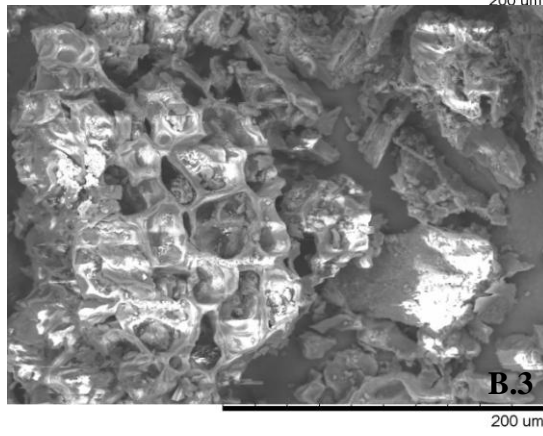
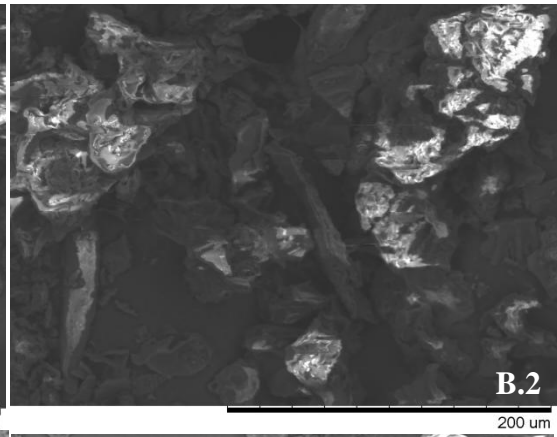
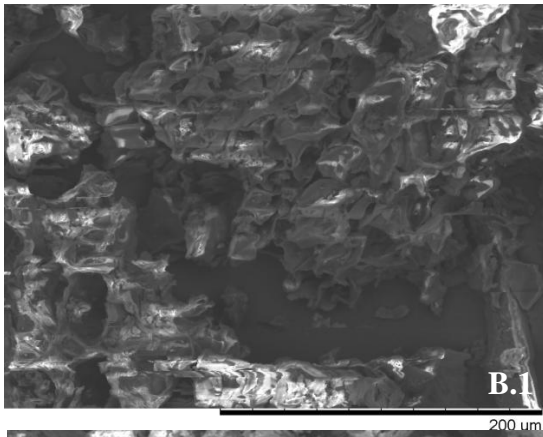


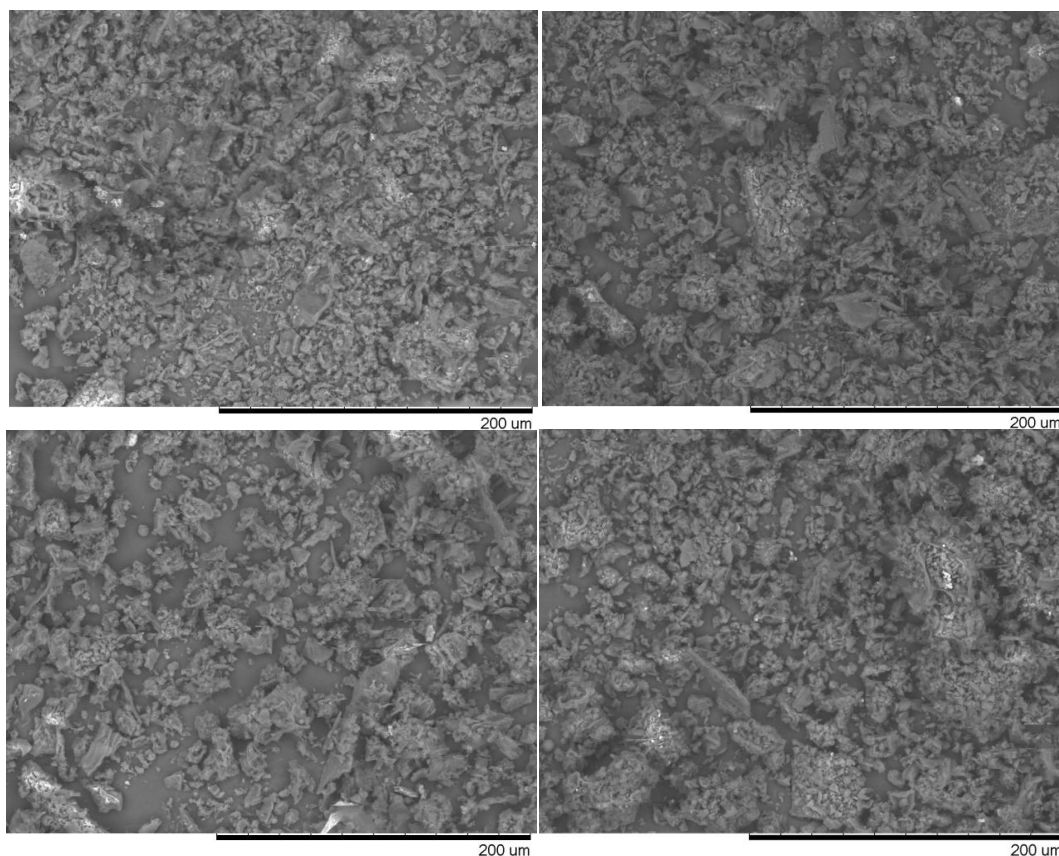
Na Figura 3.4 estão dispostas as imagens obtidas dos produtos das carbonizações hidrotérmicas em reator dos GDC. Como elucidado no Capítulo 2, item 4.6, a imagem

observada no MEV é o resultado da oscilação de contrastes que ocorrem quando um feixe de elétrons varre a superfície da amostra de análise, sendo que essas oscilações de contraste ocorrem devido à variação do número de elétrons que são emitidos da amostra e que atingem o detector. Os hidrochars provenientes do reator foram as amostras mais árdias de se obter uma imagem de qualidade. Em determinados pontos a variação de tons mais escuros para mais claros é muito intensa, formam degrade ou uma mescla de cores de difícil captação de imagem.

Figura 3. 4. Microscopia eletrônica de varredura dos produtos da carbonização hidrotérmica em autoclave dos grãos defeituosos de café (GDC): (A) 120°C, (B) 180°C, (C) 215°C e (D) 250°C, sendo 1– 1:20, 3hrs; 2 –1:30, 3hrs; 3 – 1:12, 6hrs e 4 – 1:30, 6hrs; sob o aumento de 500x.







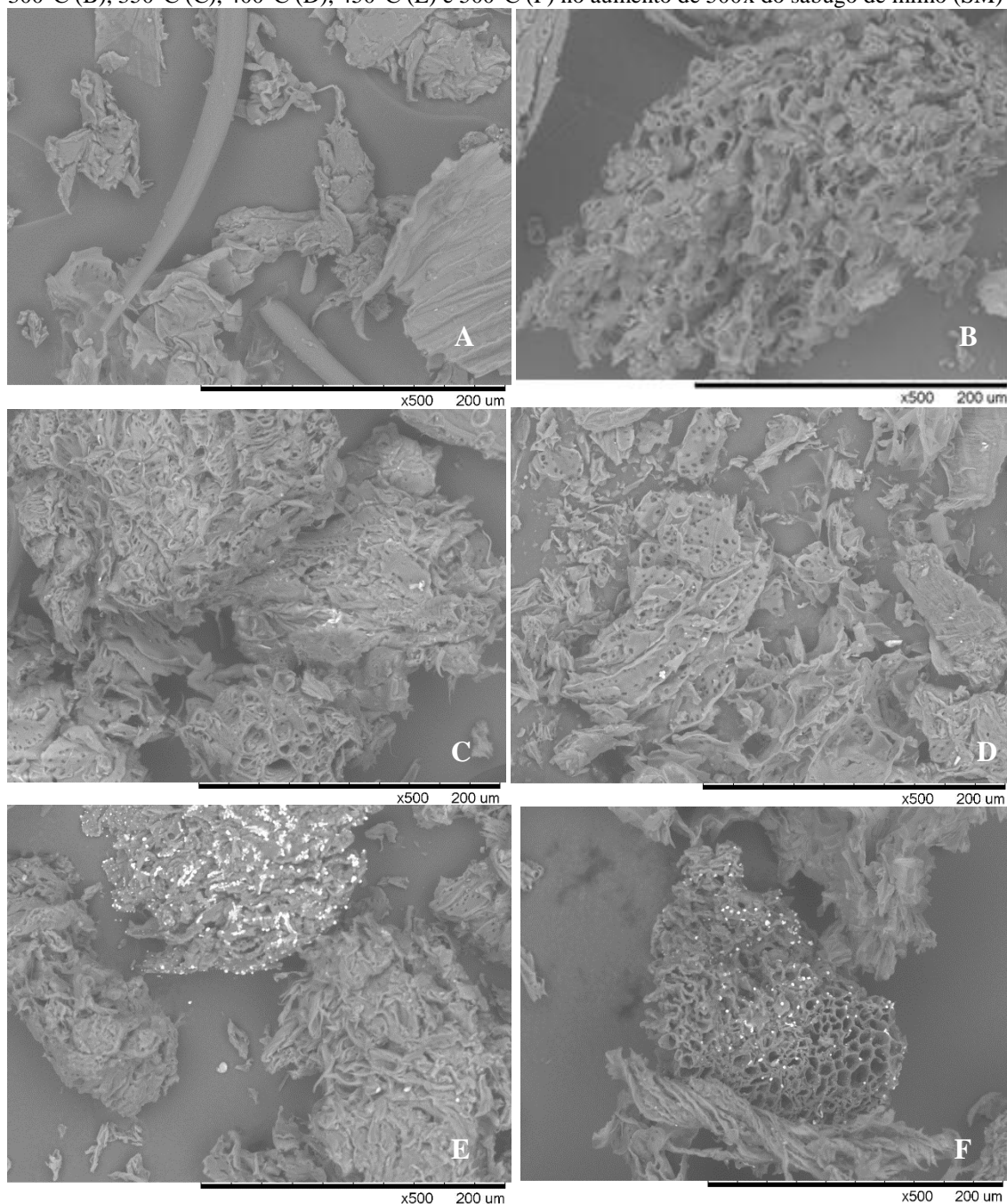
As amostras produzidas a 120°C (Figura 3.4.A) apresentaram tons mais escuros quando comparadas a amostra seca. As amostras com razões mais baixas de água:biomassa (Figuras 3.4.A-1 e A-3) possuem mais pontos de contraste claro/escuro do que as de razões mais altas (Figuras 3.4.A-2 e A-4), independente do tempo de trabalho. Nos hidrochars produzidos a 180°C (Figura 3.4.B) nota-se que o tempo de trabalho, 3 ou 6 horas, teve maior influencia no material do que a razão biomassa:água utilizada. As amostras trabalhadas por 6 horas (Figuras 3.4.B-3 e B-4) apresentaram cores mais claras e contrastes menos intensos. Na amostra 1:20-3horas (Figura 3.4.B-1) é possível visualizar uma mescla de tonalidades, as vezes muito sutil, e regiões com alta intensidade de cor clara. Na amostra 1:30, 3 horas (Figura 3.5.B-2) é possível observar regiões muito escuras e outras bem claras de forma mais evidente. Para os hidrochars produzidos a 215°C (Figura 3.4.C), aparentemente, a razão biomassa:água teve maior influencia do que o tempo de trabalho. As maiores razões utilizadas (Figuras 3.4.C-2 e C-4) apresentaram maiores regiões com tonalidade clara, de forma intensa, além de mais pontos de contrastes. Lembrando que esse material foi produzido a partir da granulometria de 20 mesh da amostra seca, morfologicamente, ele aparenta semelhanças tanto com o material seco quanto com os produtos das carbonizações em autoclave. É

possível notar que houve uma diminuição do tamanho da partícula e a formação de câmaras, porém, não tão evidentes e definidas. Os produtos a 250°C (Figura 3.4.D), exibiram morfologia completamente diferente, tanto dos outros hidrochars quanto da amostra seca. Suas partículas são menores e de coloração escura. Possui um aspecto fragmentado e com poucos pontos de contraste, independente da razão ou tempo trabalhados.

As análises de EDS indicaram altas concentrações de carbono (~50 a ~78%) e oxigênio (~27 a ~46%), além da presença de traços de outros componentes como cálcio (~0,06 a ~0,22%), fósforo (~0,09 a ~0,25%), alumínio (~0,44 a ~0,84%), potássio (~0,09 a ~0,62%), magnésio (~0,25%) e enxofre (~0,34%).

Comparando os carvões da mufla à amostra seca do SM (Figura 3.5.), diferentemente dos GDC, nota-se que com o aumento da temperatura de pirólise houve a formação e a estruturação de poros, observando-se maiores concavidades e reentrâncias no material, característica que pode ser bem observada nas temperaturas de 300 °C (Figura 3.5.B) e 350 °C (Figura 3.5.C). O BC400 (Figura 3.5.D) além do aumento da porosidade apresentou certa fragmentação e esfarelamento, com superfície mais irregular, não tendo sido observado tal característica nas demais amostras. Os BC450 (Figura 3.5.E) e 500 (Figura 3.5.F) mostraram-se como os mais porosos e estruturados. Houve o aumento da concentração de grânulos de cor mais clara em suas superfícies que, por EDS, indicou ser potássio. Além do potássio, assim como para as amostras de GDC, as análises de EDS indicaram altas concentrações de carbono (~70% de C e ~30% de O) e outros componentes em menores concentrações como potássio (~13%), que foram relacionados às regiões mais claras e aos grânulos observados na imagem, cálcio (~0,3%) e magnésio (~0,7%) e fósforo (~0,4%).

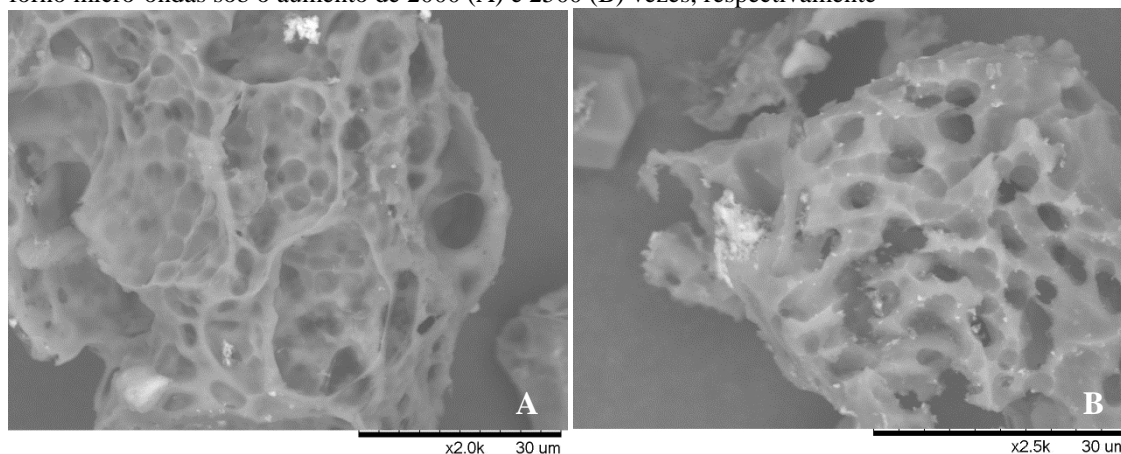
Figura 3. 5. Microscopia eletrônica de varredura das amostras seca (A) e carvões nas temperaturas de 300°C (B), 350°C (C), 400°C (D), 450°C (E) e 500°C (F) no aumento de 500x do sabugo de milho (SM)



Diferentemente do observado para os GDC, quando comparado o produto da conversão em forno micro-ondas (Figura 3.6.) à amostra seca nota-se um material extremamente poroso, com superfície de poros estruturados e heterogêneos, de forma circular. Formato bem diferente do encontrado nos carvões produzidos em forno mufla. Segundo (SALEMA; ANI, 2012) e (MIURA; KAGA; SAKURAI; KAKUCHI *et al.*, 2004) na pirólise de biomassa em micro-ondas há a formação de gás dentro das partículas do material, e, estes formam canais conforme vão saindo do material. As análises de EDS indicaram altas concentrações de carbono (~60% de C e ~40% de O) e

outros componentes em menores concentrações como potássio (~10%), cálcio (~0,5%) e magnésio (~0,6%) e fósforo (~0,5%).

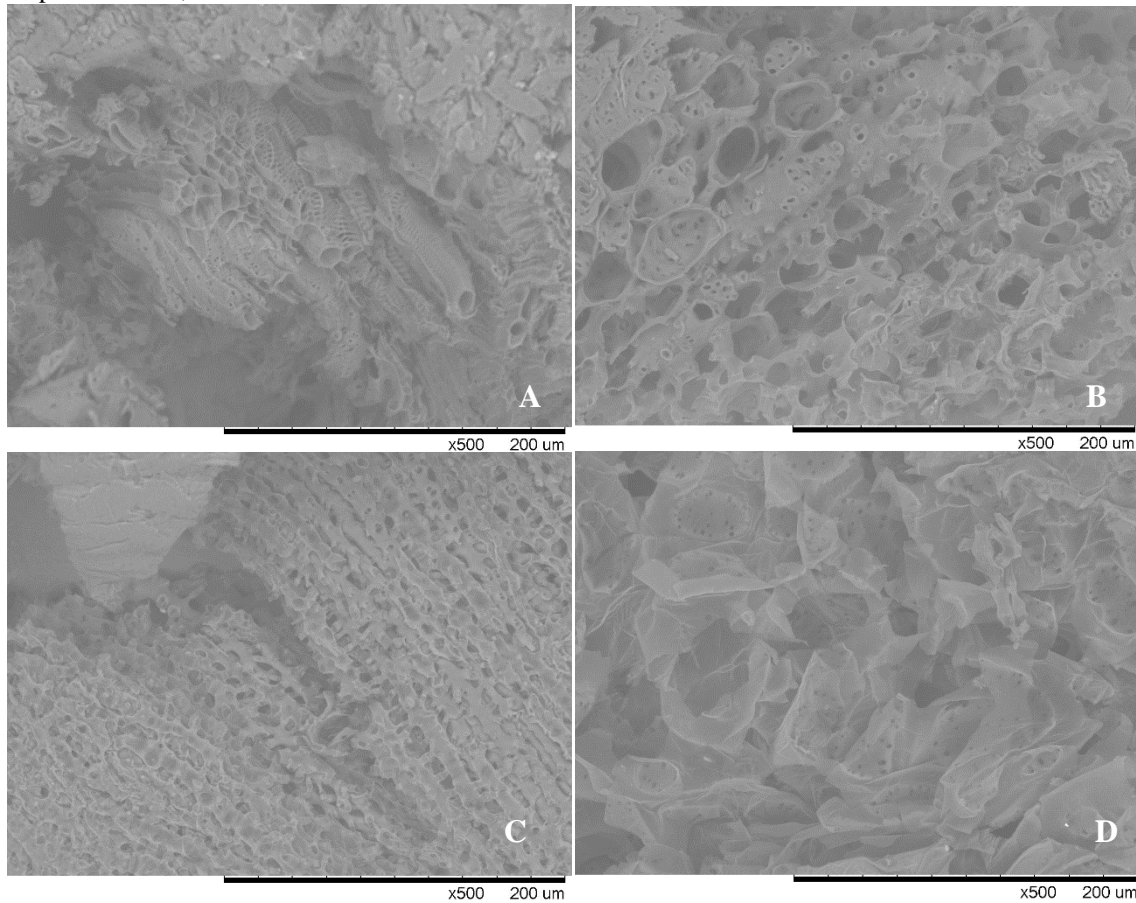
Figura 3. 6. Microscopia eletrônica de varredura dos carvões de sabugo de milho (SM) produzidos em forno micro-ondas sob o aumento de 2000 (A) e 2500 (B) vezes, respectivamente



Os produtos das carbonizações hidrotérmicas em autoclave estão dispostas na Figura 3.7. Observa-se que as amostras de razão mais elevada, 1:30 biomassa:água (Figuras 3.7 B e D), apresentaram maior fragmentação do que as de razão mais baixa, 1:20 biomassa:água (Figuras 3.7. A e C), independentemente do tempo de residência trabalhado. Na razão mais baixa, o material aparenta ter adquirido um aspecto filamentososo, com formação de câmaras. Comparando esses produtos com a amostra seca em aumentos variados (Figura 2.3. – Capítulo 2) é possível visualizar as diferenças de modo mais claro.

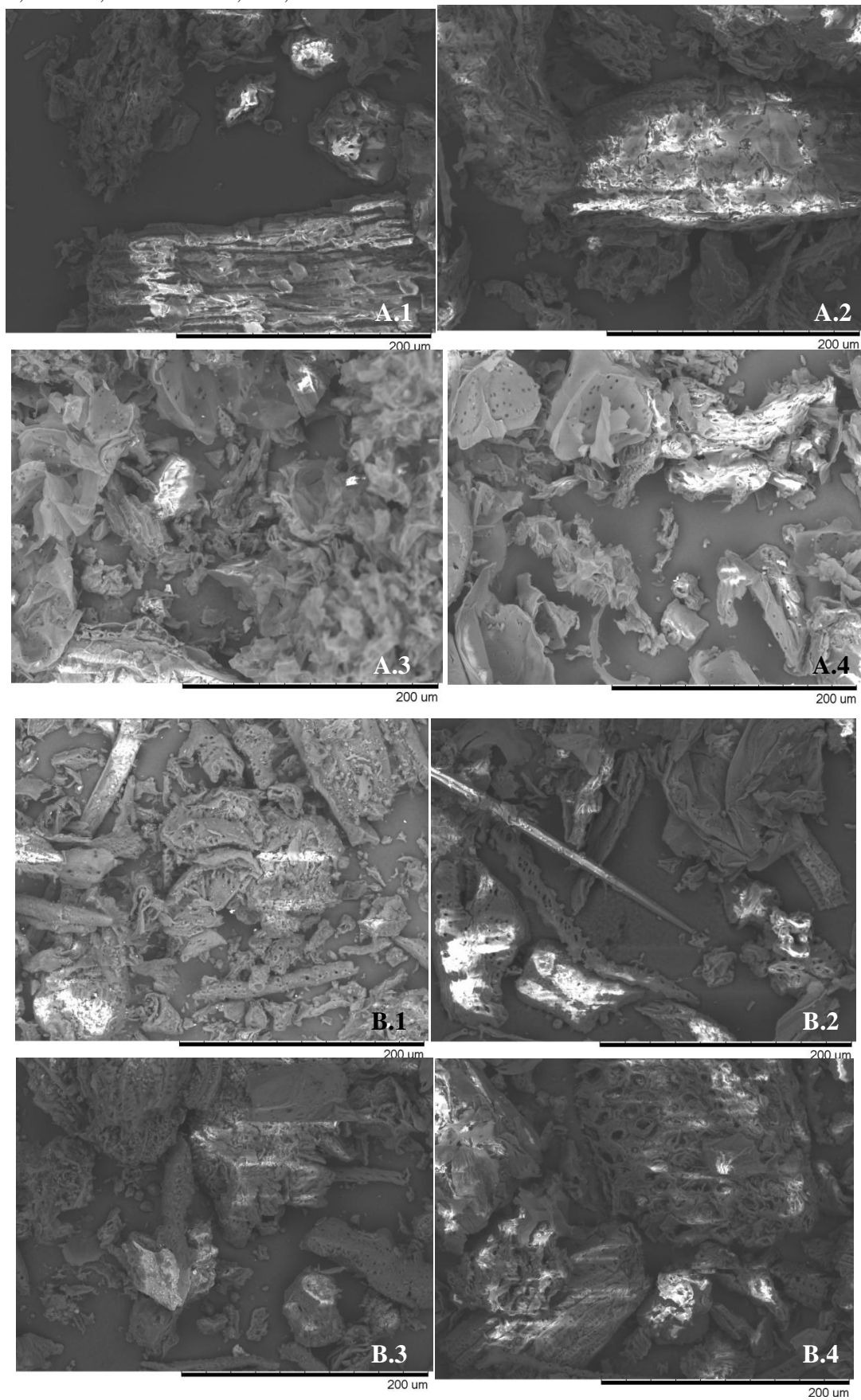
As análises de EDS indicaram altas concentrações de carbono (~60 a ~70%) e oxigênio (15 a 20%), além da presença de traços de cálcio (~1%), magnésio (~0,4%) e fósforo (~0,4%), porcentagens semelhantes às encontradas para forno mufla e forno micro-ondas.

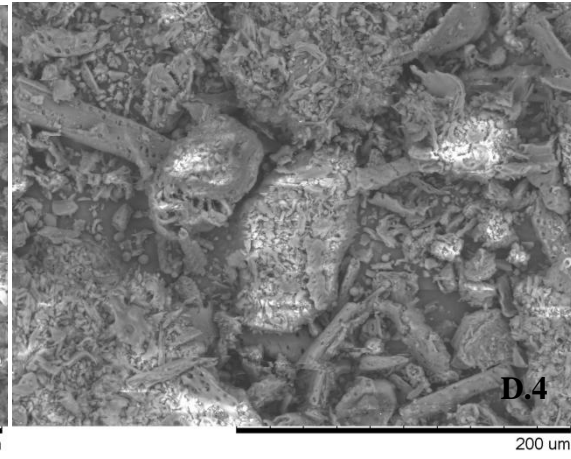
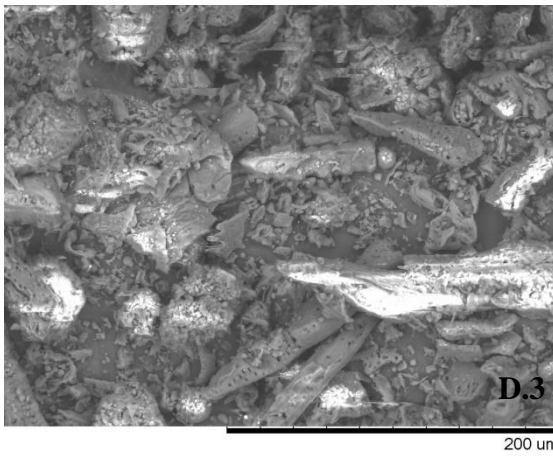
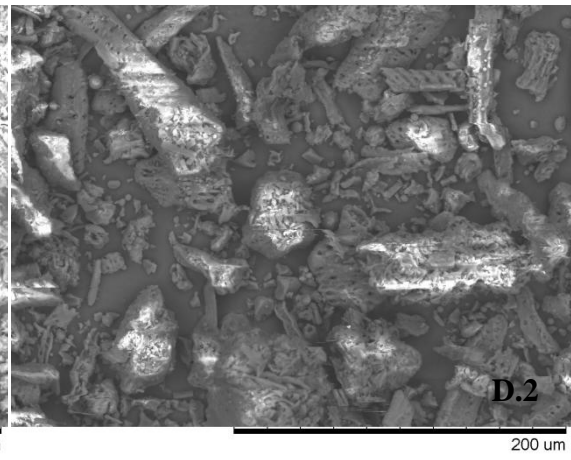
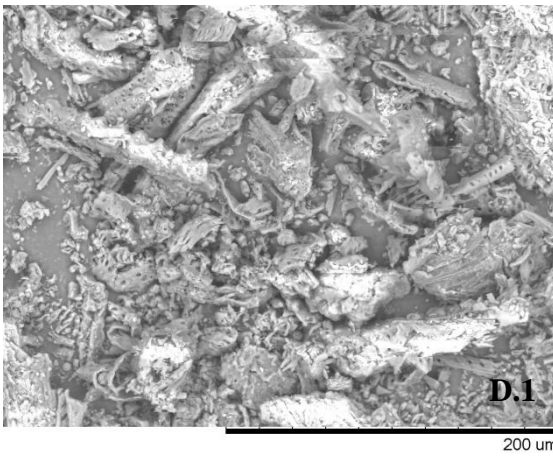
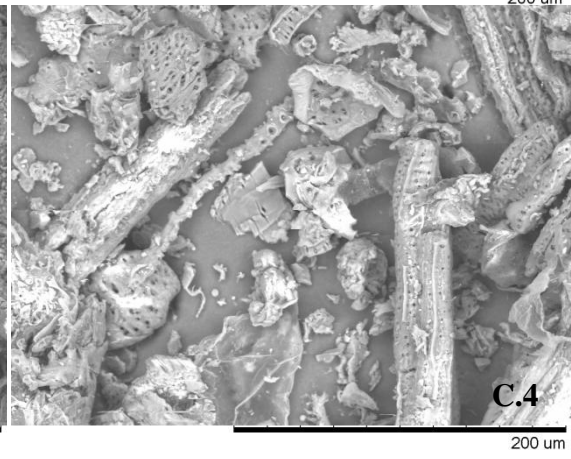
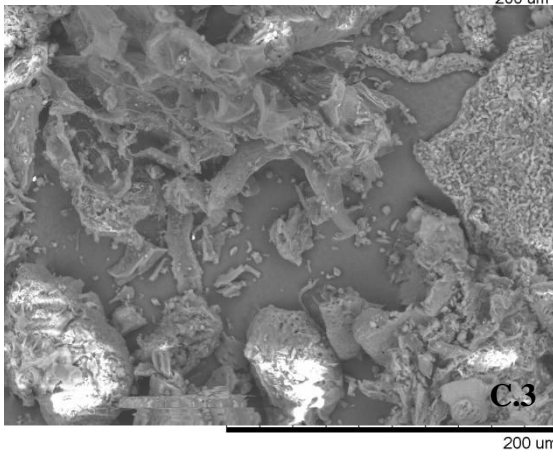
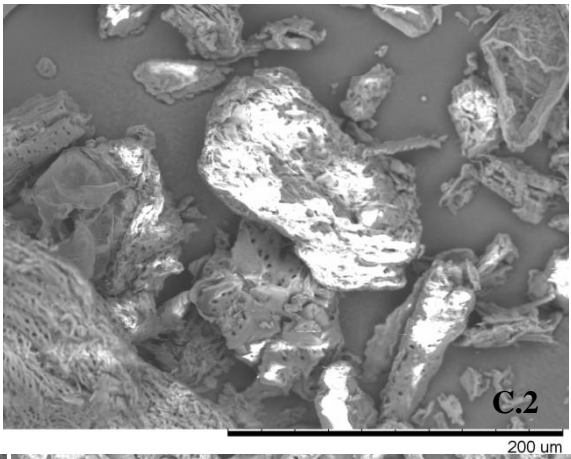
Figura 3. 7. Microscopia eletrônica de varredura dos produtos da carbonização hidrotérmica em autoclave do sabugo de milho (SM): (A) 1:20, 3 horas; (B) 1:20, 6 horas; (C) 1:30, 3 horas; e 1:30, 6 horas; respectivamente, sob o aumento de 500x



Na Figura 3.8. encontram-se as imagens obtidas dos produtos das carbonizações hidrotérmicas em reator. Assim como para os GDC, os hidrochars do SM provenientes do reator foram as amostras mais árduas de se obter uma imagem de qualidade. Em determinadas regiões há uma intensa variação dos tons mais escuros para os mais claros, há a formação de degrade e há muita mescla de tons, refletindo a heterogeneidade da amostra e tornando difícil a captação de imagem.

Figura 3. 8. Microscopia eletrônica de varredura dos produtos da carbonização hidrotérmica em autoclave do sabugo de milho (SM): (A) 120°C, (B) 180°C, (C) 215°C e (D) 250°C, sendo 1- 1:20, 3hrs; 2 -1:30, 3hrs; 3 - 1:12, 6hrs e 4 - 1:30, 6hrs; sob o aumento de 500x.





As amostras produzidas a 120°C com tempo de reação de 3 horas (Figuras 3.8.A-1 e A-2) apresentaram tons mais escuros quando comparadas as amostras com tempo de reação de 6 horas (Figuras 3.8.A-3 e A-4). Aparentemente para essa temperatura trabalhada o tempo de residência influenciou mais do que a proporção de biomassa:água utilizada. Em todos os tratamentos foi possível observar a presença de contrastes claro/escuro intensos.

Nos hidrochars produzidos a 180°C (Figura 3.9.B) nota-se que apenas a amostra 1:20, 3 horas (Figura 3.9.B-1) apresentou tonalidade diferente das demais. Nas demais amostras é possível visualizar uma mescla de tonalidades, as vezes muito sutil, e regiões com alta intensidade de cor clara. Na amostra 1:30, 3 horas (Figura 3.9.B-2) é possível observar regiões muito escuras e outras bem claras de forma mais evidente.

Para os hidrochars produzidos a 215°C (Figura 3.9.C), aparentemente, o tempo de trabalho teve maior influencia do que a razão biomassa:água. O tempo de 3 horas de reação (Figuras 3.9.C-1 e C-2) apresentaram amostras com contrastes mais definidos e marcados, com regiões claras de alta intensidade. Já o tempo de 6 horas (Figuras 3.9.C-3 e C-4), a tonalidade é mais clara, com menor variação, porém, é possível observar visível diferença entre as razões biomassa:água utilizadas, onde a amostra de maior razão (Figura 3.9.C-4) apresentou-se mais clara e com baixa variação de tonalidade.

Lembrando que esse material também foi produzido a partir da granulometria de 20 mesh da amostra seca, morfologicamente, ele aparenta maiores semelhanças com o material seco do que com os demais produtos. É possível notar que houve uma diminuição do tamanho da partícula e sua fragmentação em determinados pontos.

Os produtos a 250°C (Figura 3.9.D) apresentaram partículas menores, de aspecto fragmentado. A amostra 1:20, 3 horas (Figura 3.9.D-1) exibiu a tonalidade mais clara. As demais amostras possuem regiões claras, de alta intensidade.

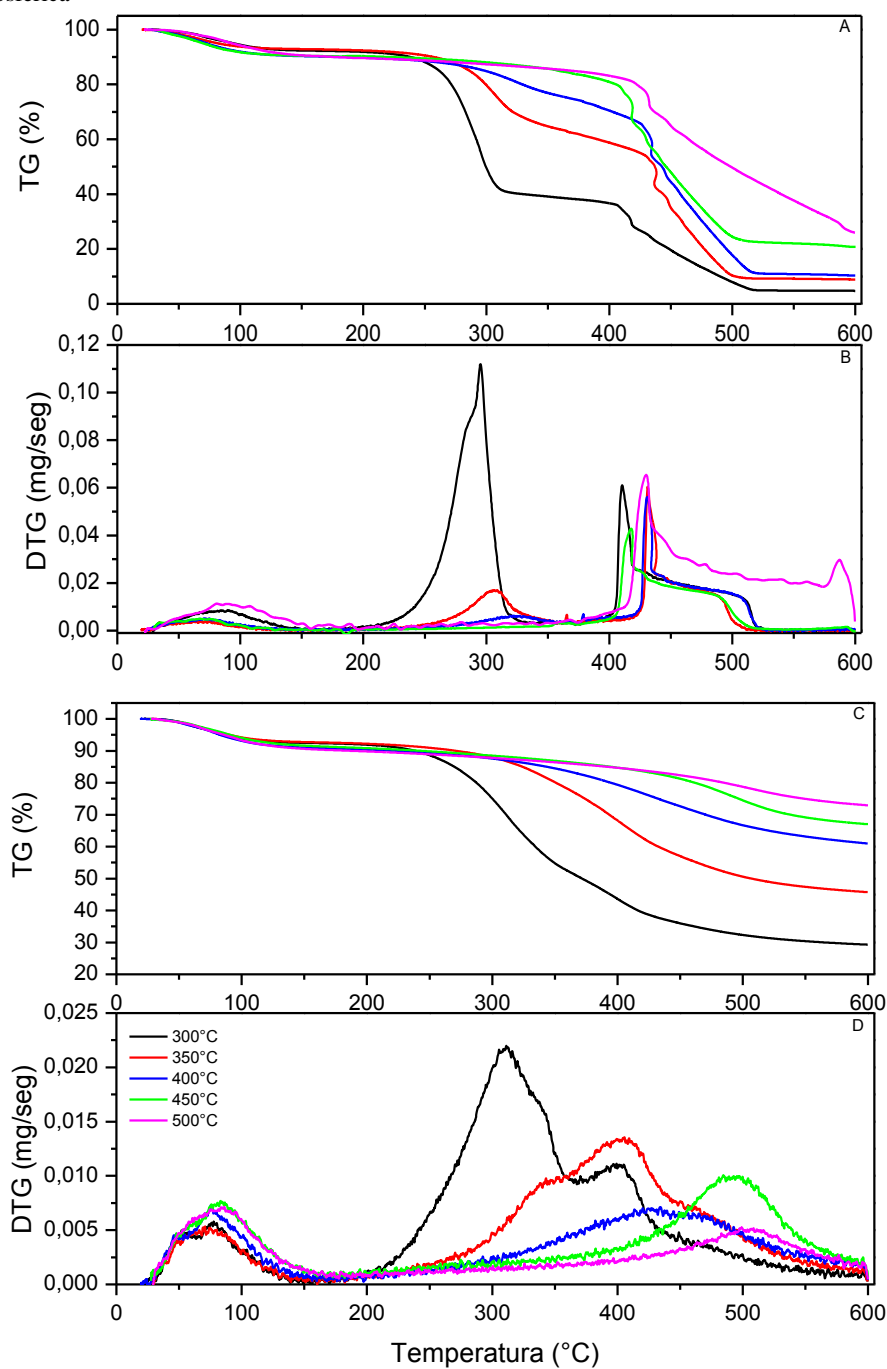
As análises de EDS indicaram altas concentrações de carbono (~60%) e oxigênio (~40%), além da presença de traços de outros componentes como cálcio (~0,04%), fósforo (~0,03%), alumínio (~0,60) potássio (~0,20%), magnésio (~0,02%) e enxofre (~0,02%). Porcentagem com variações bem abaixo das encontradas para os GDC.

4.8. Análise Térmica

4.8.1. Forno mufla

Apresentam-se na Figura 3.9. as TGs e DTGs dos produtos das conversões em forno mufla dos GDC em atmosfera oxidativa e inerte.

Figura 3. 9. Curvas TG e DTG dos produtos das conversões em forno mufla dos grãos defeituosos de café (GDC), em taxa de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera oxidante (A-B) e inerte (C-D) até a temperatura de 600°C , sob pressão atmosférica

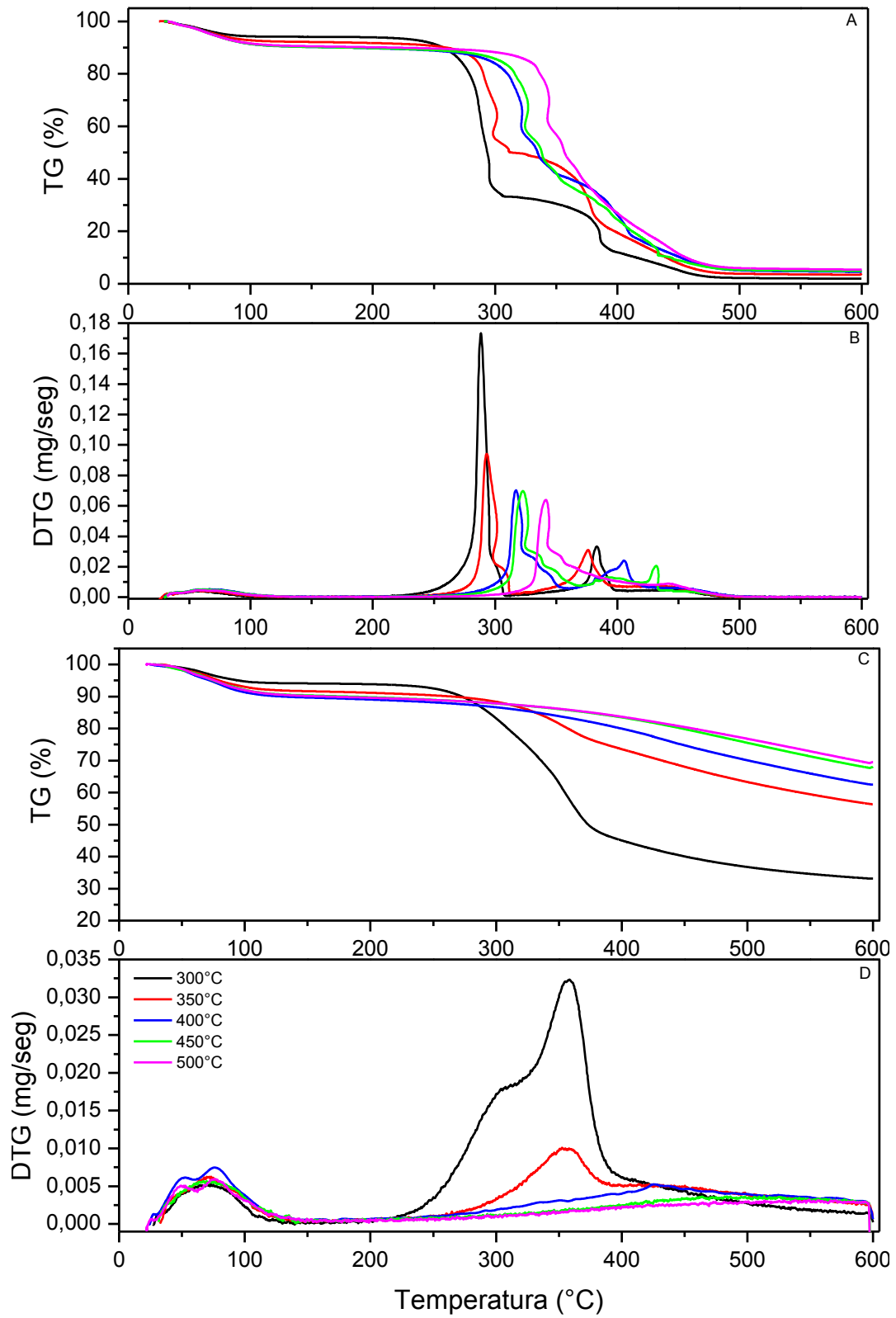


Comparando as curvas obtidas com as curvas da biomassa seca (Figuras 2.6 e 2.7 – Capítulo 2) é possível observar grandes diferenças, o que indica que o tratamento

é severo e modifica profundamente a estrutura da biomassa. Nota-se que, tanto nos processos em ar como em nitrogênio, com o aumento da temperatura de produção dos carvões houve o aumento da resistência térmica do material. O BC300 apresentou a menor resistência térmica, com o maior índice de degradação. Observa-se que esse foi o único biocarvão a apresentar um pico evidente próximo aos 300°C, que pode ser claramente visualizado na Figura 3.9.B. Isso é devido ao fato desse material ter sido produzido em uma temperatura abaixo ou próxima da temperatura da pirólise ativa, região onde se tem a degradação acentuada da celulose e da hemicelulose. Assim, infere-se que esse biocarvão ainda possui em sua estrutura certa porcentagem de celulose e hemicelulose que não foram totalmente degradadas pelo processo de conversão. Os segundos picos, a partir de 410°C, referentes à região de pirólise passiva, que se caracteriza pela continuação da degradação da lignina, mostrou-se insensível às temperaturas trabalhadas, ou seja, a variação encontrada foi muito baixa. Além disso, foi observado a formação de um ombro proeminente, associado a recalcitrância da celulose. Dessa forma, pode-se inferir que até a temperatura de 500°C ainda é possível encontrar lignina estrutural nessa biomassa.

Assim como os GDC para o SM com o aumento da temperatura de produção dos carvões houve o aumento da resistência térmica do material (Figura 3.10.). Porém, diferentemente dos GDC, há uma maior dificuldade de se separar as regiões de pirólise ativa e passiva. Analisando as DTGs em atmosfera oxidativa (Figura 3.10.B) essas regiões estão bem definidas e são de fácil identificação para o BC300, com o primeiro pico a 278°C e o segundo em 383°C. Entretanto, com o aumento da temperatura de conversão observa-se a diminuição da intensidade desse pico e o seu deslocamento. O segundo pico também apresenta deslocamento e diminui com o aumento da temperatura de trabalho, até praticamente não ser observado no BC500. Esse comportamento indica o grau de degradação dos componentes majoritários da biomassa em questão conforme a temperatura de trabalho.

Figura 3. 10. Curvas TG e DTG dos produtos das conversões em forno mufla do sabugo de milho (SM), em taxa de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera oxidante (A-B) e inerte (C-D) até a temperatura de 600°C , sob pressão atmosférica



4.8.2. Forno micro-ondas

Apresentam-se nas Figuras 3.11. e 3.12. as TGs e DTGs dos produtos das conversões em forno micro-ondas dos GDC e do SM em atmosfera de ar (A) e nitrogênio (B), respectivamente.

Figura 3. 11. Curvas TG (-) e DTG (-) do produto da conversão em forno micro-ondas dos grãos defeituosos de café (GDC), em taxa de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera oxidante (A) e inerte (B) até a temperatura de 600°C , sob pressão atmosférica

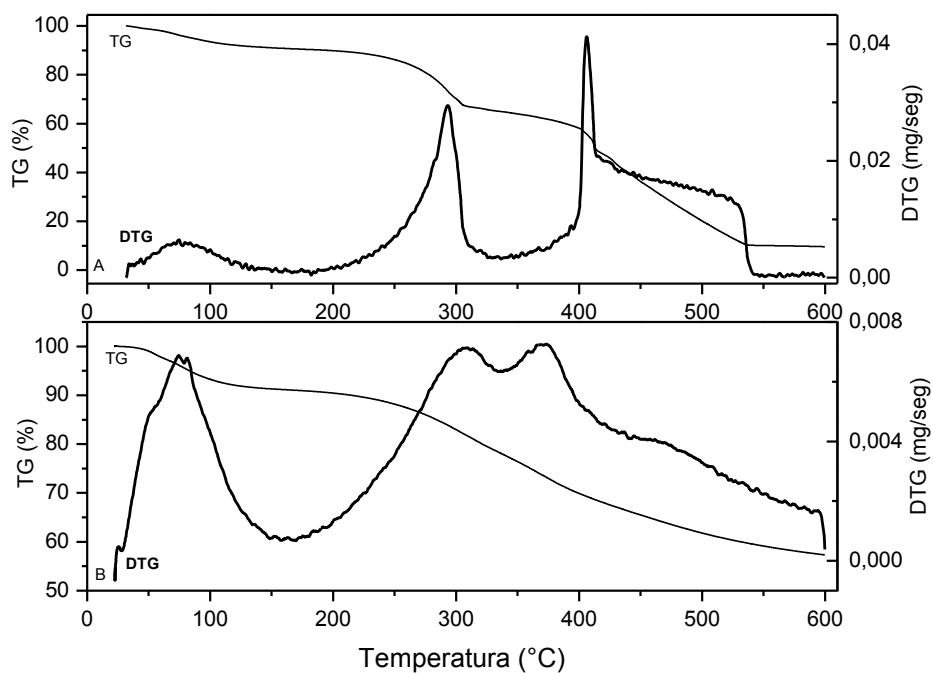
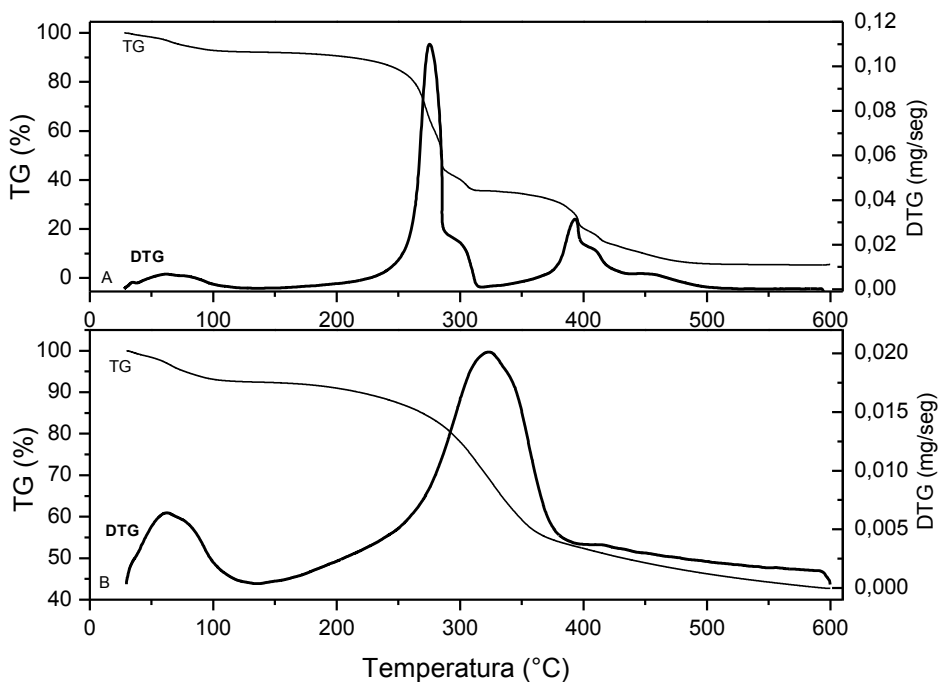


Figura 3. 12. Curvas TG e DTG do produto da conversão em forno micro-ondas do sabugo de milho (SM), em taxa de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera oxidante (A) e inerte (B) até a temperatura de 600°C , sob pressão atmosférica



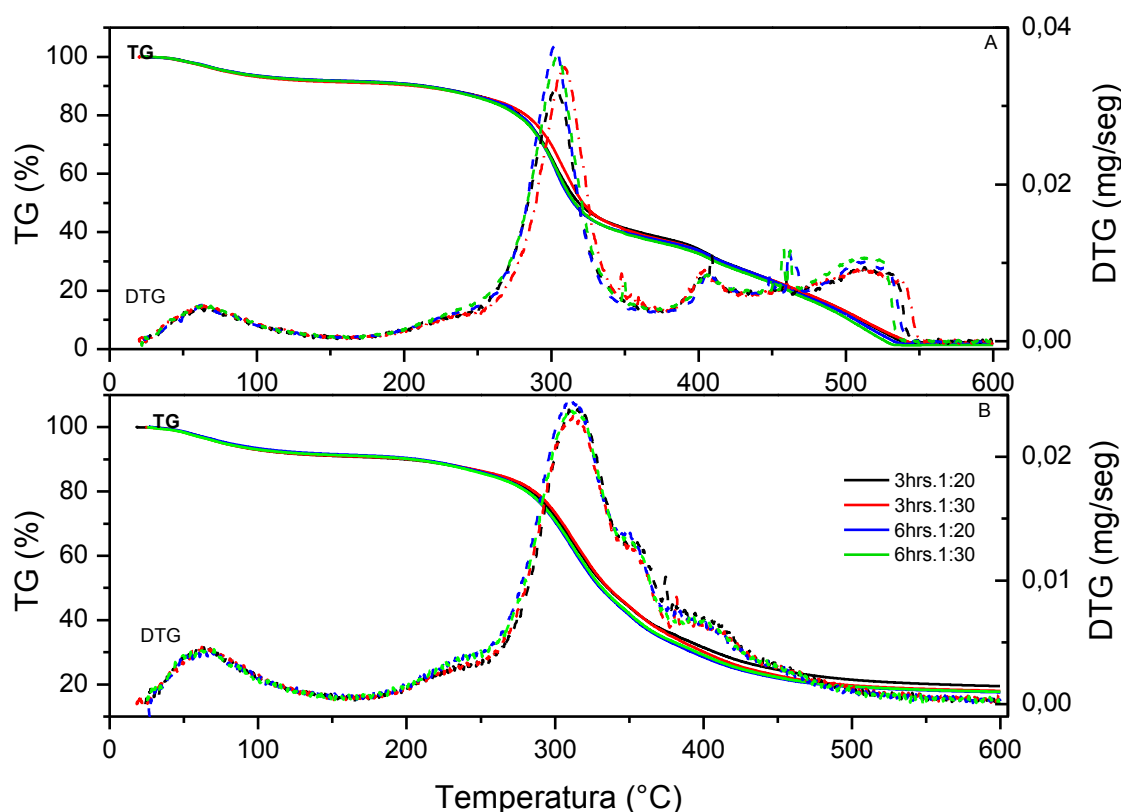
Analisando as curvas de ambas as amostras observam-se poucas mudanças quando comparadas as curvas termogravimétricas das amostras secas (Figuras 2.6. e 2.7. – Capítulo 2). Considerando as curvas DTGs em atmosfera oxidante dos GDC nota-se que o primeiro pico teve sua intensidade diminuída e perdeu a sobreposição. Já o segundo pico apresentou a mesma intensidade da biomassa seca, porém, houve a formação de um ombro mais proeminente, com queda brusca próximo dos 545°C. Ao se considerar as curvas DTGs em nitrogênio é possível notar que houve a separação do pico principal em dois menores, de menores intensidades. De modo geral, nessa faixa onde foram observadas essas alterações ocorrem as reações de pirólise ativa e passiva, onde há o início da combustão dos componentes mais voláteis e a maior formação de carvão, sequenciada pela combustão de estruturas mais complexas e termicamente mais estáveis, onde os diferentes picos mostram uma estrutura heterogênea composta por diferentes constituintes com reatividades particulares. Como houve poucas alterações do termograma da biomassa seca para o termograma do produto da conversão em micro-ondas, pode-se inferir que a ação das micro-ondas na estrutura dos componentes majoritários da biomassa não foi tão intensa e severa.

Assim como os GDC o produto da conversão em forno micro-ondas do SM também apresentou termograma semelhante ao termograma da biomassa seca. Uma diferença pode ser observada na curva DTG em atmosfera inerte onde, na biomassa seca têm-se dois picos definidos e, do produto, nota-se um pico único, de menor intensidade. Isso indica que houve alterações estruturais, houve degradação de componentes, porém, de baixa significância, uma vez que os picos em atmosfera de ar apresentaram o mesmo aspecto e intensidades próximas.

4.8.3. Carbonização hidrotérmica em autoclave

Estão apresentadas na Figura 3.13. as TGs e DTGs dos produtos das carbonizações hidrotérmicas em autoclave dos GDC em atmosfera oxidativa e inerte, respectivamente.

Figura 3. 13. Curvas TG (-) e DTG (---) dos produtos das conversões em autoclave dos grãos defeituosos de café (GDC), em taxa de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera oxidante (A) e inerte (B) até a temperatura de 600°C , sob pressão atmosférica

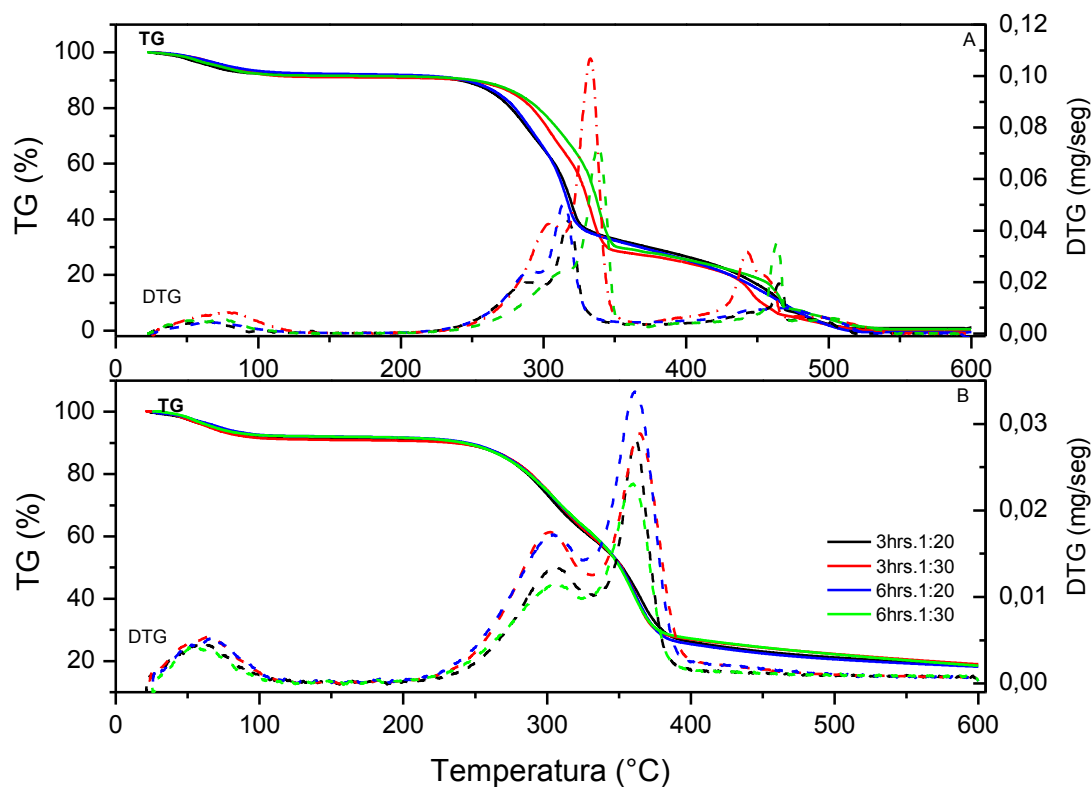


Comparando os termogramas dos produtos com o da biomassa seca dos GDC pode-se notar grandes diferenças. Analisando as curvas em atmosfera oxidativa dos produtos nota-se a presença de três picos. O primeiro, mais evidente e intenso referente a presença de celulose e hemicelulose. O segundo, a aproximadamente 400°C e o terceiro a cerca de 470°C . Esses picos indicam o final da degradação da celulose e hemicelulose e o da degradação da lignina, que tem seu término em aproximadamente 550°C . As análises em atmosfera inerte mostraram o mesmo padrão de curvas, tanto as TGs quanto as DTGs. As intensidades registradas são cerca de 20% menores das obtidas para a amostra seca, indicando que os tratamentos atuaram na estrutura do material, com degradação acentuada da celulose, hemicelulose e lignina. Porém, devido à semelhança observada entre os diferentes tratamentos, não é possível inferir se o tempo de reação e as proporções utilizadas de biomassa:água são fatores de grande importância para os processos.

Assim como para os GDC, foram encontradas dessemelhanças entre os termogramas dos produtos e da biomassa seca para o SM, porém, também foram observadas semelhanças. Estão dispostas na Figura 3.14. as TGs e DTGs dos produtos

das carbonizações hidrotérmicas em autoclave do SM em atmosfera oxidativa e inerte, respectivamente.

Figura 3. 14. Curvas TG (-) e DTG (---) dos produtos das conversões em autoclave do sabugo de milho (SM), em taxa de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera oxidante (A) e inerte (B) até a temperatura de 600°C , sob pressão atmosférica

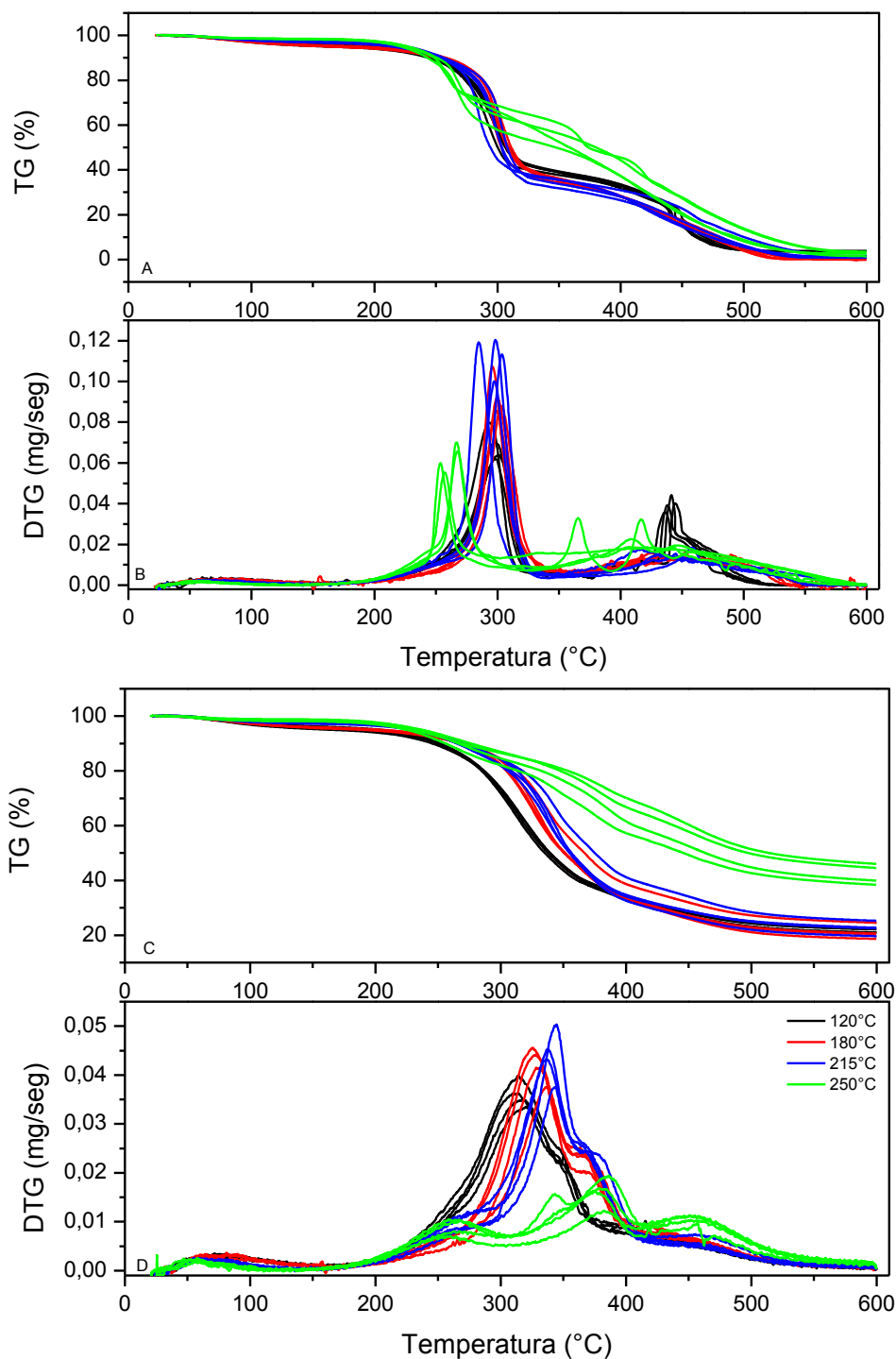


Analisando os termogramas de atmosfera oxidativa dos produtos, assim como observado para a amostra seca, é possível notar a presença de dois picos. O primeiro, mais intenso, com sobreposição e o segundo de menor intensidade. Apesar de os diferentes tratamentos terem apresentado o mesmo perfil de TG, é possível observar que as amostras com maior relação biomassa:água (1:30) apresentaram picos mais intensos de DTG, indicando que a proporção biomassa:água é mais significativa do que o tempo de reação. Isso ocorre, provavelmente, pela disponibilidade de uma maior solubilização de componentes. As TGs em atmosfera inerte apresentaram o mesmo perfil, observado também nas DTGs. Com um primeiro pico de menor intensidade seguido por outro de maior intensidade, os diferentes tratamentos apresentaram as mesmas características, com variações mínimas.

4.8.4. Carbonização hidrotérmica em reator

Estão representadas na Figura 3.15. as TGs e DTGs dos produtos das carbonizações hidrotérmicas em reator dos GDC em atmosfera oxidativa (A-B) e inerte (C-D), respectivamente.

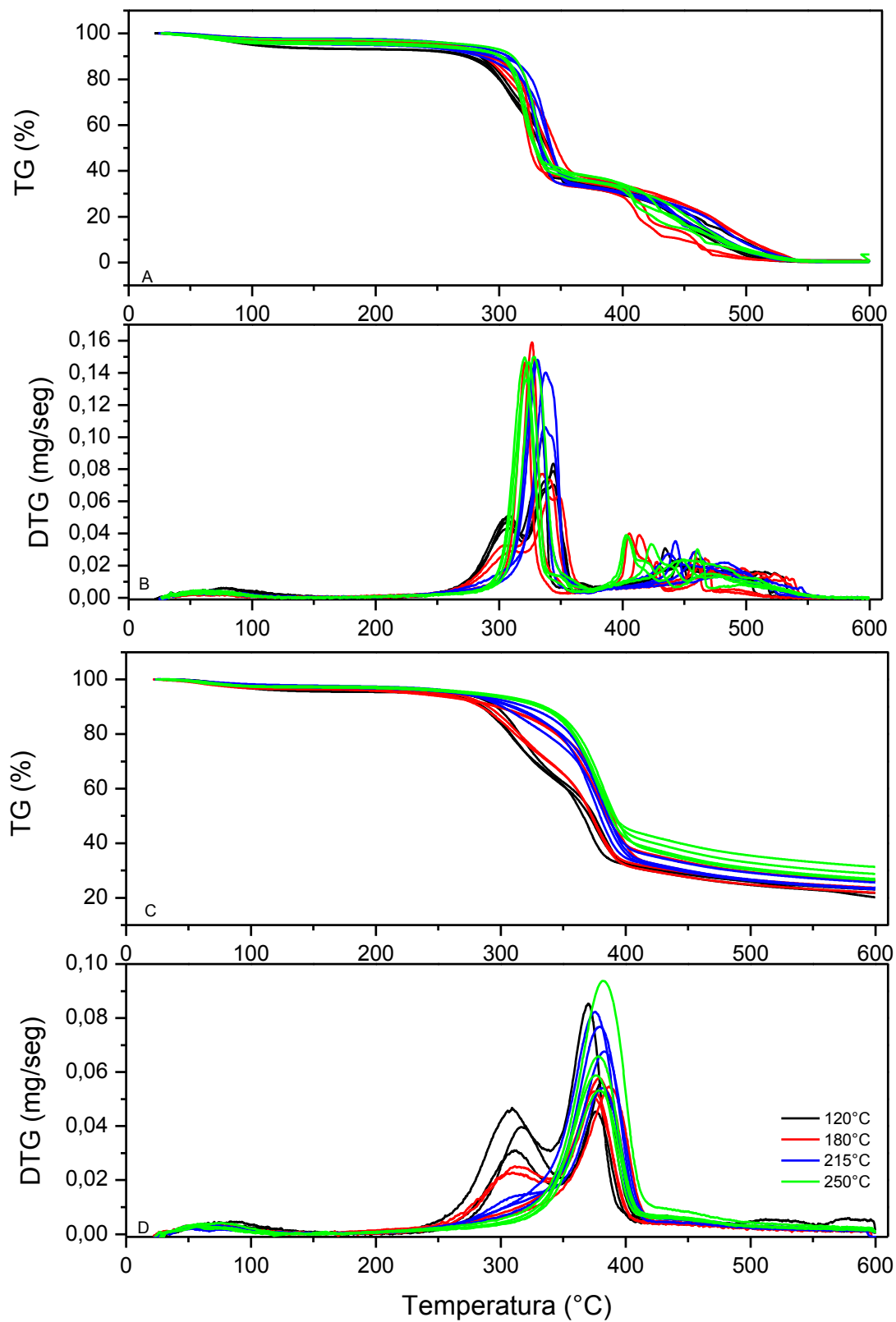
Figura 3. 15. Curvas TG e DTG dos produtos das conversões em reator de conversão hidrotérmica dos grãos defeituosos de café (GDC), em taxa de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera oxidante (A-B) e inerte (C-D) até a temperatura de 600°C , sob pressão atmosférica



Ao se comparar os termogramas dos produtos com o da biomassa seca dos GDC pode-se notar semelhanças. As curvas em atmosfera oxidativa dos procedimentos a 120°C, assim como a biomassa seca, apresentam dois picos definidos, independente da razão água:biomassa ou tempo de reação. Nas curvas em atmosfera inerte, foi o tratamento que obteve maior grau de degradação. As amostras de 180 e 215°C, em atmosfera de ar, apresentaram o primeiro pico bem evidente, com as maiores intensidades, porém, não apresentam o segundo pico definido. As DTGs em atmosfera de nitrogênio mostram um crescimento gradativo das intensidades conforme o aumento da temperatura de trabalho 120°C <180°C <215°C, indicando o aumento gradativo da severidade dos tratamentos utilizados. As amostras produzidas a 250°C apresentaram comportamento totalmente distinto das demais. As TGs em atmosfera inerte e oxidativa apontam uma amostra com maior resistência térmica. Porém, essa resistência não pode ser associada a maior quantidade de carbono na amostra. Como discutido anteriormente, as amostras de 250°C não foram aquelas que apresentaram maiores teores de carbono fixo. Essa resistência muito provavelmente está relacionada à presença de compostos inorgânicos, associada a maior quantidade de cinzas produzida por esse tratamento.

Foram encontradas semelhanças também entre os termogramas da biomassa seca e os produtos da conversão hidrotérmica em reator para o SM. Na Figura 3.16 estão dispostas as TGs e DTGs dos produtos das carbonizações hidrotérmicas em autoclave do SM em atmosfera de ar e nitrogênio, respectivamente.

Figura 3. 16. Curvas TG e DTG dos produtos das conversões em reator de conversão hidrotérmica do sabugo de milho (SM), em taxa de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera oxidante (A-B) e inerte (C-D) até a temperatura de 600°C , sob pressão atmosférica

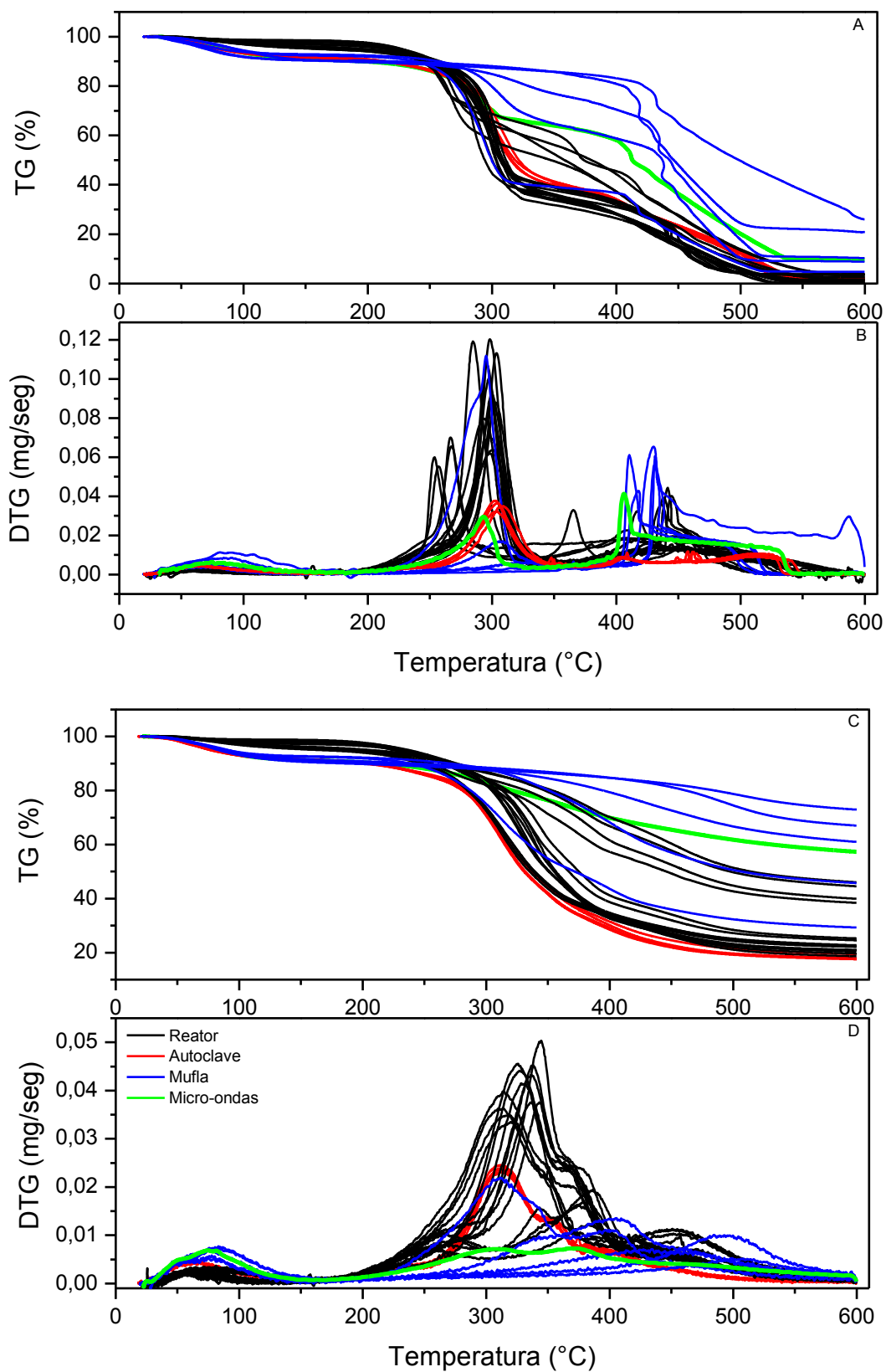


Ao analisar os termogramas de atmosfera oxidativa dos produtos, assim como observado para a amostra seca, se observa a presença de dois picos. O primeiro, mais intenso e o segundo de menor intensidade. A amostra seca apresenta sobreposição no primeiro pico, o qual pode ser observado nas amostras de 120°C e, com menor intensidade nas amostras de 180°C. As amostras de 215°C e 250°C já não apresentam sobreposição evidente. Os segundos picos são observados para todas as temperaturas de trabalho, com variações sutis. As curvas em atmosfera inerte indicaram que as amostras de 120°C e as proporções de 1:30 da temperatura de 180°C apresentaram os maiores índices de degradação. As DTGs indicam que as amostras de 250°C possuem as maiores intensidades, porém, a variação para as demais amostras é baixa.

4.8.5. Análise comparativa

Na Figura 3.17. estão reunidas as TGs e DTGs dos produtos das conversões em forno mufla, forno micro-ondas e das carbonizações hidrotérmicas em autoclave e em reator dos GDC em atmosfera oxidativa (A–B) e inerte (C–D), respectivamente.

Figura 3. 17. Curvas TG e DTG dos produtos das conversões em reator de carbonização hidrotérmica, autoclave, forno mufla e forno micro-ondas dos grãos defeituosos de café (GDC), em taxa de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera oxidante (A-B) e inerte (C-D) até a temperatura de 600°C , sob pressão atmosférica



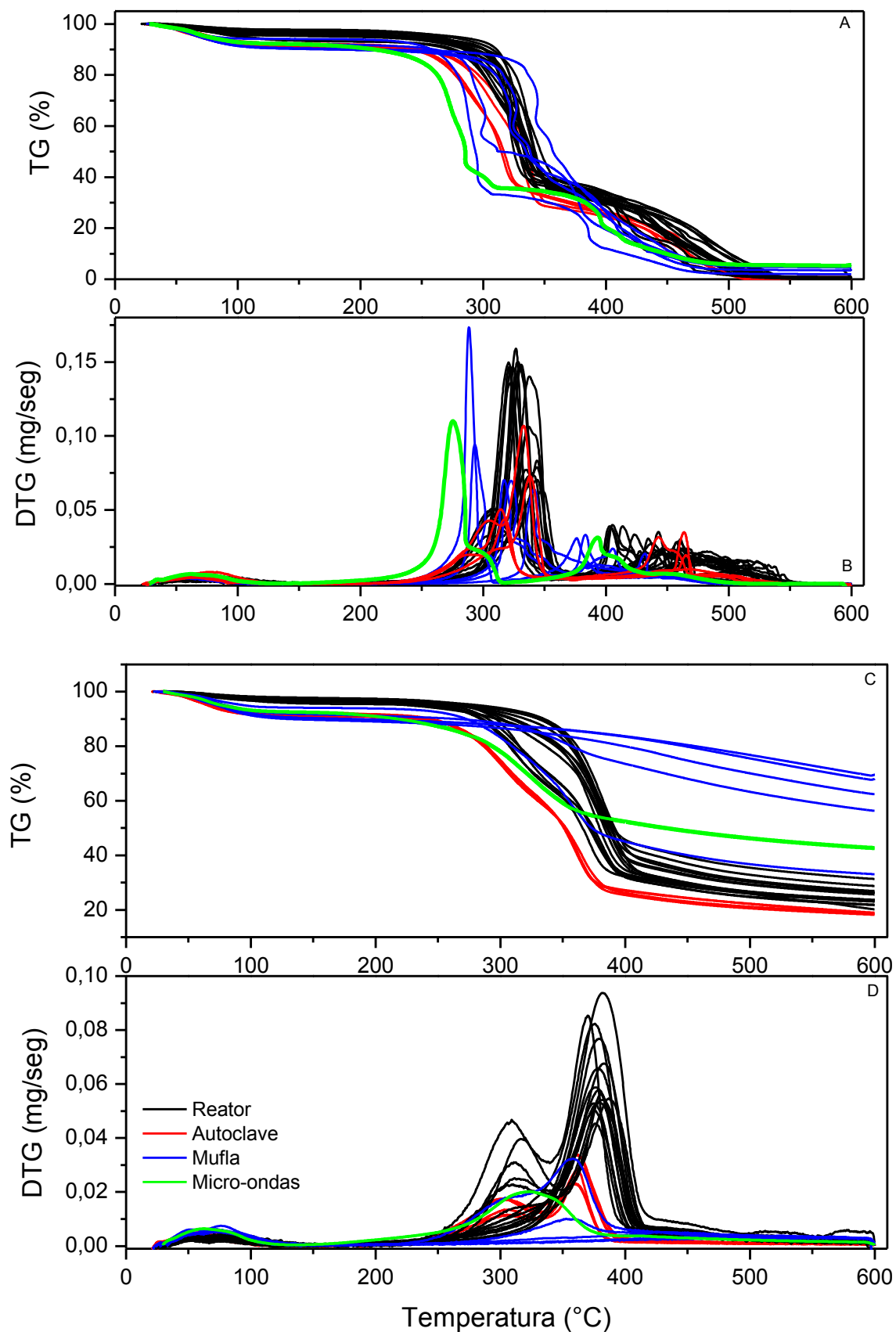
As curvas TG, tanto em atmosfera oxidante quanto na inerte, dos produtos das diferentes conversões (Figuras 3.17.A e C) apresentaram grande variação. Observa-se que até a temperatura de 230°C os produtos do forno mufla, forno micro-ondas e da carbonização hidrotérmica em autoclave tiveram o mesmo comportamento, com perdas entre 3 e 8% de massa, e as amostras do reator apresentaram comportamento distinto, não sofrendo perdas de massa até aproximadamente o final dessa etapa. Essa faixa de temperatura é característica pela perda de água de água do material. Tal observação reforça o conceito de que a hidrólise é a principal reação da carbonização hidrotérmica. A partir dessa temperatura há a diversificação dos comportamentos. As curvas TG em ar mostram que os produtos das carbonizações hidrotérmicas e da mufla a 300°C exibiram perfis semelhantes, com exceção das amostras de 250°C do reator. As demais temperaturas trabalhadas no forno mufla apresentaram maior resistência térmica comparada às demais técnicas utilizadas. O produto da conversão em forno micro-ondas demonstrou resistência intermediária, maior dos que as carbonizações hidrotérmicas e do forno mufla a 300°C e 350°C, porém, menores que as demais temperaturas trabalhadas em forno mufla. Em atmosfera inerte também é possível observar que as resistências à degradação variaram muito.

A análise das DTGs (Figuras 3.18.B e D) mostra que as carbonizações hidrotérmicas em reator apresentaram primeiros picos mais definidos e de maior intensidade, ao passo que os produtos do forno mufla apresentaram os segundos picos mais definidos e de maior intensidade. A dimensão dos picos é diretamente proporcional à reatividade dos componentes presentes. O primeiro pico, referente à pirólise ativa, está relacionado à degradação da celulose e da hemicelulose presentes. Assim, pode-se inferir que os produtos da carbonização hidrotérmica em reator possuem em sua estrutura maiores concentrações remanescentes desses componentes. O segundo pico, referente à pirólise passiva, está relacionado a baixas taxas de decomposição e a continuação da degradação da lignina, iniciada no estágio anterior. Dessa forma, pode-se inferir que os produtos do forno mufla possuem em sua estrutura a maior porcentagem de lignina estrutural remanescente. Os produtos da carbonização hidrotérmica em autoclave exibiram os menores picos, o que indica que a concentração desses componentes não é significativa. Porém, tal observação não infere, necessariamente, que estes foram convertidos em produtos estruturais energéticos. Uma vez que essas amostras não apresentaram os maiores valores de poder calorífico, pode-se supor que esses componentes foram degradados em outros componentes, que se

solubilizaram. Os picos dos produtos do forno micro-ondas também apresentaram baixas intensidades. Entretanto, assim como para os produtos da carbonização hidrotérmica em autoclave, não é correto inferir que houve a conversão para produtos energéticos. A probabilidade é que tenham sido convertidos em compostos que se volatilizaram, uma vez que essa técnica produz um volume alto de voláteis durante sua execução e, somado a isso, a análise de voláteis indicou altos índices (em torno de 67%).

Diferentemente dos GDC, que apresentou grandes disparidades, as curvas termogravimétricas dos produtos das conversões do SM apresentaram-se semelhantes. Estão reunidas na Figura 3.18. as TGs e DTGs dos produtos das conversões em forno mufla, forno micro-ondas e das carbonizações hidrotérmicas em autoclave e em reator do SM em atmosfera de ar (A–B) e de nitrogênio (C–D), respectivamente.

Figura 3. 18. Curvas TG e DTG dos produtos das conversões em reator de carbonização hidrotérmica, autoclave, forno mufla e forno micro-ondas do sabugo de milho (SM), em taxa de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera oxidante (A-B) e inerte (C-D) até a temperatura de 600°C , sob pressão atmosférica



Até aproximadamente a temperatura de 230°C os produtos do forno mufla e micro-ondas e da carbonização hidrotérmica em autoclave tiveram o mesmo comportamento, com perdas de até 8% de massa, e as amostras do reator apresentaram comportamento distinto, não sofrendo perdas significativas de massa até aproximadamente a temperatura de 300°C. Após essa temperatura há a diversificação dos comportamentos, porém, menos expressivas. As curvas TG em atmosfera oxidativa mostram que os produtos das carbonizações hidrotérmicas exibiram perfis semelhantes. Os produtos das carbonizações hidrotérmicas apresentaram os maiores índices de degradação. Os produtos do forno micro-ondas, assim como para os GDC, exibiram nível intermediário de degradação e, os produtos do forno mufla, a partir da temperatura de trabalho de 350°C, apresentaram maior estabilidade térmica. A análise das DTGs em atmosfera de ar mostra que o produto da conversão a 300°C do forno mufla exibiu o pico de maior intensidade, seguido pelos produtos das carbonizações hidrotérmicas em reator. Assim, pode-se inferir que o BC300 possui em sua estrutura maiores concentrações de celulose e hemicelulose seguido pelos produtos do reator. O produto da conversão em forno micro-ondas apresentou intensidade intermediária e, os produtos da carbonização hidrotérmica em autoclave exibiram os menores valores. Todas as técnicas utilizadas apresentaram o segundo pico, de intensidades próximas, o que sugere que os tratamentos utilizados, nos parâmetros utilizados, não são capazes de degradar toda a lignina desse material.

4.9. Temperaturas de ignição e queima

As T_{ig} e as T_b dos produtos das conversões dos GDC e do SM estão dispostas na Tabela 3.9. Para a obtenção das T_{ig} e das T_b dos produtos das conversões dos GDC foi aplicado o método da Intersecção (descrito no item 3.11.1 do Capítulo 2) em curvas termogravimétricas a 15°C.min⁻¹. Já para os produtos das conversões do SM, as T_{ig} foram determinadas por meio da aplicação do método do desvio e as T_b pelo método da conversão (descritas nos itens 3.11.2 e 3.11.3 do Capítulo 2, respectivamente), em curvas termogravimétricas realizadas a 15°C.min⁻¹. Tal posicionamento foi adotado após a análise das T_{ig} e das T_b das biomassas secas por meio dessas diferentes metodologias e a identificação do método mais adequado para cada biomassa (Item 4.8 do Capítulo 2). A taxa de aquecimento 15°C/min foi escolhida para a realização dos cálculos, pois, seus resultados estão mais próximos da média obtida dentre as diferentes taxas, assim, os resultados não são super ou subestimados.

Tabela 3. 9. Temperaturas de queima e ignição dos produtos das conversões em forno mufla, forno micro-ondas e das carbonizações hidrotérmicas em autoclave e em reator das amostras de grãos defeituosos de café (GDC) e sabugo de milho (SM)

Amostra	Análise	Mufla					M.O	C.H. Autoclave			
		300°C	350°C	400°C	450°C	500°C		3 h		6 h	
		1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30
GDC	<i>Intersecção</i>										
	T _{ig} (°C)	273,07	375,55	423,16	405,36	411,64	282,49	286,97	296,11	283,85	283,53
	T _b (°C)	439,54	443,82	435,43	433,09	447,83	446,65	360,39	355,87	346,71	350,25
SM	<i>Desvio</i>										
	T _{ig} (°C)	282,81	260,10	291,31	296,75	326,19	241,95	262,22	268,07	270,67	286,99
	<i>Conversão</i>										
	T _b (°C)	484,85	492,96	504,02	501,17	507,77	513,83	516,26	517,96	518,52	537,22

Amostra	Análise	C.H. Reator															
		120°C				180°C				215°C				250°C			
		3 h		6 h		3 h		6 h		3 h		6 h		3 h		6 h	
		1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30	1:20	1:30
GDC	<i>Intersecção</i>																
	T _{ig} (°C)	276,41	278,10	284,75	274,67	287,28	285,80	283,68	291,47	286,83	288,27	273,41	290,65	248,92	257,40	253,35	247,46
	T _b (°C)	456,17	466,03	455,47	341,32	339,09	336,00	326,89	335,76	327,83	325,76	310,74	328,00	336,66	494,30	330,36	463,47
SM	<i>Desvio</i>																
	T _{ig} (°C)	281,15	300,92	299,59	302,04	308,27	326,41	307,63	304,59	315,71	319,97	317,61	318,37	314,26	313,45	229,15	255,83
	<i>Conversão</i>																
	T _b (°C)	521,89	526,22	527,11	533,92	513,27	541,15	518,93	543,46	543,68	544,26	546,97	547,01	551,38	550,38	580,48	581,48

Analisando as diferentes técnicas de conversão térmica estudadas observa-se que os produtos da conversão hidrotérmica em reator apresentaram as menores T_{ig} (247,46°C e 229,15°C, para GDC e SM, respectivamente) e as maiores T_b , (494,30°C e 581,48°C, para GDC e SM, respectivamente) para ambas as amostras. Para os GDC, da menor para a maior temperatura de T_{ig} registradas dessa técnica, a variação foi de 17%, já para as T_b esse valor foi muito mais significativo, de cerca de 60% de variação. De modo inverso, o SM apresentou maior variação para as T_{ig} , cerca de 40%, e baixa variação para as T_b , 13%. Porém, para ambas as amostras esses valores foram encontrados na mesma temperatura de trabalho, 250°C.

Para os produtos da mufla, os GDC apresentaram variação de 54% das T_{ig} e o SM 25%, ambas as amostras registraram variação de apenas 3% das T_b . Os produtos da carbonização hidrotérmica em autoclave apresentaram as menores variações: 4 e 9% para as T_{ig} dos GDC e SM, respectivamente e 3 e 4% de variação das T_b dos GDC e SM, respectivamente.

Os métodos utilizados têm como base as reações de degradação da celulose, hemicelulose e lignina e, com isso, pode-se inferir que o procedimento de carbonização em autoclave é aquele que menos afeta os constituintes majoritários da biomassa.

Considerando os GDC, a análise estatística de variância e o teste Tukey mostraram que houve diferença significativa das T_{ig} apenas do forno micro-ondas para as demais técnicas ($F = 6,02$ e $P = 0,0014$) e, as T_b não apresentaram diferenças significativas. Diferentemente dos GDC, o SM não apresentou diferença estatística entre as T_{ig} e as T_b das técnicas trabalhadas ($F = 0,23$ e $P = 0,87$).

Observa-se que os produtos das conversões do SM, em todas as técnicas, apresentaram as menores T_{ig} e as maiores T_b , comparadas aos GDC, comportamento oposto ao observado pelas biomassas secas. Ou seja, os produtos das conversões térmicas do SM, independente da técnica utilizada, inflamam mais facilmente do que os produtos das conversões dos GDC e, além disso, apresentam maior estabilidade térmica. Porém, é importante ressaltar que diferentes métodos foram empregados para esses cálculos, os quais se baseiam na degradação de diferentes componentes.

5. Conclusões

Nesse capítulo foi realizada a caracterização dos produtos dos diferentes processos de conversão térmica estudados nesse trabalho. De modo geral, todas as técnicas cumpriram com o seu propósito, o de valorizar a biomassa seca. A análise imediata indicou baixos teores de umidade e cinzas e altos teores de voláteis e carbono fixo, características desejáveis para produtos de finalidade energética. As análises indicaram que em forno mufla é possível obter material com qualidade energética somente a partir da granulometria de 35 mesh a 350°C. Dessa forma, indicam-se processamentos térmicos a partir dessa temperatura e dessa granulometria. Para o forno micro-ondas, a granulometria de 60 mesh é a mais recomendada para se trabalhar. Para as carbonizações hidrotérmicas a granulometria utilizada, 20 mesh, foi suficiente para a obtenção de produtos de qualidade energética. Os produtos advindos das diferentes técnicas possuem significativa variação energética entre si. De modo geral, observou-se que o aumento da agressividade do tratamento utilizado levou a uma maior carbonização e, conseqüentemente, a um menor rendimento energético. Os produtos das conversões do sabugo de milho ignitam mais facilmente do que os produtos das conversões dos grãos defeituosos de café e, as amostras apresentaram estabilidade térmica similar. De modo geral, a temperatura de ignição variou de 250°C a 420°C para os GDC, com variação estatística somente para o produto do forno micro-ondas e, de 230°C a 325°C para o SM, sem variação estatística. Já as T_b de ambas as amostras não apresentaram variação estatística significativa (310°C a 490°C e 485°C a 580°C para GDC e SM, respectivamente). Com base no conjunto geral das análises realizadas, a carbonização hidrotérmica em reator é a técnica mais indicada. Considerando o aspecto prático de produção somado a melhor qualidade do produto a ser obtido, indica-se a carbonização hidrotérmica a 215°C, 3 horas, razão 1:30 de biomassa:água. Na ausência desse recurso, a temperatura de 400°C do forno mufla ou a produção em forno micro-ondas são as técnicas mais indicadas.

Grãos Defeituosos de Café

Com relação ao rendimento gravimétrico do forno mufla, entre as temperaturas de pirólise trabalhadas, houve grande variação. Já o produto do forno micro-ondas, independente do tamanho da partícula não houve variação significativa de rendimento gravimétrico, assim como os produtos das carbonizações hidrotérmicas. A análise morfológica não indicou diferenças com o aumento da temperatura de pirólise, pela

ação das micro-ondas ou por meio da carbonização hidrotérmica em autoclave. Os produtos da carbonização hidrotérmica em reator foram os que mais se diversificaram, com grandes variações de tonalidades e contrastes.

Sabugo de Milho

Os produtos das conversões dessa matéria-prima não apresentaram diferenças significativas de rendimento gravimétrico, havendo dessemelhanças somente entre os BC de 300 e 350°C para os produtos do forno micro-ondas e das carbonizações hidrotérmicas. Foi observada grande diferença morfológica entre as diferenças amostras, indicando diferentes ações das técnicas na biomassa, porém, as análises térmicas apontam produtos com propriedades térmicas semelhantes.

6. Referências Bibliográficas

AL SHRA'AH, A.; HELLEUR, R. Microwave pyrolysis of cellulose at low temperature. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 105, p. 91-99, 1// 2014.

BACH, Q.-V.; SKREIBERG, Ø. Upgrading biomass fuels via wet torrefaction: A review and comparison with dry torrefaction. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 54, p. 665-677, 2016.

BAHNG, M.-K.; MUKARAKATE, C.; ROBICHAUD, D. J.; NIMLOS, M. R. Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review. **Analytica Chimica Acta**, 651, n. 2, p. 117-138, 10/5/ 2009.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, 91, n. 2-3, p. 87-102, 3/15/ 2003.

BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 4, n. 1, p. 1-73, 3// 2000.

BRIDGWATER, A. V.; TOFT, A. J.; BRAMMER, J. G. A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 6, n. 3, p. 181-246, 9// 2002.

BU, Q.; LEI, H.; REN, S.; WANG, L. *et al.* Phenol and phenolics from lignocellulosic biomass by catalytic microwave pyrolysis. **Bioresource Technology**, 102, n. 13, p. 7004-7007, 7// 2011.

BUDARIN, V. L.; CLARK, J. H.; LANIGAN, B. A.; SHUTTLEWORTH, P. *et al.* The preparation of high-grade bio-oils through the controlled, low temperature microwave activation of wheat straw. **Bioresource Technology**, 100, n. 23, p. 6064-6068, 12// 2009.

DE LA HOZ, A.; DIAZ-ORTIZ, A.; MORENO, A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. **Chemical Society Reviews**, 34, n. 2, p. 164-178, 2005. 10.1039/B411438H.

DEMIRBAŞ, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion and Management**, 42, n. 11, p. 1357-1378, 7// 2001.

DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J. A.; FERNÁNDEZ, Y.; PIS, J. J. *et al.* Conventional and microwave induced pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich fuel gas. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 79, n. 1-2 SPEC. ISS., p. 128-135, 2007. Article.

DU, Z.; LI, Y.; WANG, X.; WAN, Y. *et al.* Microwave-assisted pyrolysis of microalgae for biofuel production. **Bioresource Technology**, 102, n. 7, p. 4890-4896, 2011.

FUNKE, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels Bioprod. Biorefining*, 4: 160-177 p. 2010.

GRONNOW, M. J.; WHITE, R. J.; CLARK, J. H.; MACQUARRIE, D. J. Energy Efficiency in Chemical Reactions: A Comparative Study of Different Reaction Techniques. **Organic Process Research & Development**, 9, n. 4, p. 516-518, 2005/07/01 2005.

HE, C.; GIANNIS, A.; WANG, J.-Y. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. **Applied Energy**, 111, p. 257-266, 2013/11/01/ 2013.

HEIKKINEN, J. M.; HORDIJK, J. C.; DE JONG, W.; SPLIETHOFF, H. Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 71, n. 2, p. 883-900, 6// 2004.

HOEKMAN, S.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; ZIELINSKA, B. *et al.* Hydrothermal carbonization (HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 3, n. 2, p. 113-126, 2013.

HOLLAND, K. M. Process of destructive distillation of organic material. Google Patents 1994.

HUANG, Y.-F.; CHIUEH, P.-T.; KUAN, W.-H.; LO, S.-L. Microwave pyrolysis of rice straw: Products, mechanism, and kinetics. **Bioresource Technology**, 142, p. 620-624, 8// 2013.

HUANG, Y.-F.; CHIUEH, P.-T.; SHIH, C.-H.; LO, S.-L. *et al.* Microwave pyrolysis of rice straw to produce biochar as an adsorbent for CO₂ capture. **Energy**, 84, p. 75-82, 5/1/ 2015.

HUANG, Y. F.; KUAN, W. H.; CHIUEH, P. T.; LO, S. L. Pyrolysis of biomass by thermal analysis–mass spectrometry (TA–MS). **Bioresource Technology**, 102, n. 3, p. 3527-3534, 2// 2011.

KAMBO, H. S.; DUTTA, A. Strength, storage, and combustion characteristics of densified lignocellulosic biomass produced via torrefaction and hydrothermal carbonization. **Applied Energy**, 135, p. 182-191, 2014.

KAMBO, H. S.; DUTTA, A. Comparative evaluation of torrefaction and hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for the production of solid biofuel. **Energy Conversion and Management**, 105, p. 746-755, 2015.

KAPPE, C., O.; DALLINGER, D.; MURPHEE, S. Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols. Wiley 2009.

LAM, S. S.; CHASE, H. A. A Review on Waste to Energy Processes Using Microwave Pyrolysis. *Energies*Energies. 5: 4209-4232 p. 2012.

- LEI, H.; REN, S.; WANG, L.; BU, Q. *et al.* Microwave pyrolysis of distillers dried grain with solubles (DDGS) for biofuel production. **Bioresource Technology**, 102, n. 10, p. 6208-6213, 5// 2011.
- LIN, Y.; MA, X.; PENG, X.; HU, S. *et al.* Effect of hydrothermal carbonization temperature on combustion behavior of hydrochar fuel from paper sludge. **Applied Thermal Engineering**, 91, p. 574-582, 2015/12/05/ 2015.
- LU, Q.; LI, W.-Z.; ZHU, X.-F. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. **Energy Conversion and Management**, 50, n. 5, p. 1376-1383, 5// 2009.
- LUQUE, R.; MENENDEZ, J. A.; ARENILLAS, A.; COT, J. Microwave-assisted pyrolysis of biomass feedstocks: the way forward? **Energy & Environmental Science**, 5, n. 2, p. 5481-5488, 2012a. 10.1039/C1EE02450G.
- LUQUE, R.; MENENDEZ, J. A.; ARENILLAS, A.; COT, J. Microwave-assisted pyrolysis of biomass feedstocks: the way forward? **Energy & Environmental Science**, 5, n. 2, p. 5481-5488, 2012b. 10.1039/C1EE02450G.
- MASCHIO, G.; KOUFOPANOS, C.; LUCCHESI, A. Pyrolysis, a promising route for biomass utilization. **Bioresource Technology**, 42, n. 3, p. 219-231, 1992/01/01 1992.
- MAŠEK, O.; BUDARIN, V.; GRONNOW, M.; CROMBIE, K. *et al.* Microwave and slow pyrolysis biochar - Comparison of physical and functional properties. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 100, p. 41-48, 2013. Article.
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, 83, n. 1, p. 37-46, 5// 2002.
- MINGOS, D. M. P. The applications of microwaves in chemical syntheses. **Research on Chemical Intermediates**, 20, n. 1, p. 85-91, 1994// 1994.
- MIURA, M.; KAGA, H.; SAKURAI, A.; KAKUCHI, T. *et al.* Rapid pyrolysis of wood block by microwave heating. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 71, n. 1, p. 187-199, 2004. Article.
- ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments. **Thermochemica Acta**, 380, n. 1, p. 67-78, 11/30/ 2001.
- PENG, C.; ZHAI, Y.; ZHU, Y.; XU, B. *et al.* Production of char from sewage sludge employing hydrothermal carbonization: Char properties, combustion behavior and thermal characteristics. **Fuel**, 176, p. 110-118, 2016/07/15/ 2016.
- PROTÁSIO, T. D. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; COUTO, A. M. *et al.* Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira; v. 31, n. 66 (2011): abr./jun., 05/23/ 2011.**

PROTÁSIO, T. D. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; JUNIOR, M. G. *et al.* Brazilian Lignocellulosic Wastes for Bioenergy Production: Characterization and Comparison with Fossil Fuels. *Bioresources*. 8: 1166-1185 p. 2013.

REN, S.; LEI, H.; WANG, L.; BU, Q. *et al.* Biofuel production and kinetics analysis for microwave pyrolysis of Douglas fir sawdust pellet. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, p. 163-169, 3// 2012.

SAARI, J.; SERMYAGINA, E.; KAIKKO, J.; VAKKILAINEN, E. *et al.* **Integration of hydrothermal carbonization and a CHP plant: Part 2 –operational and economic analysis.** 2016. 574-585 p.

SERMYAGINA, E.; SAARI, J.; KAIKKO, J.; VAKKILAINEN, E. **Hydrothermal carbonization of coniferous biomass: Effect of process parameters on mass and energy yields.** 2015.

SMITH, A. M.; SINGH, S.; ROSS, A. B. Fate of inorganic material during hydrothermal carbonisation of biomass: Influence of feedstock on combustion behaviour of hydrochar. *Fuel*, 169, p. 135-145, 2016/04/01/ 2016.

TIAN, Y.; ZUO, W.; REN, Z.; CHEN, D. Estimation of a novel method to produce bio-oil from sewage sludge by microwave pyrolysis with the consideration of efficiency and safety. *Bioresource Technology*, 102, n. 2, p. 2053-2061, 1// 2011.

WANG, X. H.; CHEN, H. P.; DING, X. J.; YANG, H. P. *et al.* Properties of gas and char from microwave pyrolysis of pine sawdust. *BioResources*, 4, n. 3, p. 946-959, 2009. Article.

WANG, X. J.; XU, X. M.; LIANG, X.; WANG, Y. *et al.* Adsorption of copper(II) onto sewage sludge-derived materials via microwave irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 192, n. 3, p. 1226-1233, 9/15/ 2011.

WU, C.; BUDARIN, V. L.; GRONNOW, M. J.; DE BRUYN, M. *et al.* Conventional and microwave-assisted pyrolysis of biomass under different heating rates. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107, p. 276-283, 2014. Article.

WU, C.; BUDARIN, V. L.; WANG, M.; SHARIFI, V. *et al.* CO₂ gasification of bio-char derived from conventional and microwave pyrolysis. *Applied Energy*, 157, p. 533-539, 11/1/ 2015.

XIN-HUI, D.; SRINIVASAKANNAN, C.; JIN-HUI, P.; LI-BO, Z. *et al.* Comparison of activated carbon prepared from Jatropha hull by conventional heating and microwave heating. *Biomass and Bioenergy*, 35, n. 9, p. 3920-3926, 2011. Article.

YAN, W.; ACHARJEE, T. C.; CORONELLA, C. J.; VÁSQUEZ, V. R. Thermal pretreatment of lignocellulosic biomass. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 28, n. 3, p. 435-440, 2009.

YAN, W.; HASTINGS, J. T.; ACHARJEE, T. C.; CORONELLA, C. J. *et al.* Mass and energy balances of wet torrefaction of lignocellulosic biomass. 24: 4738-4742 p. 2010.

YANG, W.; WANG, H.; ZHANG, M.; ZHU, J. *et al.* Fuel properties and combustion kinetics of hydrochar prepared by hydrothermal carbonization of bamboo. **Bioresource Technology**, 205, p. 199-204, 2016/04/01/ 2016.

ZHANG, Y.; JIANG, Q.; XIE, W.; WANG, Y. *et al.* Effects of temperature, time and acidity of hydrothermal carbonization on the hydrochar properties and nitrogen recovery from corn stover. **Biomass and Bioenergy**, 122, p. 175-182, 2019/03/01/ 2019.

ZHAO, P.; SHEN, Y.; GE, S.; CHEN, Z. *et al.* Clean solid biofuel production from high moisture content waste biomass employing hydrothermal treatment. **Applied Energy**, 131, p. 345-367, 2014/10/15/ 2014.

ZHAO, X.; WANG, W.; LIU, H.; MA, C. *et al.* Microwave pyrolysis of wheat straw: Product distribution and generation mechanism. **Bioresource Technology**, 158, p. 278-285, 4// 2014.

ZHUANG, X.; HUANG, Y.; SONG, Y.; ZHAN, H. *et al.* The transformation pathways of nitrogen in sewage sludge during hydrothermal treatment. **Bioresource Technology**, 245, p. 463-470, 2017/12/01/ 2017.

ZHUANG, X.; ZHAN, H.; HUANG, Y.; SONG, Y. *et al.* Denitrification and desulphurization of industrial biowastes via hydrothermal modification. **Bioresource Technology**, 254, p. 121-129, 2018/04/01/ 2018.

Capítulo 4

Modelagem cinética e parâmetros termodinâmicos

Neste capítulo são apresentadas as modelagens cinéticas e os parâmetros termodinâmicos das biomassas estudadas e dos produtos de suas conversões térmicas

1. Introdução

A cada ano o aumento da demanda de energia deve-se basicamente a dois fatores: crescimento populacional e desenvolvimento tecnológico e industrial. A energia é indispensável na vida moderna, mesmo da maneira mais simples. É uma entrada em todas as atividades de fabricação, transporte, produção e consumo. Cerca de 80% do suprimento mundial de energia vem dos combustíveis fósseis, incluindo petróleo, gás natural e carvão, que é o mais utilizado; no entanto, esse recurso é um dos mais poluidores, liberando uma grande quantidade de diversos gases tóxicos, como CO, CO₂ e CH₄, agravando o efeito estufa. Não é renovável e as reservas podem se extinguir em um futuro próximo (BONASSA; SCHNEIDER; CANEVER; CREMONEZ *et al.*, 2018; LIU; CHMELY; ABDOULMOUMINE, 2017).

As energias renováveis se tornaram mais visíveis nos últimos anos devido à grande variabilidade de tecnologias e biocombustíveis disponíveis, seu alto desempenho e baixas emissões de poluentes. Neste aspecto, a biomassa é uma fonte interessante de energia renovável devido a sua capacidade de ser convertida em sólido, líquido e gás, todos com potencial uso como recurso energético. Considerado como combustível natural de carbono, a biomassa contém uma quantidade mínima em sua constituição de componentes problemáticos como enxofre e nitrogênio, por exemplo, sendo uma alternativa ecologicamente correta. Sua principal utilização é em caldeiras para geração de energia térmica, que pode ser utilizada para aquecimento em sistemas de aquecimento ou ser transformada em energia elétrica. Esse recurso pode ser usado diretamente, com ou sem tratamento prévio, ou em conjunto com o carvão mineral, minimizando os impactos desse combustível fóssil (BONASSA; SCHNEIDER; CANEVER; CREMONEZ *et al.*, 2018; JAYARAMAN; KOK; GOKALP, 2017; LIU; CHMELY; ABDOULMOUMINE, 2017; TABAKAEV; SHANENKOV; KAZAKOV; ZAVORIN, 2017). No Brasil, a energia elétrica é predominantemente fornecida pela

energia hidrelétrica, no entanto, em períodos de seca, o uso da usina termelétrica é comum, mas é uma energia cara. Por esse motivo, o uso de uma matéria-prima de baixo custo e a otimização do processo são cruciais, reduzindo os custos operacionais.

A quantidade e a qualidade da energia contida na biomassa dependem não somente de sua composição química, mas também das condições de reação durante o processamento térmico. Assim, o conhecimento da composição da biomassa, seus parâmetros de combustão e comportamento cinético fornecem informações essenciais para a previsão de reações e otimização de processos, necessários para o planejamento e instalação de plantas termoquímicas, além de fornecer dados para a aplicação em modelos matemáticos. A análise termogravimétrica (TGA) é a técnica mais usual utilizada para determinar esses parâmetros, sendo diferentes métodos baseados nesses dados. A TGA pode ser realizada de duas maneiras: isotérmica e não isotérmica. Os métodos de termogravimetria não-isotérmica e sua derivada são amplamente utilizados devido a serem mais confiáveis e mais rápidos (JAYARAMAN; KOK; GOKALP, 2017; LIU; CHMELY; ABDOULMOUMINE, 2017). Um desses métodos é o modelo-livre (isoconversional), que permite a visualização simples de processos físicos e químicos que ocorrem durante a degradação de sólidos, analisando os dados de curvas termogravimétricas realizadas em diferentes taxas de aquecimento (SLOPIECKA; BARTOCCI; FANTOZZI, 2012). A vantagem do uso é que os parâmetros termodinâmicos podem ser calculados diretamente, evitando possíveis erros. Além disso, este método abrange uma ampla gama de graus de conversão (ABDULLAHI MUHAMMAD; THALLADA, 2018; KIM; KIM; KIM, 2010). Os modelos-livres matemáticos não-isotérmicos geralmente utilizados são o Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), o Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e o Friedman, devido a sua maior precisão (em torno de 99%).

2. Objetivos

2.1. *Objetivo geral*

Caracterizar a cinética de degradação e queima dos grãos defeituosos de café e do sabugo de milho, e da caracterização da cinética de degradação dos produtos das conversões térmicas em forno mufla, forno micro-ondas e das carbonizações hidrotérmicas em autoclave e reator por meio da aplicação de modelos matemáticos em curvas termogravimétricas.

2.2. *Objetivos específicos*

- Aplicar os modelos matemáticos de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Friedman em curvas termogravimétricas em ar e nitrogênio das biomassas secas;
- Aplicar os modelos matemáticos de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Friedman em curvas termogravimétricas em nitrogênio dos produtos das conversões térmicas realizadas;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos dos processos para a biomassa seca e para os produtos das conversões térmicas.

3. Procedimentos experimentais

3.1. Análise cinética

A pirólise da biomassa lignocelulósica é um fenômeno muito complexo, com muitas reações ocorrendo simultaneamente dentro de uma fração de segundo durante a degradação térmica (DAMARTZIS; VAMVUKA; SFAKIOTAKIS; ZABANIOTOU, 2011; JIANG; NOWAKOWSKI; BRIDGWATER, 2010). Portanto, prever o mecanismo de reação exato não é possível. No entanto, um modelo geral pode ser usado para descrever o processo. O modelo global de etapa única para processos de degradação é:



Sendo k a constante de velocidade para a reação modelada pela equação de Arrhenius:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right) \quad (4.23)$$

Onde A é o fator pré-exponencial (s^{-1}); E_a é a energia de ativação (kJ/mol); R é a constante universal dos gases ($8,314 J/K.mol^{-1}$); e T é a temperatura absoluta (K).

O grau de conversão $d\alpha/dt$ para experimentos termogravimétricos realizados sob taxa de aquecimento constante $\beta = dT/dt$, pode ser expresso por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = k(T)f(\alpha) \quad (4.24)$$

Onde α é o grau de conversão; $k(T)$ e $f(\alpha)$ são funções da temperatura e do grau de conversão, respectivamente.

α representa a perda de massa da amostra durante o processo de decomposição, e pode ser definida como:

$$\alpha = \frac{m_i - m_\alpha}{m_i - m_f} \quad (4.25)$$

Onde m_i é a massa inicial da amostra; m_α é a massa atual da amostra e m_f é a massa da amostra ao final do processo.

Combinando as equações (4.1) e (4.2) têm-se a equação fundamental (4.4) de métodos analíticos para cálculos de parâmetros cinéticos baseados em curvas termogravimétricas.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot f(\alpha) \cdot e^{(-E_a/R.T)} \quad (4.26)$$

Diversas funções $f(\alpha)$ para o modelos de reação cinética de estado sólido podem ser encontradas na literatura. Os modelos cinéticos de reação de primeira ordem são utilizados mais frequentemente no estudo de degradação da biomassa devido a sua simplicidade. No entanto, como descrito por (VYAZOVKIN; BURNHAM; CRIADO; PÉREZ-MAQUEDA *et al.*, 2011), o uso de matrizes é a melhor maneira para determinar a reação do modelo, na Tabela 4.1 estão dispostos alguns desses modelos.

Tabela 4. 1. Alguns modelos matemáticos utilizados na cinética do estado sólido (Vyazovkin et al. (2011) adaptado)

	Modelo de reação	Código	$f(\alpha)$
1	Power law	F1	$4\alpha^{3/4}$
2	Power law	F2	$3\alpha^{2/3}$
3	Power law	P2	$2\alpha^{1/2}$
4	Power law	P2/3	$2/3\alpha^{-1/2}$
5	One-dimensional diffusion	D1	$1/2\alpha^{-1}$
6	Mampel (first order)	F1	$1 - \alpha$
7	Avrami-Erofeev	F5	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$
8	Avrami-Erofeev	A3	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$
9	Avrami-Erofeev	A2	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
10	Three-dimensional diffusion	D3	$3/2(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$
11	Contracting sphere	F4	$3(1 - \alpha)^{2/3}$
12	Contracting cylinder	F3	$2(1 - \alpha)^{1/2}$
13	Two-dimensional diffusion	F6	$[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$

Os modelos de Ozawa-Flynn-Wall (OFW), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Friedman foram aplicados as curvas termogravimétricas para obter a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A).

3.1.1. Ozawa-Flynn-Wall

Para investigar os processos de decomposição dos constituintes do material, a energia de ativação (E_a) foi obtida pela equação de OFW (DOYLE, 1961):

$$\ln(\beta) = \ln \left[\frac{A \cdot E_a}{R \cdot g(\alpha)} \right] - 2,315 - 0,457 \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (4.27)$$

Onde $\beta = dT/dt$ é a taxa de aquecimento (K/s) e $g(\alpha)$ é a integral da função de conversão, dependente do mecanismo da reação:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \int_0^{T\alpha} e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (4.28)$$

O gráfico entre $\ln(\beta)$ versus $1/T$ em diferentes taxas de aquecimento fornece linhas paralelas para os valores de conversão de 0–1, e cada grau de conversão corresponde a E_a por meio da inclinação $-0,457 \frac{E_a}{R}$.

3.1.2. Kissinger-Akahira-Sunose

O modelo isoconvercional de Kissinger-Akahira-Sunose é descrito por:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{A \cdot E_a}{R \cdot g(\alpha)}\right] - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (4.29)$$

A inclinação da reta e os interceptos do gráfico cinético entre $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ versus $\frac{1}{T}$ foram utilizados para a determinação da E_a e de A .

3.1.3. Friedman

O método de Friedman foi o primeiro método isoconvercional desenvolvido e ainda é o mais utilizado. O modelo é descrito pela equação a seguir:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = -\frac{E_a}{R \cdot T} + \ln(A \cdot f(\alpha)) \quad (4.30)$$

Esse método é independente da variação de temperature, dependendo somente da taxa de perda de massa. A inclinação do gráfico cinético entre $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ versus $\frac{1}{T}$ fornece $-\frac{E_a}{R \cdot T}$ e a intercepção $\ln(A \cdot f(\alpha))$.

Seis taxas de aquecimento (β) foram utilizadas para os mesmos valores de α , obtendo-se diferentes valores de temperaturas absolutas (T) a partir das curvas termogravimétricas. Dessa forma é possível caracterizar o comportamento da conversão térmica e atmosfera de ar e de nitrogênio, onde a E_a foi estimada para cada grau de conversão α .

Para obter o modelo de reação que melhor descreve a reação de decomposição térmica, a Equação 4.9 obtida a partir da Equação 4.8, foi utilizada para que os gráficos teóricos e experimentais fossem plotados em função da conversão.

$$\ln\left(\frac{\frac{d\alpha}{dt}_{exp}}{f(\alpha)}\right) = -\frac{E_a}{R.T} + \ln(A) \quad (4.31)$$

3.2. Parâmetros termodinâmicos

Entalpia é a função de estado de uma reação química que reflete as reações de calor absorvido ou liberado, e quebras de ligações químicas sob pressão constante. Foi calculada por meio da Equação 4.10 (KIM; KIM; KIM, 2010; XU; CHEN, 2013):

$$\Delta H = E_a - R.T \quad (4.32)$$

A E_a e A foram utilizados para a determinação da energia livre de Gibbs:

$$\Delta G = E_a + R.T_m \cdot \ln\left(\frac{K_b \cdot T_m}{h.A}\right) \quad (4.33)$$

Sendo K_b a constante de Boltzmann e h a constante de Plank.

A entropia do processo foi calculada conforme Equação 4.12:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_m} \quad (4.34)$$

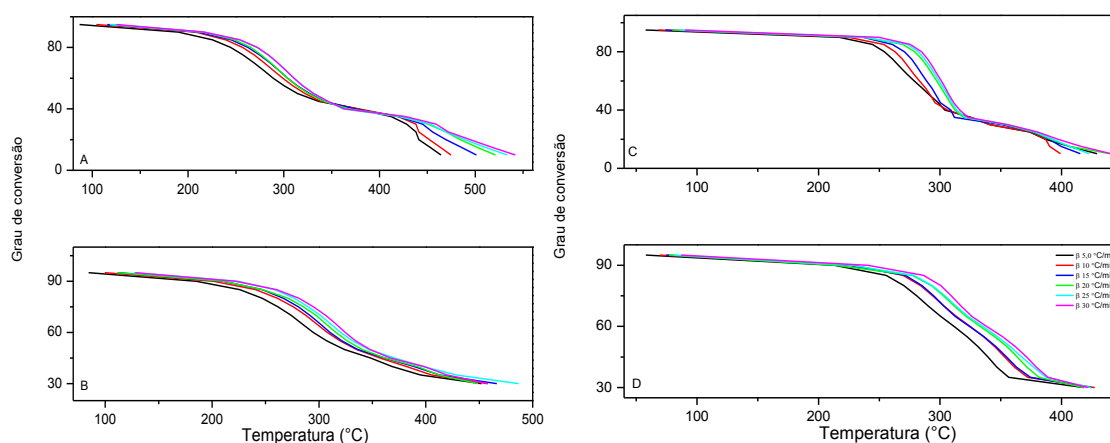
4. Resultados

4.1. Análise cinética da biomassa seca

Dados das curvas TG e DTG nos intervalos de decomposição $10\% < \alpha < 95\%$ foram utilizados para os processos em atmosfera oxidante e $30\% < \alpha < 95\%$ para os realizados em atmosfera inerte, sendo os dados recolhidos a cada 0,005% de α para os cálculos subsequentes.

Apresentam-se na Figura 4.1 as curvas de Grau de conversão (α) vs. Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) nas diferentes taxas de aquecimento utilizadas experimentalmente em atmosfera de ar e nitrogênio para os GDC (A e B) e SM (C e D), onde os perfis apresentados podem ser utilizados para uma melhor compreensão do comportamento das biomassas secas nesses diferentes processos térmicos.

Figura 4. 1. Curvas de grau de conversão (α) vs. Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para as diferentes taxas de aquecimento para os grãos defeituosos de café (GDC) (A–atmosfera oxidativa; B–atmosfera inerte) e sabugo de milho (SM) (C–atmosfera oxidativa; D–atmosfera inerte)

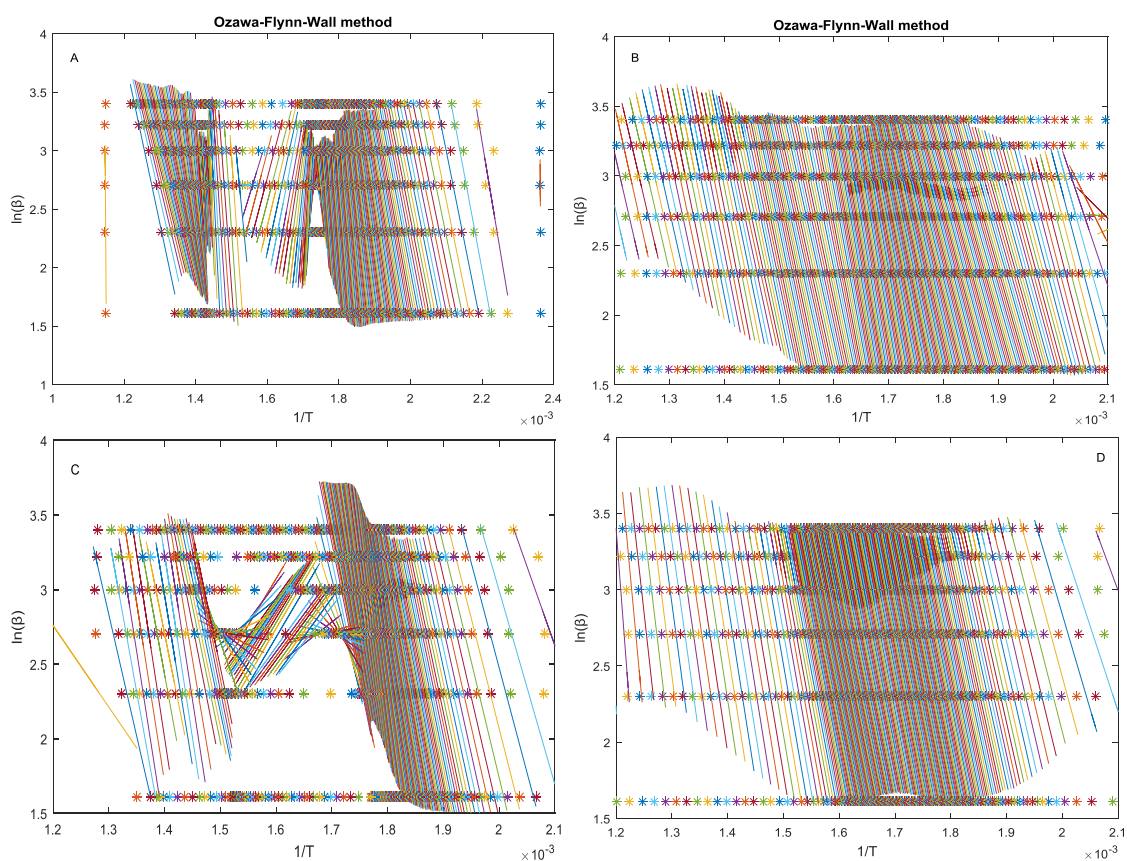


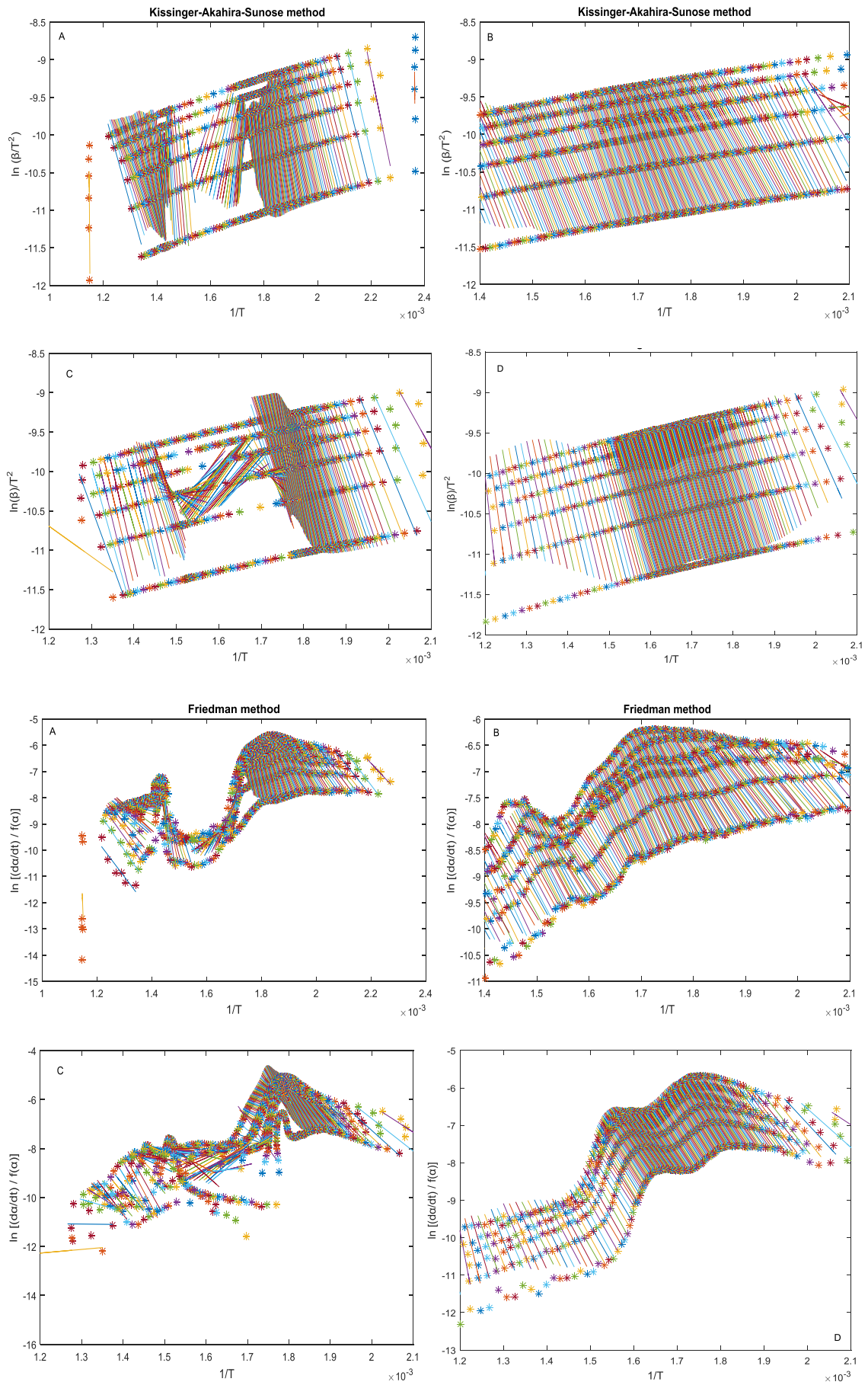
Observa-se que, para ambas as amostras, em atmosfera de ar (Figuras 4.1–A e 4.1–C) o processo apresenta um estágio adicional, ou seja, apresenta duas etapas visivelmente definidas enquanto que em nitrogênio (Figuras 4.1–B e 4.1–D), têm-se apenas uma etapa apresentada em uma curva sigmoidal. Até a temperatura aproximada de 320°C ambos os processos são semelhantes, portanto, as transformações térmicas que ocorrem provavelmente também são. Após essa temperatura, em oxigênio há maior perda de massa, ocorrendo uma mudança acentuada no aspecto da curva, caracterizando um processo de oxidação. Nesses processos as ligações químicas são quebradas e os átomos e elétrons são rearranjados para formar os produtos, podendo ainda haver sinergia entre os compostos, o que torna o processo altamente complexo e difícil de entender. Ao mesmo tempo, a curva em nitrogênio diminui, de forma mais sutil, e as amostras continuam a degradar havendo a formação de carbono (CHEN; WANG, 2007;

SALLA; MORANCHO; CADENATO; RAMIS, 2003; TURMANOVA; GENIEVA; DIMITROVA; VLAEV, 2008).

Sejam em ar ou nitrogênio, para que ocorram transformações é necessária uma energia mínima de ativação. É necessário superar a barreira de energia imposta pela conformação física e química do material para que ocorram as reações, onde a E_a é determinada pela estimativa da energia liberada pelas transformações ocorridas, sendo esta diretamente proporcional à estabilidade do material (SANTOS; DWECK; VIOTTO; ROSA *et al.*, 2015; SANTOS; MORAIS, 2015). Para o cálculo da energia mínima requeria os modelos matemáticos de Ozawa-Flynn-Wall (OFW), Kissinger-Ahakira-Sunose (KAS) e Friedman foram utilizados. As linhas de regressão dos GDC e SM, baseadas nos três métodos isoconversionais acima citados, para atmosfera oxidante e inerte estão representadas na Figura 4.2.

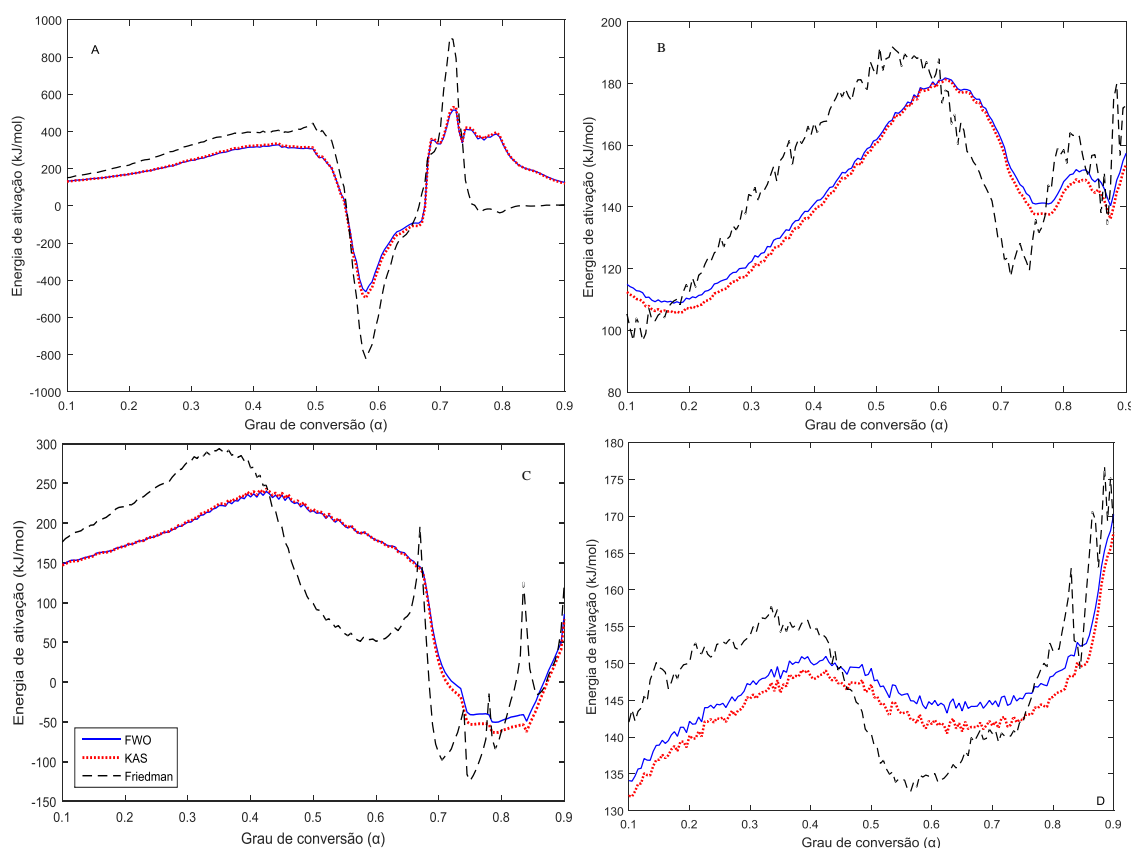
Figura 4. 2. Linhas de regressão dos métodos isoconversionais de Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose e Friedman dos grãos defeituosos de café (GDC) (A–B) e sabugo de milho (SM) (C–D) em atmosferas oxidante (A–C) e inerte (B–D), respectivamente





Analisando as linhas de regressão de ambas as amostras, é possível observar que os diferentes métodos forneceram uma boa descrição da cinética de decomposição para atmosfera inerte (Figuras 4.B e D). Para os processos em atmosfera oxidativa (Figuras 4.A e C) nota-se que os modelos cinéticos fornecem uma descrição com bom ajuste somente no início e no final do processo. A distribuição da energia de ativação dos diferentes modelos estudados para as amostras de GDC e SM está apresentada na Figura 4.3. Para ambas as amostras os valores de E_a calculados pelos métodos OFW e KAS são muito semelhantes. Observa-se um pequeno desvio entre os resultados, que se deve ao fato de que diferentes aproximações são usadas para calcular a integral de temperatura. Uma diferença mais acentuada pode ser observada para E_a calculada pelo método de Friedman, pois o método não calcula a integral de temperatura.

Figura 4. 3. Energia de ativação determinada por meio de três diferentes métodos isoconvercionais para a decomposição térmica de grãos defeituosos de café (GDC) (A–B) e sabugo de milho (SM) (C–D), em atmosfera de ar (A–C) e nitrogênio (B–D), respectivamente



Os coeficientes de correlação (R^2), a energia de ativação (E_a) e os fatores pré-exponenciais (A) dos GDC e do SM estão listados nas Tabelas 4.2 e 4.3, respectivamente. Os GDC apresentaram altos valores de R^2 para todos os modelos testados em atmosfera inerte ($R^2 > 0,98$). O SM, apesar de também ter apresentado altos

valores de R^2 , foram menores do que os dos GDC ($R^2 > 0,92$). Os valores das E_a , tanto para os GDC como para o SM, estão na mesma faixa, com estimativas similares para OFW e KAS. No caso da atmosfera oxidativa há uma variação significativa nos R^2 , com valores aceitáveis apenas para os graus de conversão mais baixos ($\alpha < 0,4$). Os resultados mostram que a E_a varia conforme o grau de conversão, refletindo a complexidade cinética dos processos, tanto da combustão (atmosfera de ar) como da pirólise (atmosfera inerte) das amostras.

Para atmosferas inertes os valores de E_a relatados para espécies que contém baixas quantidades de extrativos estão na faixa de 185 kJ/mol, já para biomassas com altos valores de extrativos os valores estão na faixa 175 kJ/mol (MCKENDRY, 2002). No presente estudo a E_a variou de 144–180 kJ/mol e 119–206 kJ/mol, dependendo do modelo empregado, para GDC e SM, respectivamente. A maior parte desses valores está em faixa inferior aos relatados na literatura. Isso pode ser atribuído ao fato de que os extrativos podem promover a degradação da biomassa em temperaturas relativamente mais baixas, reduzindo assim a sua estabilidade térmica.

Para atmosfera inerte, a variação da E_a na faixa de 0,2–0,75 para os GDC foi de 110,14–161,81 kJ/mol, 106,95–15,99 kJ/mol e 112,43–129,72 kJ/mol, de acordo com OFW, KAS e Friedman, respectivamente. Para o SM, foram encontrados os valores de 139,19–144,57 kJ/mol, 137,19–141,76 kJ/mol e 149,23–140,95 kJ/mol, conforme os modelos de OFW, KAS e Friedman, respectivamente. Na faixa de degradação de 0,75–0,95 de degradação dos GDC e do SM, respectivamente, os valores estão nas seguintes faixas: 161,81–157,38 kJ/mol; 144,57–168,09 (OFW), 159,86–153,78 kJ/mol; 141,76–167,71 kJ/mol (KAS) e 129,72–172,79 kJ/mol; 140,95–206 kJ/mol (Friedman). Valores de E_a dos componentes majoritários da biomassa tem sido reportados na literatura nas seguintes faixas: 223–246 kJ/mol, para a decomposição da celulose e 105–198 kJ/mol para a decomposição da hemicelulose (GRØNLI; VÁRHEGYI; DI BLASI, 2002). As diferentes E_a obtidas para os diferentes graus de conversão das amostras confirmam o multiestágio de degradação, que é característica da pirólise.

Tabela 4. 2. Energia de ativação e parâmetros termodinâmicos dos grãos defeituosos de café (GDC) em atmosferas de ar e nitrogênio

Atmosfera	Grau de conversão (α)	OFW						KAS						Friedman					
		E_a (KJ/mol)	A (s ⁻¹)	ΔH (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	R ²	E_a (KJ/mol)	A (s ⁻¹)	ΔH (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	R ²	E_a (KJ/mol)	A (s ⁻¹)	ΔH (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	R ²
Ar	0,1	132,90	10 ¹¹	128,88	152,09	-40,29	0,9906	131,30	10 ¹⁰	127,28	159,88	-56,59	0,9896	151,73	10 ¹²	147,71	158,04	-17,93	0,9915
	0,2	171,01	10 ¹⁴	166,56	151,54	26,05	0,9927	171,09	10 ¹³	166,64	161,01	9,76	0,9920	219,42	10 ¹⁸	214,97	158,13	98,64	0,9896
	0,3	245,15	10 ²¹	240,50	148,27	160,08	0,9767	248,86	10 ²¹	244,21	161,46	143,61	0,9750	328,12	10 ²⁸	323,47	158,71	285,95	0,9510
	0,4	315,79	10 ²⁸	310,99	148,25	282,44	0,8649	322,97	10 ²⁷	318,17	164,91	265,98	0,8588	392,44	10 ³³	387,64	164,87	386,62	0,7846
	0,5	279,70	10 ²⁴	274,71	156,52	205,13	0,6441	284,78	10 ²³	279,79	171,18	188,50	0,6606	412,81	10 ³⁴	407,82	173,46	406,74	0,4310
	0,6	-314,09	10 ⁻³³	-319,47	191,20	-886,27	0,4581	-340,19	10 ⁻³⁴	-345,57	174,77	-903,07	0,4464	-596,89	10 ⁻³⁷	-602,27	172,69	-1344,96	0,1763
	0,7	332,96	10 ²²	326,99	226,11	175,07	0,5580	339,01	10 ²¹	333,04	241,60	158,69	0,5465	421,33	10 ²⁸	415,36	252,59	282,49	0,2413
	0,8	333,74	10 ²²	327,57	232,50	164,99	0,8658	339,32	10 ²¹	333,15	247,56	148,53	0,8589	-32,72	10 ⁻⁶	-38,89	176,03	-373,01	0,2547
	0,9	126,31	10 ⁵	119,87	208,45	-153,73	0,9607	120,67	10 ⁴	114,23	212,15	-169,94	0,9506	5,73	10 ⁻⁴	-0,87	185,12	-322,79	0,7552
N	0,1	114,91	10 ⁹	110,89	157,19	-80,36	0,9851	112,41	10 ⁸	108,39	164,03	-96,57	0,9813	105,24	10 ⁷	101,22	164,67	-110,12	0,9878
	0,2	110,14	10 ⁸	105,65	163,73	-100,79	0,9879	106,95	10 ⁷	102,46	169,88	-117,01	0,9866	112,43	10 ⁷	107,94	169,85	-107,44	0,9870
	0,3	122,37	10 ⁹	117,68	166,57	-84,86	0,9852	119,50	10 ⁸	114,81	173,04	-101,07	0,9844	143,54	10 ¹⁰	138,85	173,42	-60,00	0,9861
	0,4	140,99	10 ¹⁰	136,14	169,19	-57,36	0,9836	138,83	10 ⁹	133,98	176,42	-73,66	0,9799	167,29	10 ¹²	162,44	177,57	-26,27	0,9820
	0,5	161,80	10 ¹²	156,73	173,28	-28,72	0,9832	160,49	10 ¹¹	155,42	181,41	-45,09	0,9830	182,72	10 ¹³	177,65	182,66	-8,68	0,9861
	0,6	181,09	10 ¹³	175,59	180,50	-8,52	0,9887	180,52	10 ¹²	175,02	189,32	-24,82	0,9937	188,03	10 ¹²	182,53	189,59	-12,26	0,9904
	0,7	161,81	10 ¹⁰	155,66	191,16	-61,61	0,9899	159,86	10 ⁰⁹	153,71	198,55	-77,82	0,9947	129,72	10 ⁷	123,57	194,47	-123,05	0,9954
	0,8	148,23	10 ⁸	142,08	196,88	-95,11	0,9954	144,99	10 ⁷	138,84	202,99	-111,33	0,9914	158,60	10 ⁸	152,45	204,96	-91,12	0,9308
	0,9	157,38	10 ⁷	151,23	213,94	-108,83	0,9952	153,78	10 ⁷	147,63	219,63	-124,96	0,9864	172,79	10 ⁸	166,64	221,40	-95,03	0,9002

Tabela 4. 3. Energia de ativação e parâmetros termodinâmicos do sabugo de milho (SM) em atmosferas de ar e nitrogênio

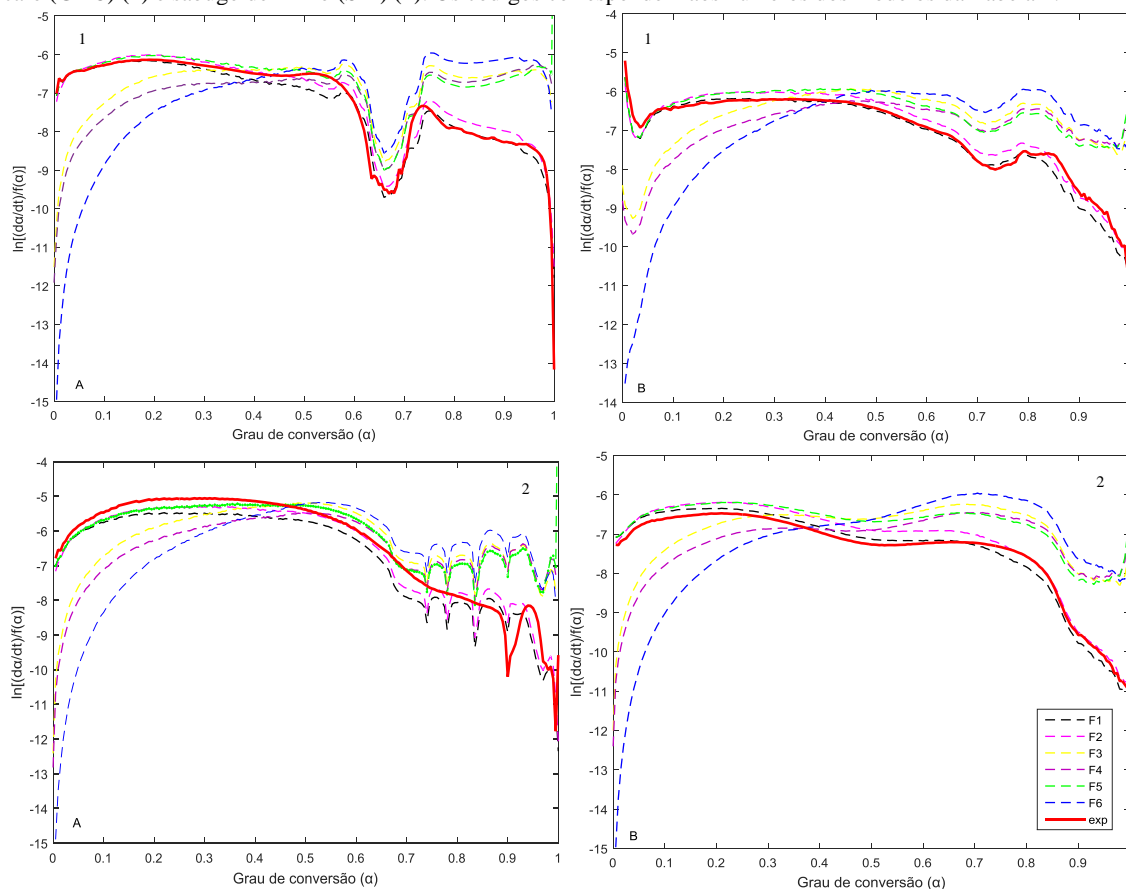
Atmosfera	Grau de conversão (α)	OFW						KAS						Friedman					
		E _a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	ΔH (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)	ΔS (J/mol,K)	R ²	E _a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	ΔH (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)	ΔS (J/mol,K)	R ²	E _a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	ΔH (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)	ΔS (J/mol,K)	R ²
Ar	0,1	132,69	10 ¹⁰	128,59	163,09	-61,27	0,9678	130,95	10 ¹¹	126,85	154,17	-48,51	0,9638	153,63	10 ¹³	149,53	161,32	-20,94	0,9752
	0,2	162,36	10 ¹⁴	157,82	153,23	8,15	0,9655	161,77	10 ¹³	157,23	161,36	-7,34	0,9616	210,41	10 ¹⁸	205,87	171,14	61,67	0,9594
	0,3	189,33	10 ¹⁶	184,72	157,73	47,93	0,9629	189,98	10 ¹⁶	185,37	314,17	-228,72	0,9593	262,36	10 ²³	257,75	385,14	-226,23	0,9458
	0,4	225,49	10 ²⁰	220,83	155,09	116,75	0,9575	227,89	10 ¹⁹	223,23	164,47	104,36	0,9539	260,96	10 ²⁴	256,30	142,38	202,31	0,8700
	0,5	223,66	10 ²⁰	218,98	151,72	119,44	0,9196	225,84	10 ¹⁹	221,16	164,98	99,76	0,9140	58,09	10 ¹²	53,41	74,59	-37,61	0,6350
	0,6	186,87	10 ¹⁵	182,16	159,32	40,55	0,8614	187,03	10 ¹⁵	182,32	168,94	23,77	0,8510	5,01	10 ⁵	0,30	118,89	-210,60	0,5848
	0,7	84,66	10 ⁸	79,88	136,13	-99,89	0,7489	79,34	10 ¹⁰	74,56	165,45	-161,41	0,7258	-0,80	10 ¹³	-5,58	123,24	-228,77	0,3921
	0,8	-42,71	10 ⁻⁸	-48,09	175,40	-396,88	0,3873	-55,27	10 ⁻⁹	-60,65	172,63	-414,28	0,5129	5,99	10 ⁻⁵	0,61	241,33	-427,48	0,2809
	0,9	70,00	10 ⁻¹	64,43	221,12	-278,27	0,8603	62,56	10 ⁹	56,99	215,89	-282,18	0,7753	102,31	10 ¹⁴	96,74	260,91	-291,54	0,7335
N	0,1	121,38	10 ¹²	117,54	125,39	-13,61	0,9832	119,00	10 ⁹	115,16	158,91	-75,82	0,9808	129,66	10 ¹⁰	125,82	163,81	-65,84	0,9808
	0,2	139,19	10 ¹⁰	134,56	163,26	-49,75	0,9820	137,19	10 ⁹	132,56	170,38	-65,54	0,9795	149,23	10 ¹¹	144,60	168,99	-42,26	0,9795
	0,3	145,14	10 ¹¹	140,35	167,78	-47,53	0,9702	143,10	10 ¹⁰	138,31	174,85	-63,33	0,9663	153,38	10 ¹¹	148,59	173,14	-42,54	0,9657
	0,4	149,52	10 ¹⁰	144,58	174,07	-51,12	0,9611	147,66	10 ¹⁰	142,72	181,33	-66,92	0,9561	153,85	10 ¹⁰	148,91	180,23	-54,28	0,9527
	0,5	148,85	10 ¹⁰	143,73	181,56	-65,56	0,9453	146,57	10 ⁹	141,45	188,88	-82,19	0,9385	139,61	10 ⁹	134,49	188,15	-93,00	0,9299
	0,6	145,09	10 ⁹	139,83	183,08	-74,95	0,9338	142,47	10 ⁸	137,21	190,05	-91,58	0,9249	135,00	10 ⁸	129,74	188,34	-101,56	0,9298
	0,7	144,57	10 ⁹	139,04	184,96	-79,57	0,9473	141,76	10 ⁸	136,23	191,74	-96,20	0,9400	140,95	10 ⁸	135,42	189,49	-93,70	0,9411
	0,8	147,90	10 ⁹	141,59	189,25	-82,59	0,9586	144,95	10 ⁸	138,64	195,41	-98,39	0,9528	155,23	10 ⁹	148,92	198,98	-86,75	0,9578
	0,9	168,09	10 ¹⁰	160,84	201,28	-70,08	0,9886	167,71	10 ⁸	160,46	210,02	-85,87	0,9870	206,00	10 ⁹	198,75	235,35	-63,42	0,9870

O valor inicial é considerado baixo devido à quebra das ligações mais fracas e a eliminação dos componentes mais voláteis da biomassa. Com o decorrer do processo, mais energia é necessária para a quebra das ligações mais fortes, portanto, a E_a aumenta. Com a degradação e saída de voláteis há o rearranjo molecular havendo a formação de diferentes compostos, a diminuição da energia de ativação indica que essas estruturas são mais fáceis de degradar. Isso indica que, apesar de o procedimento apresentar reações altamente complexas, as biomassas estudadas apresentam mecanismo de degradação de primeira-ordem (HEYDARI; RAHMAN; GUPTA, 2015). Os valores determinados podem ser considerados baixos para materiais com finalidades energéticas, sendo que as maiores E_a são encontradas em biomassas com altos teores de lignina (LIU; JIANG; YU, 2015).

Para o processo em atmosfera de ar foi observada uma variação significativa da E_a conforme o grau de conversão, o que indica que o processo de combustão é cineticamente complexo, isto é, a E_a é dinâmica e varia com a taxa de conversão devido à mudança nos mecanismos de oxidação. Neste sentido, a dependência de E_a em α pode ser separada em três regiões para as amostras. Na primeira região, sendo $0,1 < \alpha < 0,5$, nota-se um aumento gradativo da E_a isoconversional (faixa de 25–325°C) podendo ser considerada uma região estável, que corresponde à fase de desvolatilização. Na segunda região (intervalo 325–405°C) foram observados diferentes variações e valores negativos de E_a , sendo $0,5 < \alpha < 0,75$. Esse comportamento oscilatório pode estar associado a diferentes mecanismos de oxidação e queima intensa de material volátil. Na terceira região, para α entre 0,75 e 0,9, há a diminuição da E_a (no intervalo 405–595°C) com o fator de conversão. A diminuição significativa da E_a (para $\alpha > 0,74$) pode estar associada a uma intensa queima de carvão (carvão pirolítico).

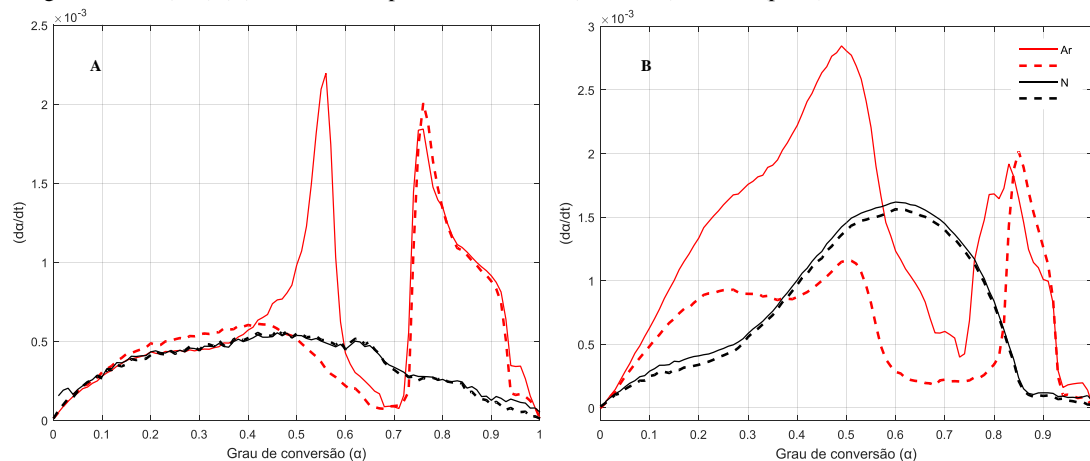
Os valores de E_a obtidos pelo método de Friedman foram utilizados para determinar os mecanismos de degradação térmica, conforme listado na Tabela 4.1, já que de acordo com esse método a E_a pode ser determinada sem qualquer conhecimento da função. Gráficos experimentais e teóricos para as funções mais representativas (F1, F2, F3, F4, F5 e F6) estão plotados como uma função de conversão na Figura 4.4.

Figura 4. 4. Valores teóricos de $\ln[(d\alpha/dt)/f(\alpha)]$ para atmosferas inertes (A) e de ar (B), dos grãos defeituosos de café (GDC) (1) e sabugo de milho (SM) (2). Os códigos correspondem aos números dos modelos da Tabela 4.1



Para atmosfera inerte e oxidativa, tanto para os GDC quanto para o SM, o mecanismo de degradação da amostra tende a F1 e F2, que corresponde aos mecanismos da lei de potência. Uma comparação entre as curvas experimental e calculada (pelo método de Friedman) para GDC e SM a $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para atmosferas de ar e inerte são mostradas na Figura 4.5.

Figura 4. 5. Comparação entre curvas experimentais (---) e calculadas (—) para grãos de café defeituosos (GDC) (A) e sabugo de milho (SM) (B) a $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para atmosferas ar (vermelho) e inerte (preto)



Para atmosfera inerte, para ambas as amostras, é possível observar boa concordância entre as curvas simuladas e experimentais, o que mostra a confiabilidade dos parâmetros calculados para a pirólise das amostras. No entanto, para atmosfera oxidativa, também para ambas as amostras estudadas, existe uma diferença significativa entre os valores calculados e as curvas experimentais na faixa de conversão de 0,4–0,7 para os GDC e durante todo o processo para o SM, o que mostra que os métodos de isoconversão não fornecem parâmetros cinéticos confiáveis para a decomposição dessas amostras em atmosfera oxidativa.

Embora os modelos empregados sejam comumente utilizados para a descrição da cinética de decomposição térmica sob atmosfera inerte, estudos recentes os empregaram em processos de combustão. (CHEN; LU; MA; LONG *et al.*, 2013) avaliaram a cinética da combustão oxi-combustível de microalgas *Chlorella vulgaris* por meio do emprego dos modelos OFW e KAS em curvas termogravimétricas. Os autores relataram altos valores de correlação para ambos os modelos em todo o intervalo de conversão ($0,1 < \alpha < 0,9$). Eles também relataram um aumento na E_a com o aumento da concentração de O_2 . (BABIŃSKI; ŁABOJKO; KOTYCZKA-MORAŃSKA; PLIS, 2013) avaliaram a oxicomustão de carvões utilizados comumente em plantas de energia e de preparados em laboratório por meio da aplicação de curvas termogravimétricas no modelo diferencial de Friedman. Os autores também obtiveram valores de R^2 elevados, com variação da E_a durante o processo, principalmente para as taxas de aquecimentos mais elevadas, o que indicaria que o processo mudou de um controle químico para um regime de difusão controlado. (LÓPEZ-GONZÁLEZ; PARASCANU; FERNANDEZ-LOPEZ; PUIG-GAMERO *et al.*, 2017) em estudos de aplicação de curvas termogravimétricas no modelo KAS em esterco suíno em diferentes concentrações de oxigênio observaram a presença de duas regiões distintas de E_a e, atribuíram tal fato a mudança no mecanismo de controle cinético para uma difusão química. No recente estudo de (MUREDDU; DESSÌ; ORSINI; FERRARA *et al.*, 2018) os autores estudaram os parâmetros de combustão e oxicomustão de diferentes carvões, provenientes de *pinus* e eucalipto, por meio dos modelos de OFW e KAS. Os autores encontraram valores elevados de R^2 em todo o processo para o regime de combustão, o que significa que todos os pontos se ajustaram bem aos modelos e os métodos forneceram valores confiáveis de energia de ativação, porém, para o regime de oxicomustão a E_a apresentou bons valores de R^2 apenas entre

o intervalo de $0,1 < \alpha < 0,4$, atribuindo isso a uma violenta reação exotérmica devido a uma alta concentração de oxigênio.

Diferentemente de alguns dados já reportados na literatura, os resultados cinéticos obtidos nesse estudo mostram que os modelos de OFW, KAS e Friedman não correspondem aos dados experimentais em todas as faixas de conversão em atmosfera oxidativa, apenas nos menores α , ou seja, os modelos avaliados não são apropriados para a descrição da combustão em todo o todo o intervalo de conversão, sendo aceitável apenas para os α iniciais. Estes resultados se assemelham aos relatados por Mureddu *et al.* (2018) para processos de combustão.

4.2. Parâmetros termodinâmicos da biomassa seca

Os parâmetros termodinâmicos das amostras foram calculados para $T = T_m$, o pico máximo de temperatura da DTG, considerando a taxa de aquecimento intermediária de $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Estão dispostos nas Tabelas 4.2 e 4.3 os parâmetros termodinâmicos para os diferentes graus de conversão, em ar e nitrogênio, com base nos diferentes modelos para os GDC e SM, respectivamente.

O fator pré-exponencial (A) corresponde a constante de proporcionalidade entre as concentrações dos reagentes e a velocidade com que as moléculas reagentes colidem. Não apenas as moléculas devem colidir-se com energia cinética suficiente para que a reação ocorra mas, elas devem também se aproximar conforme orientação relativa específica. Para reações em sólidos é esperado que o A varie entre 10^6 e 10^7 , aproximadamente, indicando que as reações apresentam exigências de orientação espacial para ocorrerem (TURMANOVA; GENIEVA; DIMITROVA; VLAEV, 2008). Os valores de A encontrados para as amostras sofreu variação dentre as diferentes taxas de conversão, variando de 10^{-33} – 10^{28} ; 10^{-34} – 10^{21} ; 10^{-57} – 10^{34} e 10^{-8} – 10^{20} ; 10^{-9} – 10^{19} ; 10^{-5} – 10^{24} para os processos conduzidos em ar e 10^7 – 10^{13} ; 10^7 – 10^{12} ; 10^7 – 10^{13} e 10^9 – 10^{10} ; 10^8 – 10^{10} ; 10^8 – 10^{11} para aqueles realizados em nitrogênio, com base nos modelos OFW, KAS e Friedman, para GDC e SM, respectivamente. Os resultados negativos, bem como a ampla variação observada para os experimentos na atmosfera oxidativa confirmam que os modelos não fornecem um bom ajuste para o todo o intervalo de conversão.

Os resultados obtidos em atmosfera inerte são semelhantes aos relatados para outros tipos de biomassa, incluindo palha e farelo de arroz (10^7 – 10^{12} e 10^7 – 10^{10} – OFW), esterco de galinha (10^7 – 10^{13} – OFW); cascas de laranja (10^7 – KAS) e substrato

de shitake e carvões produzidos em forno mufla (10^8 – KAS) (SANTOS; DWECK; VIOTTO; ROSA *et al.*, 2015; VIOTTO; MAIA; YAMAJI; DE MORAIS, 2018; XU; CHEN, 2013). Esses valores são indicativos de cinética de primeira ordem, caracterizando uma estrutura altamente complexa com múltiplas reações (TURMANOVA; GENIEVA; DIMITROVA; VLAEV, 2008; VLAEV; GEORGIEVA; GENIEVA, 2007). Apontam que as reações são superficiais e que o complexo provavelmente foi restringido em rotação com relação aos reagentes iniciais (CHEN; HU; ZHU; GUO *et al.*, 2015). Valores baixos de A e de E_a são observados no início e no final dos processos térmicos, tanto na atmosfera de ar quanto em nitrogênio, para ambas as amostras, indicando que a degradação é mais fácil e rápida no início e no final do processo (MORAIS; SANTOS; ROSA., 2015; SANTOS; DWECK; VIOTTO; ROSA *et al.*, 2015; SANTOS; MORAIS, 2015), com a fase intermediária sendo a mais complexa e onde ocorre a maior gama de reações. A observação de que o processo térmico tem etapas diferentes mostra que a biomassa tem uma estrutura heterogênea e multifacetada. Os baixos valores de E_a e A também podem indicar um material poroso, que queima mais facilmente em uma atmosfera oxidativa e tem sua degradação facilitada em uma atmosfera inerte (TURMANOVA; GENIEVA; DIMITROVA; VLAEV, 2008).

As variações das entalpias (ΔH) indicam diferenças de energia entre os reagentes e os complexos ativados formados, em acordo com os valores de E_a obtidas (DWECK, 2008; TURMANOVA; GENIEVA; DIMITROVA; VLAEV, 2008). Como as diferenças observadas foram pequenas, para ambos os processos e ambas as biomassas, a formação dos complexos foi favorecida, porque a energia necessária é baixa (VLAEV; GEORGIEVA; GENIEVA, 2007).

A entropia (ΔS) mensura o grau de irreversibilidade de um sistema, determinando a parcela de energia que não pode ser transformada em trabalho à dada temperatura. Quanto maior o processo de alteração de um estado, maior será a sua entropia. As entropias negativas indicam que o grau de desordem do produto final é menor quando comparado ao início do processo. Observou-se, para o processamento em atmosfera inerte, um padrão nos valores que estão de acordo com os valores de A e E_a , onde os valores mais baixos foram obtidos no início e no final do processamento térmico, indicando que no início o material está mais próximo de seu equilíbrio, apresentando baixa reatividade e baixa taxa de formação de complexos ativados. Com o aumento da temperatura, há a saída de voláteis e rearranjo molecular, com formação de complexos ativados em curtos períodos de tempo, demonstrando que nesta faixa o

material apresenta alta reatividade. No final, com a saída dos elementos menos voláteis e o fim da degradação dos componentes o material novamente tem maior estabilidade termodinâmica e menor reatividade (Vlaev et al., 2007; Turmanova et al., 2008). Isso não foi observado para o processo de ar, onde ocorre oxidação, confirmando que estes modelos convencionais não podem ser aplicados em todo o processo.

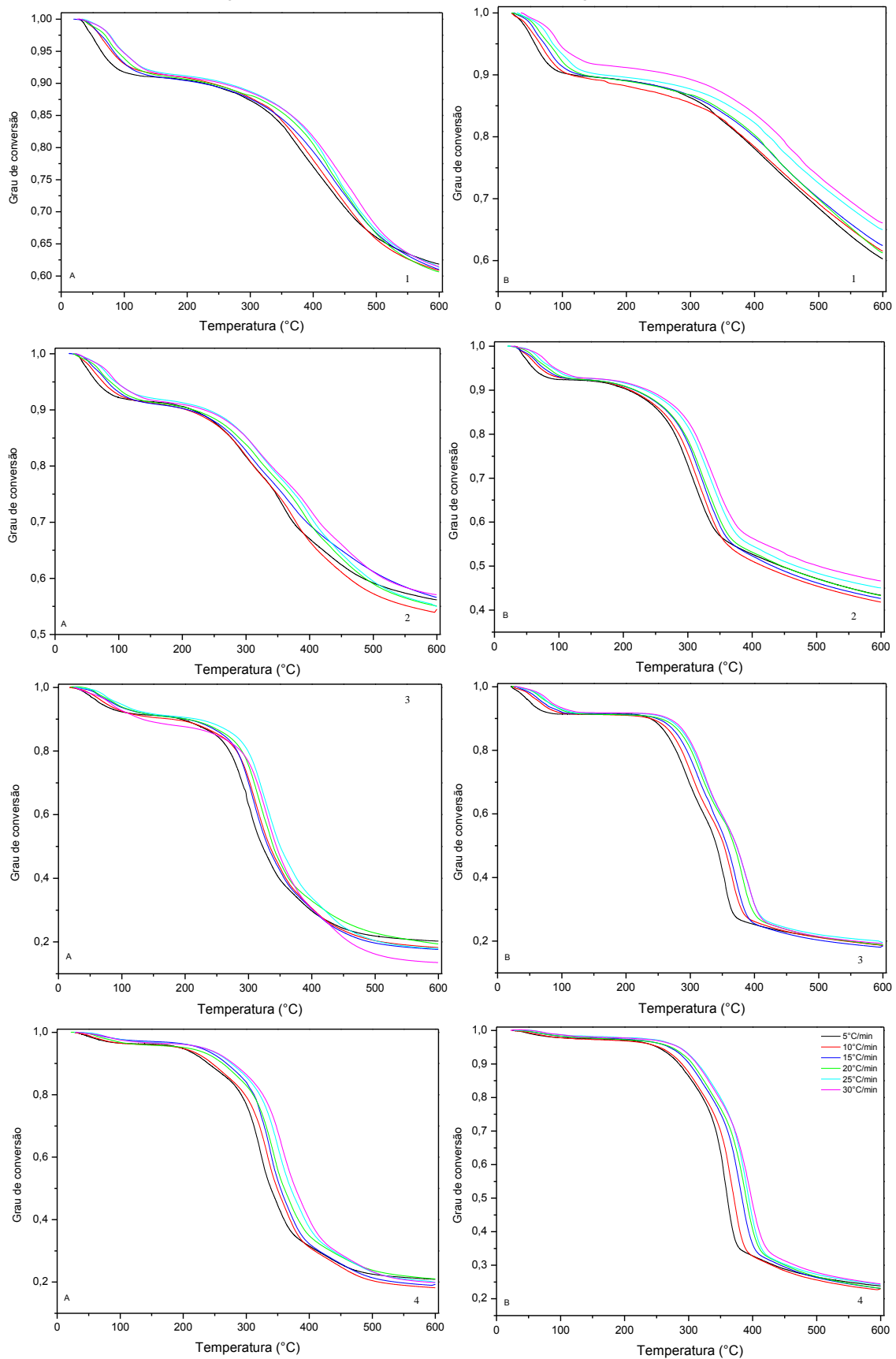
A energia livre de Gibbs (ΔG) mensura a energia da qual o processo dispõe para realizar trabalho útil à temperatura e pressão constantes. As mudanças de ΔG acompanharam as mudanças observadas para A , E_a , ΔH e ΔS em ambos os processos para ambas as biomassas, mostrando que houve aumento da disponibilidade de energia no sistema a medida da maior formação dos reagentes e dos complexos ativados (TURMANOVA; GENIEVA; DIMITROVA; VLAEV, 2008; VLAEV; GEORGIEVA; GENIEVA, 2007). Observa-se que em atmosfera inerte a disponibilidade de energia é maior do que em atmosfera oxidativa.

4.3. Análise cinética dos produtos das conversões térmicas

Com base nos dados discutidos e trabalhados no Capítulo 3, optou-se por realizar a análise cinética dos produtos das conversões que demonstraram os maiores potenciais como recurso energético. Dessa forma, foi feita a caracterização cinética dos seguintes produtos: BC400 do forno mufla; BC micro-ondas, granulometria de 60 mesh; hidrochar de autoclave dos parâmetros razão 1:20 de biomassa:água e 3 horas de reação; e hidrochar do reator a 215°C, razão 1:30 de biomassa:água e 3 horas de reação.

Como demonstrado no item anterior, a aplicação dos modelos matemáticos de OFW, KAS e Friedman em curvas termogravimétricas em atmosfera oxidativa não se mostraram eficientes para a caracterização do processo global para as biomassas estudadas nesse trabalho, dessa forma, optou-se por realizar a caracterização da cinética de degradação dos produtos das conversões, ou seja, os modelos matemáticos foram aplicados somente em curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera inerte. Dados das curvas TG e DTG em atmosfera inerte nos intervalos de decomposição 30% $< \alpha < 95\%$ foram utilizados, sendo os dados recolhidos a cada 0,005% de α para os cálculos subsequentes. Apresentam-se na Figura 4.6 as curvas de Grau de conversão (α) vs. Temperatura (°C) nas diferentes taxas de aquecimento utilizadas experimentalmente em atmosfera nitrogênio para os produtos das conversões em forno mufla (1), forno micro-ondas (2) e das carbonizações hidrotérmicas em autoclave (3) e reator (4) dos GDC (A) e SM (B).

Figura 4. 6. Curvas de grau de conversão (α) vs. Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para as diferentes taxas de aquecimento para os produtos das conversões em forno mufla forno (1), forno micro-ondas (2) e das carbonizações hidrotérmicas em autoclave (3) e reator (4) dos grãos defeituosos de café (GDC) (A) e do sabugo de milho (SM) (B)



É possível observar que, para ambas as amostras e independentemente da técnica de conversão empregada, as curvas apresentam uma etapa única, apresentada em curva sigmoidal. Para os GDC percebe-se que as curvas dos produtos das conversões em forno mufla a 400°C (Figura 4.6.A-1) apresentam maior semelhança com as curvas dos produtos em forno micro-ondas (Figura 4.6.A-2). Nota-se também, com maior clareza, que as curvas dos produtos das carbonizações hidrotérmicas (Figuras 4.6.A-3 e A-4) assemelham-se entre si, uma perda de massa acentuada iniciada aproximadamente em 200°C com término em cerca de 500°C. Isso indica que os produtos do forno mufla e micro-ondas, e, da mesma forma, as carbonizações hidrotérmicas, apresentam similaridades térmicas, sendo que esses dois grupos se diferenciam entre si.

Diferentemente dos GDC as curvas das conversões do forno mufla e do forno micro-ondas do SM não apresentaram similaridades. As curvas do produto do forno mufla apresentaram decaimento suave iniciado aproximadamente em 300°C, sendo este constante até o final do experimento. Já para o produto do forno micro-ondas as curvas apresentaram-se mais marcadas, com decaimento acentuado iniciado em 270°C com término em 370°C, sendo então observado um decaimento suave até o final do experimento. Isso indica que são amostras diferentes termicamente entre si, ou seja, que suas constituições não se assemelham. Para as carbonizações, porém, foi observada grande similaridade, um decaimento acentuado iniciado em aproximadamente 250°C com término em cerca de 550°C.

Para o cálculo da E_a , assim como realizado para as biomassas secas, os modelos matemáticos de Ozawa-Flynn-Wall (OFW), Kissinger-Ahakira-Sunose (KAS) e Friedman foram utilizados. As linhas de regressão dos produtos das conversões em forno mufla, forno micro-ondas e das carbonizações hidrotérmicas em autoclave e em reator dos GDC (A) e SM (B), baseadas nos três métodos isoconversionais acima citados, estão representadas nas Figuras 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10, respectivamente.

Figura 4. 7. Linhas de regressão dos métodos isoconversionais de Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose e Friedman do produto da conversão em forno mufla a 400°C dos grãos defeituosos de café (GDC) (A) e do sabugo de milho (SM) (B), respectivamente

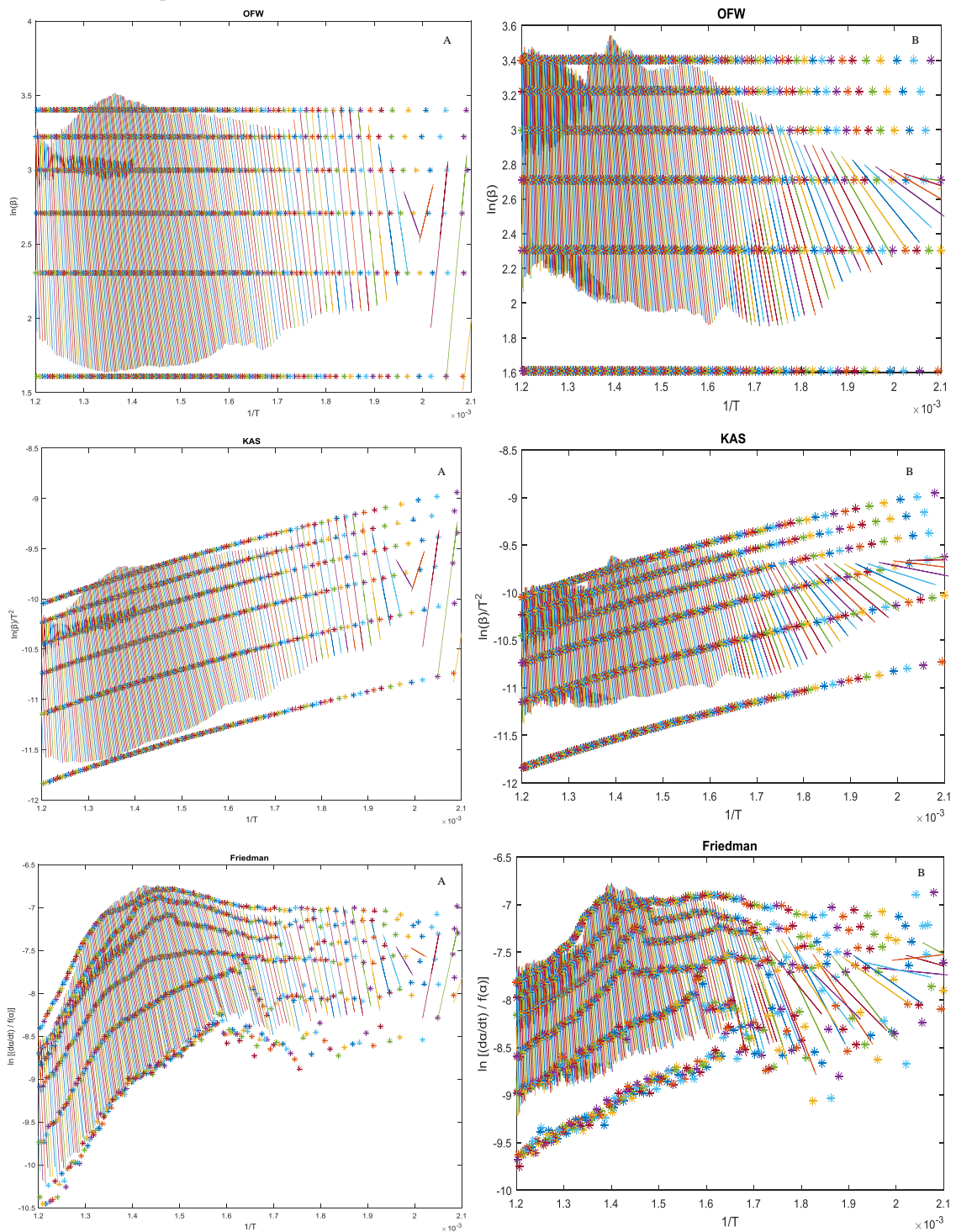


Figura 4. 8. Linhas de regressão dos métodos isoconversionais de Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose e Friedman do produto da conversão em forno micro-ondas dos grãos defeituosos de café (GDC) (A) e do sabugo de milho (SM) (B), respectivamente

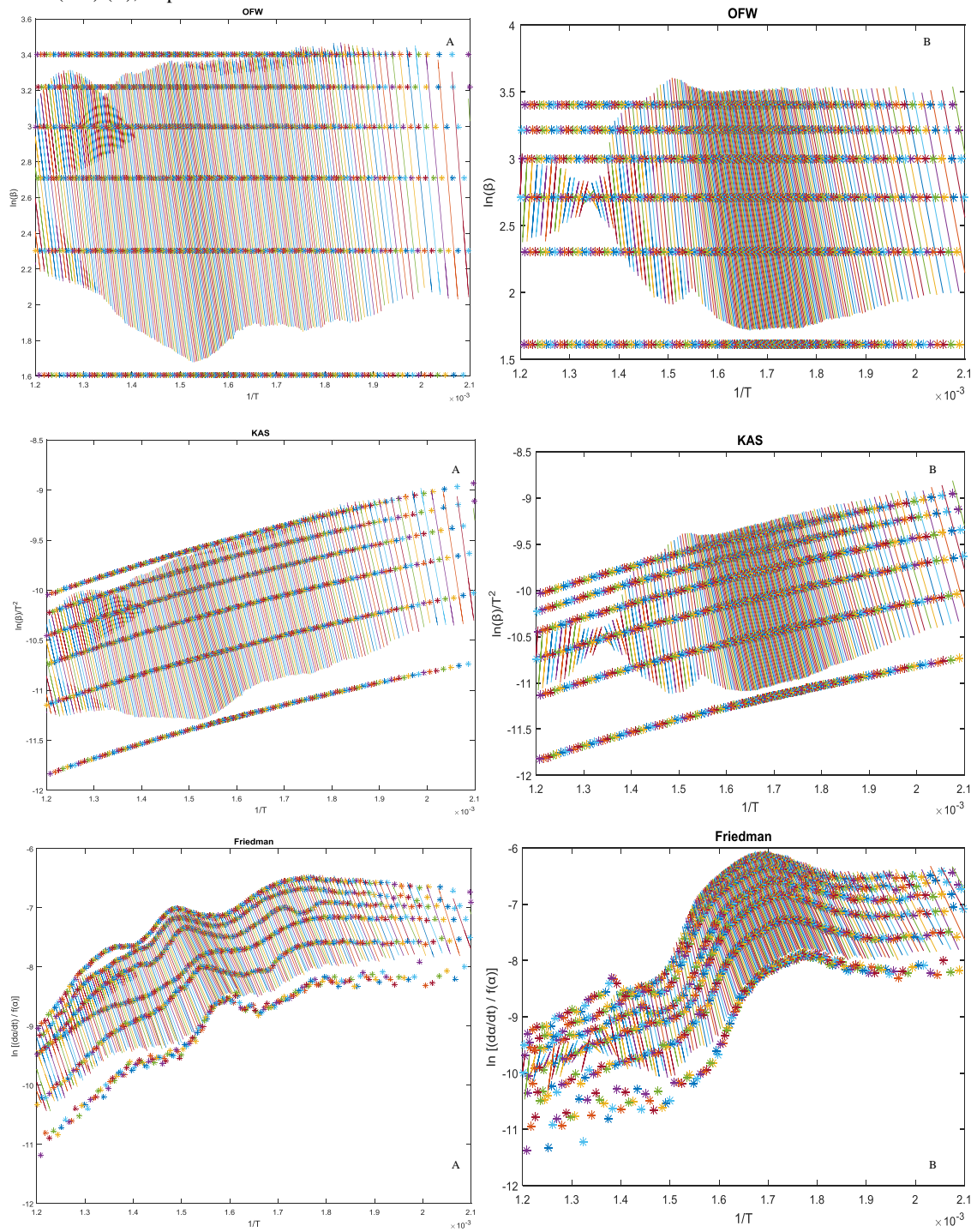


Figura 4. 9. Linhas de regressão dos métodos isoconversionais de Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose e Friedman do produto da carbonização hidrotérmica em autoclave por 3 horas, 1:20 razão biomassa:água, dos grãos defeituosos de café (GDC) (A) e do sabugo de milho (SM) (B), respectivamente

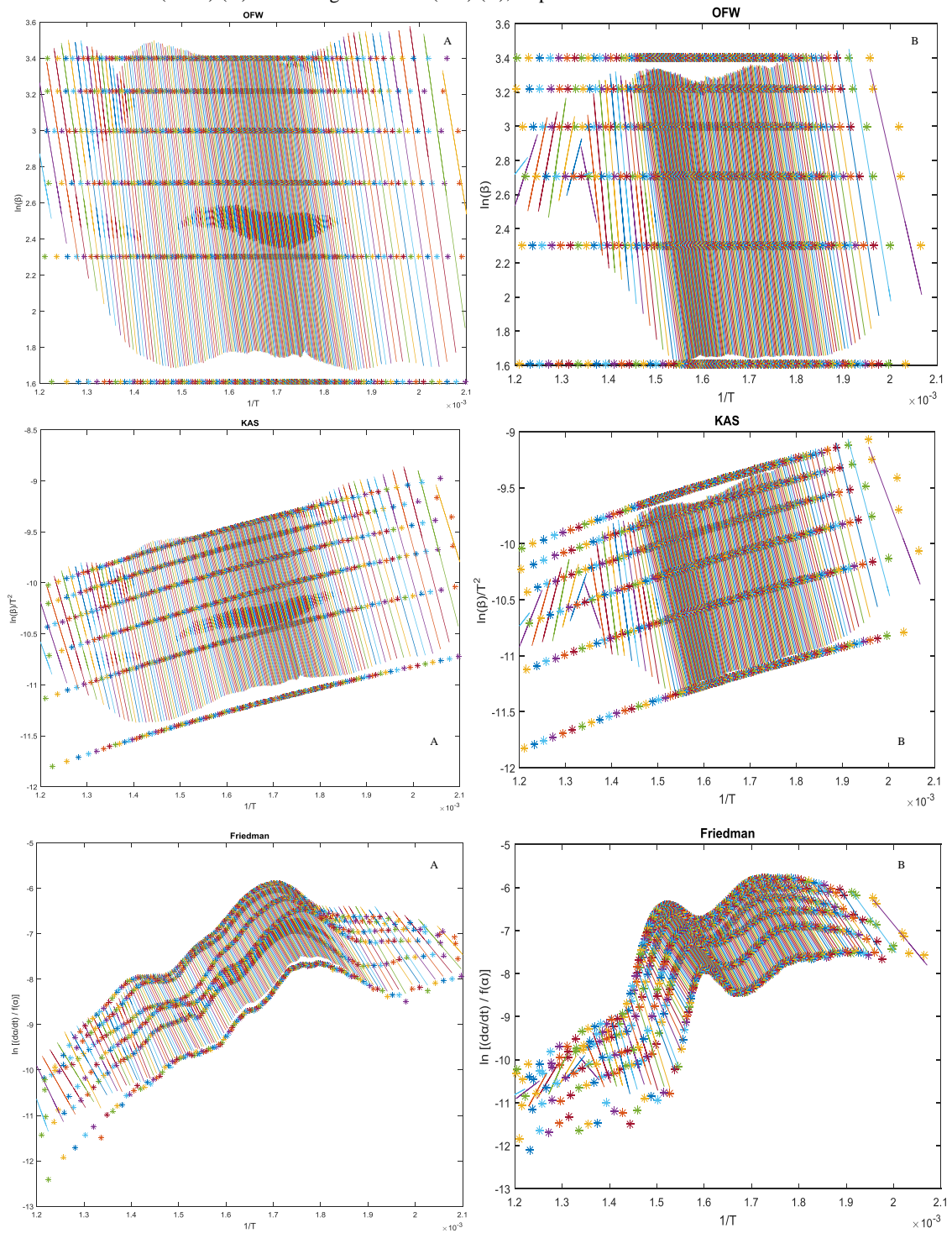
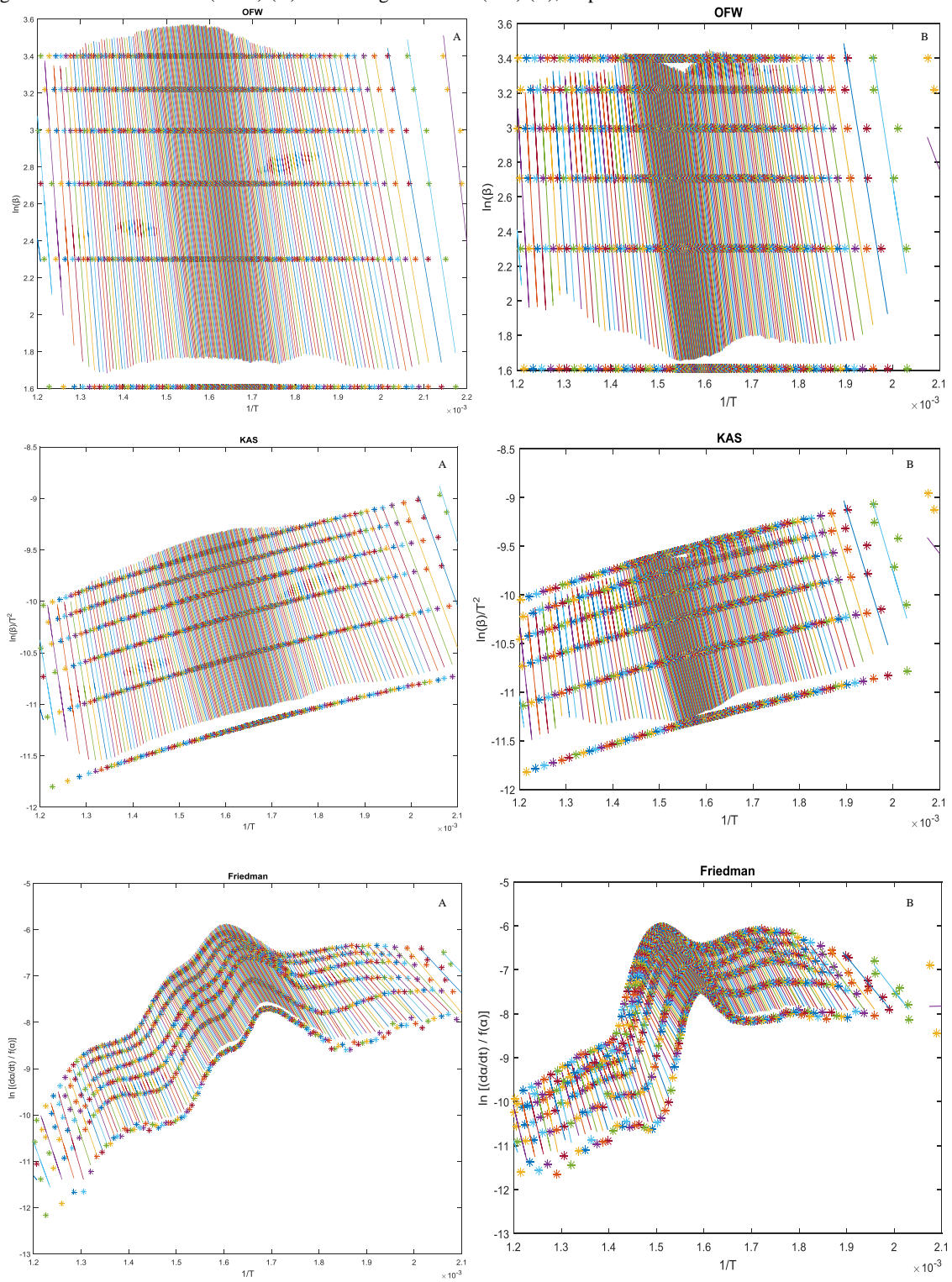


Figura 4. 10. Linhas de regressão dos métodos isoconversionais de Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose e Friedman do produto da carbonização hidrotérmica em reator a 215°C, por 3 horas, 1:30 razão biomassa:água, dos grãos defeituosos de café (GDC) (A) e do sabugo de milho (SM) (B), respectivamente



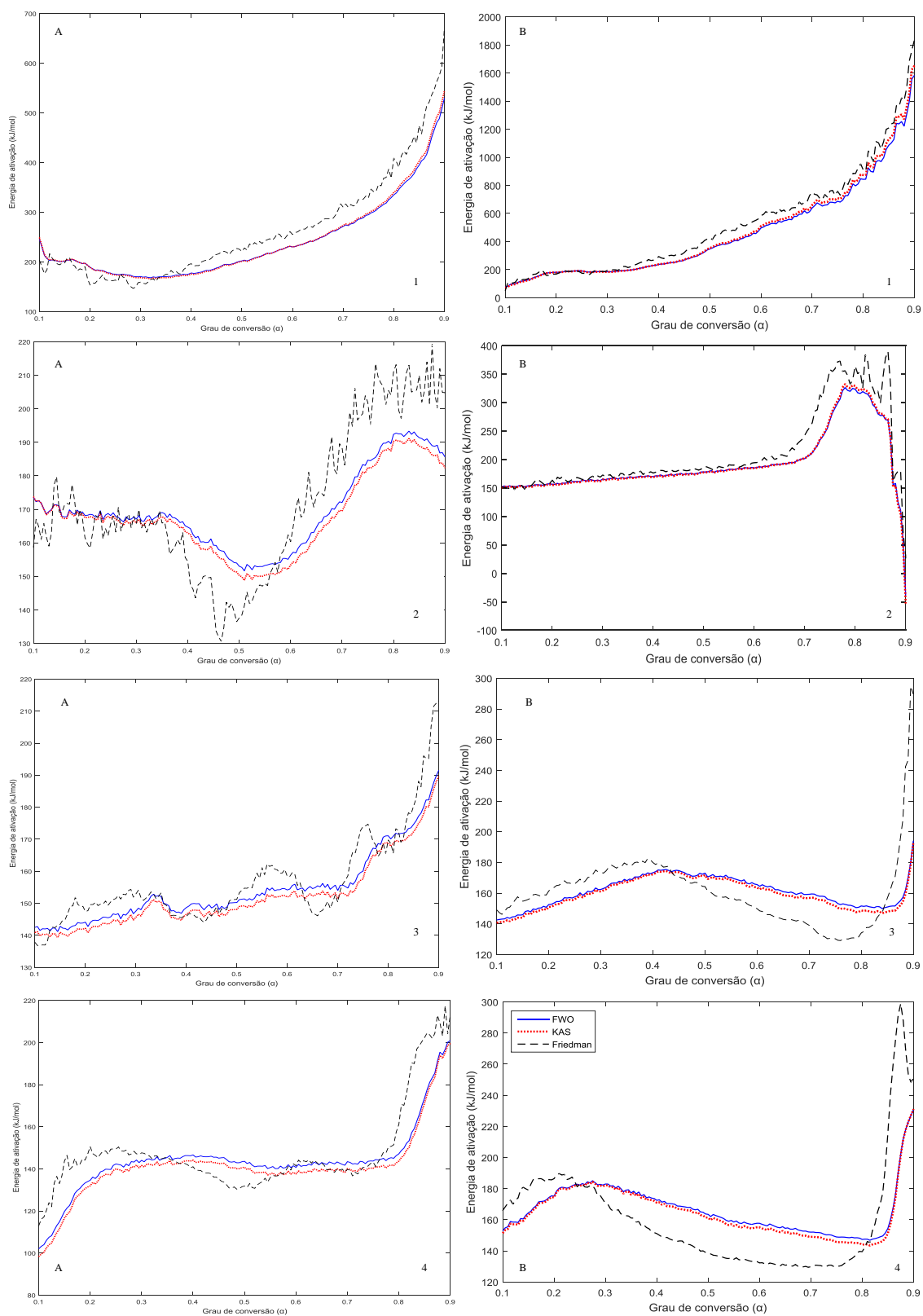
Analisando as linhas de regressão dos produtos das conversões de ambas as amostras, é possível observar que os diferentes métodos forneceram uma boa descrição da cinética de decomposição. Para os produtos do forno mufla, tanto dos GDC quanto do SM, observa-se um bom ajuste cinético durante todo o procedimento, porém, ao final do processo há significativa desordem das linhas de regressão, observado principalmente pelo modelo de Friedman. Isso indica que os modelos não se mostraram adequados para descrever essa etapa, sendo que os GDC apresentaram o maior grau de divergência.

Para os produtos do forno micro-ondas observa-se também um bom ajuste cinético durante todo o procedimento, principalmente para os GDC, porém, significativa desordem é observada para o início do processo do SM. Assim como observado para os produtos do forno micro-ondas, os produtos da carbonização hidrotérmica em autoclave apresentaram um bom ajuste cinético durante todo o processo, principalmente os GDC, entretanto, significativa desordem pode ser observada para o início do processo do SM.

Os produtos das carbonizações hidrotérmicas em reator, de ambas as amostras, apresentaram os melhores ajustes cinéticos dos modelos estudados. É possível observar que os modelos foram capazes de caracterizar o processo de degradação dessas amostras por todo o seu processamento, com desvios poucos significativos.

A distribuição da energia de ativação dos diferentes modelos estudados para os produtos das conversões em forno mufla (1), forno micro-ondas (2) e das carbonizações hidrotérmicas em autoclave (3) e em reator (4) dos GDC (A) e SM (B) está apresentada na Figura 4.11.

Figura 4. 11. Energia de ativação determinada por meio de três diferentes métodos isoconvercionais para a decomposição térmica dos produtos das conversões em forno mufla (1), forno micro-ondas (2) e das carbonizações hidrotérmicas em autoclave (3) e em reator (4) dos grãos defeituosos de café (GDC) (A) e do sabugo de milho (SM) (B), respectivamente



Para os produtos de ambas as amostras os valores de E_a calculados pelos métodos OFW e KAS são muito semelhantes. Para os produtos do forno mufla (Figuras 4.11.A-1 e B-1) nota-se grande similaridade entre os métodos OFW e KAS, onde as linhas quase se sobrepõem. Nota-se um aumento gradativo e sem grandes oscilações da E_a , até mesmo para o método de Friedman.

Para os produtos do forno micro-ondas nota-se uma grande oscilação do método de Friedman para os GDC (Figura 4.11.A-2), que, apesar de ter apresentado similaridade entre os métodos OFW e KAS o desvio observado entre esses métodos foi mais acentuado do que o observado para o SM (Figura 4.11.B-2), que apresentou as linhas praticamente sobrepostas. Além disso, os GDC apresentaram grande oscilação de E_a pelo método de Friedman, diferentemente do SM, onde se observa grande estabilidade por praticamente todo o processamento. Assim como observado para os produtos do forno micro-ondas, os produtos da carbonização hidrotérmica em autoclave dos GDC (Figura 4.11.A-3) apresentaram similaridades entre os métodos OFW e KAS, porém, com maiores desvios do que os apresentados pelo SM (Figura 4.11.B-3), que trouxe linhas praticamente sobrepostas. Apesar de ter sido observado maiores variações em Friedman do que nos produtos do forno micro-ondas, a carbonização hidrotérmica em autoclave dos GDC apresentou maiores oscilações do que o SM nesse modelo matemático.

Para os produtos das carbonizações hidrotérmicas em reator (Figuras 4.11.A-4 e B-4), assim como observado para os demais produtos, é possível notar grande similaridade entre os métodos OFW e KAS, com baixo desvio, sendo o método de Friedman o diferencial.

Os R^2 , a E_a e os A dos produtos das conversões em forno mufla, forno micro-ondas e das carbonizações hidrotérmicas em autoclave e em reator dos GDC e SM está apresentada na GDC e do SM estão listados nas Tabelas 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7, respectivamente.

Tabela 4. 4. Energia de ativação e parâmetros termodinâmicos do produto da conversão a 400°C em forno mufla dos grãos defeituosos (GDC) de café e sabugo de milho (SM)

Amostra	Grau de conversão (α)	OFW						KAS						Friedman					
		E_a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	ΔH (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)	ΔS (J/mol,K)	R ²	E_a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	ΔH (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)	ΔS (J/mol,K)	R ²	E_a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	ΔH (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)	ΔS (J/mol,K)	R ²
GDC	0,1	219,42	10 ²³	216,46	144,38	102,94	0,9351	221,57	10 ²²	218,61	158,18	86,31	0,9294	196,66	10 ²⁰	193,70	165,87	39,75	0,9329
	0,2	193,95	10 ¹⁴	190,51	195,70	-7,42	0,9699	193,90	10 ¹³	190,46	207,10	-23,77	0,9665	179,19	10 ¹³	175,75	211,25	-50,70	0,9700
	0,3	171,90	10 ¹¹	167,69	201,05	-47,64	0,9847	170,09	10 ¹⁰	165,88	210,61	-63,89	0,9826	161,61	10 ¹⁰	157,40	205,31	-68,43	0,9931
	0,4	176,57	10 ¹¹	171,43	198,73	-38,98	0,9915	174,57	10 ¹⁰	169,43	208,38	-55,61	0,9903	192,14	10 ¹²	187,00	203,82	-24,02	0,9958
	0,5	201,85	10 ¹³	196,26	200,14	-5,54	0,9915	200,85	10 ¹¹	195,26	210,46	-21,70	0,9904	229,57	10 ¹³	223,98	211,56	17,74	0,9855
	0,6	232,33	10 ¹⁴	226,43	205,26	30,23	0,9844	232,52	10 ¹³	226,62	217,09	13,60	0,9826	262,61	10 ¹⁶	256,71	219,59	53,00	0,9809
	0,7	275,33	10 ¹⁸	269,11	205,18	91,31	0,9796	279,95	10 ¹⁷	273,73	221,18	75,04	0,9796	318,28	10 ¹⁹	312,06	225,48	123,65	0,9799
	0,8	359,90	10 ²⁶	353,23	186,46	238,17	0,9760	365,80	10 ²⁵	359,13	204,00	221,54	0,9741	431,33	10 ³⁰	424,66	198,40	323,12	0,9747
	0,9	668,95	10 ⁵⁴	661,74	208,96	646,61	0,9482	690,09	10 ⁵⁴	682,88	676,15	9,60	0,9454	800,09	10 ⁶⁷	424,66	198,40	323,12	0,9474
SM	0,1	51,85	10 ⁶	48,98	179,80	-186,30	0,8547	45,85	10 ⁵	42,98	184,89	-202,10	0,6604	62,38	10 ⁷	59,51	185,07	-178,82	0,9045
	0,2	162,19	10 ¹²	158,76	168,11	-13,31	0,9566	160,47	10 ¹¹	157,04	178,07	-29,94	0,9519	170,52	10 ¹³	167,09	190,58	-33,45	0,9859
	0,3	187,57	10 ¹²	183,33	199,33	-22,78	0,9634	186,57	10 ¹¹	182,33	209,71	-38,98	0,9594	191,85	10 ¹³	187,61	203,25	-22,27	0,9785
	0,4	227,76	10 ¹⁶	222,69	183,94	55,19	0,9488	228,19	10 ¹⁵	223,12	196,04	38,56	0,9443	273,76	10 ¹⁹	268,69	192,57	108,40	0,9614
	0,5	333,52	10 ²⁶	327,88	163,09	234,67	0,9439	339,14	10 ²⁵	333,50	180,06	218,51	0,9393	415,52	10 ³⁰	409,88	176,51	332,34	0,9594
	0,6	483,76	10 ³⁶	477,73	170,28	437,82	0,9202	496,47	10 ³⁵	490,44	194,67	421,19	0,9161	575,09	10 ³⁹	569,06	220,22	496,76	0,9089
	0,7	633,71	10 ⁴⁴	627,21	211,95	591,36	0,7895	653,95	10 ⁴³	647,45	243,87	574,73	0,7830	712,14	10 ⁴⁶	705,64	250,95	647,51	0,7825
	0,8	898,47	10 ⁷⁸	891,43	37,91	1215,47	0,7764	931,95	10 ⁷⁷	924,91	83,06	1198,84	0,7723	1029,14	10 ⁸¹	1022,10	100,26	1312,75	0,8029
	0,9	2008,38	10 ²¹²	2001,14	287,25	2440,67	0,7633	2098,85	10 ²¹¹	2091,61	1819,26	387,83	0,7608	2362,04	10 ²⁵⁰	2354,80	459,87	2698,48	0,7992

Tabela 4. 5. Energia de ativação e parâmetros termodinâmicos do produto da conversão em forno micro-ondas dos grãos defeituosos (GDC) de café e sabugo de milho (SM)

Amostra	Grau de conversão (α)	OFW						KAS						Friedman					
		E_a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	ΔH (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)	ΔS (J/mol,K)	R ²	E_a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	ΔH (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)	ΔS (J/mol,K)	R ²	E_a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	ΔH (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)	ΔS (J/mol,K)	R ²
GDC	0,1	208,72	10 ¹⁴	205,76	189,45	28,07	0,9384	211,08	10 ¹³	208,12	201,31	11,72	0,9325	176,79	10 ¹²	173,83	172,49	2,29	0,9421
	0,2	169,02	10 ¹³	165,00	169,01	-6,91	0,9509	168,52	10 ¹²	164,50	177,99	-23,22	0,9468	168,21	10 ¹²	164,19	177,62	-23,13	0,9503
	0,3	167,68	10 ¹²	163,12	178,69	-26,81	0,9558	166,66	10 ¹¹	162,10	187,15	-43,11	0,9508	165,91	10 ¹¹	161,35	185,41	-41,42	0,9535
	0,4	165,70	10 ¹¹	160,77	192,37	-54,40	0,9455	164,12	10 ¹⁰	159,19	200,25	-70,68	0,9393	156,93	10 ¹⁰	152,00	202,19	-86,41	0,9487
	0,5	155,69	10 ¹⁰	150,49	195,94	-78,23	0,9758	153,14	10 ⁹	147,94	202,82	-94,46	0,9722	140,90	10 ⁸	135,70	193,29	-99,13	0,9949
	0,6	156,21	10 ⁹	150,61	194,03	-74,72	0,9934	153,32	10 ⁸	147,72	200,56	-90,94	0,9925	161,44	10 ⁹	155,84	197,20	-71,18	0,9950
	0,7	172,88	10 ¹⁰	166,82	200,95	-58,74	0,9919	170,37	10 ⁹	164,31	207,91	-75,04	0,9907	188,96	10 ¹⁰	182,90	211,07	-48,48	0,9653
	0,8	190,04	10 ¹⁰	183,35	222,92	-68,11	0,9460	187,82	10 ⁹	181,13	230,22	-84,50	0,9394	205,86	10 ¹¹	199,17	234,84	-61,41	0,9032
	0,9	184,58	10 ⁹	177,34	243,20	-113,35	0,8252	181,22	10 ⁸	173,98	224,92	-87,68	0,8077	206,54	10 ¹⁰	199,30	252,52	-91,60	0,7654
SM	0,1	153,66	10 ¹²	150,74	154,84	-6,84	0,9528	153,33	10 ¹¹	150,41	164,50	-23,47	0,9475	150,57	10 ¹¹	147,65	165,83	-30,29	0,9633
	0,2	154,80	10 ¹²	150,69	162,81	-20,21	0,9711	153,76	10 ¹¹	149,65	171,51	-36,43	0,9676	158,42	10 ¹¹	154,31	168,43	-23,53	0,9761
	0,3	163,00	10 ¹²	158,47	168,02	-15,91	0,9824	162,00	10 ¹¹	157,47	176,76	-32,13	0,9802	167,95	10 ¹²	163,42	175,42	-19,98	0,9901
	0,4	169,80	10 ¹²	165,08	172,08	-11,66	0,9841	168,85	10 ¹²	164,13	181,11	-28,29	0,9822	176,85	10 ¹²	172,13	180,37	-13,73	0,9866
	0,5	176,33	10 ¹³	171,49	176,12	-7,72	0,9853	175,57	10 ¹²	170,73	184,84	-23,51	0,9836	183,14	10 ¹²	178,30	184,92	-11,04	0,9875
	0,6	185,33	10 ¹³	180,38	181,12	-1,24	0,9865	184,85	10 ¹²	179,90	190,63	-17,87	0,9850	194,04	10 ¹³	189,09	184,32	7,95	0,9882
	0,7	208,80	10 ¹⁸	203,74	179,04	41,16	0,9849	209,19	10 ¹⁷	204,13	189,41	24,53	0,9232	257,66	10 ²⁴	252,60	139,44	188,55	0,9847
	0,8	305,57	10 ²²	300,40	221,09	132,14	0,9549	310,28	10 ²¹	305,11	235,78	115,51	0,9515	346,42	10 ²⁵	341,25	271,46	116,28	0,9284
	0,9	193,70	10 ⁸	187,77	636,63	-747,85	0,5727	191,70	10 ⁷	185,77	644,61	-764,48	0,382	231,00	10 ⁸	225,07	662,02	-728,02	0,3829

Tabela 4. 6. Energia de ativação e parâmetros termodinâmicos do produto da carbonização hidrotérmica em autoclave por 3 horas, 1:20 razão biomassa:água, dos grãos defeituosos (GDC) de café e sabugo de milho (SM)

Amostra	Grau de conversão (α)	OFW						KAS						Friedman					
		E _a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	Δ H (KJ/mol)	Δ G (KJ/mol)	Δ S (J/mol,K)	R ²	E _a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	Δ H (KJ/mol)	Δ G (KJ/mol)	Δ S (J/mol,K)	R ²	E _a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	Δ H (KJ/mol)	Δ G (KJ/mol)	Δ S (J/mol,K)	R ²
GDC	0,1	140,19	10 ¹¹	137,18	161,01	-41,13	0,9616	138,57	10 ¹⁰	135,56	168,54	-56,93	0,9566	133,71	10 ¹¹	130,70	163,19	-56,10	0,9566
	0,2	143,00	10 ¹⁰	139,00	165,74	-46,16	0,9644	140,14	10 ¹⁰	136,14	172,51	-62,79	0,9546	147,23	10 ¹⁰	143,23	172,38	-50,32	0,9546
	0,3	147,33	10 ¹¹	142,71	169,34	-45,99	0,9555	145,47	10 ¹⁰	140,85	176,88	-62,21	0,9394	152,00	10 ¹⁰	147,38	176,90	-50,97	0,9346
	0,4	149,42	10 ¹⁰	144,65	175,29	-52,89	0,9472	147,47	10 ¹⁰	142,70	182,73	-69,11	0,9395	147,22	10 ¹⁰	142,45	181,76	-67,85	0,9358
	0,5	150,09	10 ¹⁰	145,21	177,88	-56,41	0,9481	147,95	10 ⁹	143,07	185,14	-72,63	0,9398	151,71	10 ¹⁰	146,83	182,64	-61,82	0,9356
	0,6	154,38	10 ¹⁰	149,35	186,03	-63,31	0,9435	152,04	10 ⁹	147,01	193,32	-79,94	0,9239	157,33	10 ¹⁰	152,30	198,86	-80,37	0,9107
	0,7	156,00	10 ⁹	150,76	190,54	-68,67	0,9317	153,52	10 ⁹	148,28	197,43	-84,85	0,9478	157,14	10 ¹⁰	151,90	195,27	-74,87	0,9264
	0,8	170,28	10 ¹⁰	164,65	200,96	-62,69	0,9781	168,04	10 ⁹	162,41	208,10	-78,87	0,9752	172,47	10 ⁹	166,84	204,75	-65,44	0,9684
	0,9	185,42	10 ¹⁰	178,92	238,02	-102,02	0,9186	183,09	10 ⁹	176,59	221,24	-77,08	0,9614	194,42	10 ¹¹	187,92	242,08	-93,48	0,9562
SM	0,1	137,20	10 ¹¹	134,33	161,05	-41,52	0,9964	135,38	10 ¹⁰	132,51	169,69	-57,78	0,9959	140,02	10 ¹⁰	137,15	166,77	-46,03	0,9972
	0,2	147,87	10 ¹¹	143,50	165,27	-33,82	0,9959	146,16	10 ¹⁰	142,73	174,04	-48,64	0,9954	157,10	10 ¹¹	153,67	172,66	-29,50	0,9950
	0,3	159,50	10 ¹²	154,78	169,38	-22,69	0,9952	158,12	10 ¹¹	153,88	178,48	-38,21	0,9946	170,19	10 ¹²	165,95	178,12	-18,91	0,9941
	0,4	170,65	10 ¹²	165,75	178,21	-19,35	0,9933	169,60	10 ¹¹	164,53	187,65	-35,92	0,9920	179,03	10 ¹²	173,96	193,08	-29,71	0,9886
	0,5	172,71	10 ¹²	167,64	189,74	-34,34	0,9881	171,45	10 ¹¹	165,81	198,96	-51,51	0,9867	166,09	10 ¹¹	160,45	205,31	-69,70	0,9863
	0,6	167,35	10 ¹¹	162,10	196,41	-53,31	0,9894	165,58	10 ¹⁰	159,55	205,10	-70,78	0,9880	151,79	10 ⁹	145,76	206,54	-94,45	0,9905
	0,7	159,63	10 ¹⁰	154,27	200,28	-71,49	0,9912	157,26	10 ⁹	150,76	208,34	-89,47	0,9900	138,73	10 ⁸	132,23	209,18	-119,56	0,9901
	0,8	152,03	10 ⁹	146,56	199,10	-81,63	0,9928	149,12	10 ⁸	142,08	206,61	-100,26	0,9917	135,44	10 ⁷	128,40	176,11	-74,13	0,9881
	0,9	193,14	10 ¹²	186,43	408,43	-344,95	0,9545	191,88	10 ¹¹	184,64	226,29	-64,72	0,9826	241,98	10 ¹⁵	234,74	368,18	-207,34	0,9712

Tabela 4. 7. Energia de ativação e parâmetros termodinâmicos do produto carbonização hidrotérmica em reator a 215°C, por 3 horas, 1:30 razão biomassa:água, dos grãos defeituosos (GDC) de café e sabugo de milho (SM)

Amostra	Grau de conversão (α)	OFW						KAS						Friedman					
		E _a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	Δ H (KJ/mol)	Δ G (KJ/mol)	Δ S (J/mol,K)	R ²	E _a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	Δ H (KJ/mol)	Δ G (KJ/mol)	Δ S (J/mol,K)	R ²	E _a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	Δ H (KJ/mol)	Δ G (KJ/mol)	Δ S (J/mol,K)	R ²
GDC	0,1	103,80	10 ⁷	99,61	172,02	-118,49	0,9874	100,67	10 ⁶	96,48	178,76	-134,63	0,9851	98,29	10 ⁷	94,10	168,19	-121,24	0,9818
	0,2	122,15	10 ⁹	117,63	162,44	-73,33	0,9800	119,10	10 ⁸	114,58	169,34	-89,61	0,9761	139,55	10 ⁹	135,03	174,63	-64,80	0,9875
	0,3	141,76	10 ¹⁰	136,89	174,96	-62,30	0,9814	139,30	10 ⁹	134,43	182,47	-78,62	0,9786	147,83	10 ¹⁰	142,96	185,51	-69,63	0,9773
	0,4	145,45	10 ¹⁰	140,42	179,61	-64,12	0,9776	142,92	10 ⁹	137,89	187,05	-80,45	0,9743	142,55	10 ⁹	137,52	191,04	-87,58	0,9653
	0,5	143,88	10 ¹⁰	138,78	186,97	-78,85	0,9757	141,12	10 ⁹	136,02	194,18	-95,17	0,9721	133,00	10 ⁸	127,90	190,76	-102,87	0,9577
	0,6	141,14	10 ⁹	135,92	189,04	-86,92	0,9699	138,05	10 ⁸	132,83	195,91	-103,23	0,9654	139,71	10 ⁸	134,49	194,12	-97,58	0,9565
	0,7	142,70	10 ⁸	137,31	195,10	-94,56	0,9652	139,42	10 ⁷	134,03	201,77	-110,85	0,9600	139,90	10 ⁷	134,51	199,91	-107,03	0,9608
	0,8	149,10	10 ⁸	143,34	181,58	-62,57	0,9662	145,80	10 ⁷	140,04	188,25	-78,88	0,9609	164,69	10 ¹⁰	158,93	185,65	-43,71	0,9658
	0,9	197,29	10 ¹¹	190,30	212,70	-36,65	0,9766	195,65	10 ¹⁰	188,66	245,04	-92,26	0,9738	212,48	10 ¹¹	205,49	230,51	-40,93	0,9817
SM	0,1	134,40	10 ¹¹	129,87	154,47	-37,56	0,9838	136,52	10 ¹⁰	131,99	167,24	-53,83	0,9808	147,69	10 ¹¹	143,16	160,02	-25,75	0,9959
	0,2	167,23	10 ¹²	162,44	168,30	-8,94	0,9795	166,13	10 ¹¹	161,34	177,86	-25,22	0,9770	182,45	10 ¹²	177,66	182,14	-6,84	0,9766
	0,3	182,47	10 ¹³	177,53	185,44	-12,08	0,9856	181,76	10 ¹²	176,82	195,40	-28,36	0,9840	178,50	10 ¹²	173,56	206,87	-50,87	0,9919
	0,4	175,94	10 ¹²	170,87	193,62	-34,74	0,9925	174,60	10 ¹¹	169,53	202,94	-51,01	0,9915	156,14	10 ¹⁰	151,07	205,51	-83,13	0,9911
	0,5	166,17	10 ¹¹	160,89	196,39	-54,20	0,9933	164,16	10 ¹⁰	158,88	205,03	-70,47	0,9924	141,44	10 ⁸	136,16	204,81	-104,83	0,9919
	0,6	157,85	10 ¹⁰	152,47	195,93	-66,36	0,9944	155,30	10 ⁹	149,92	204,03	-82,62	0,9936	133,33	10 ⁷	127,95	203,54	-115,42	0,9917
	0,7	152,95	10 ⁹	147,49	201,10	-81,87	0,9949	150,02	10 ⁸	144,56	208,82	-98,12	0,9941	130,38	10 ⁷	124,92	203,13	-119,42	0,9914
	0,8	148,44	10 ⁹	142,89	181,26	-58,59	0,9948	145,13	10 ⁸	139,58	188,68	-74,97	0,9940	145,68	10 ⁷	140,13	137,79	3,57	0,9881
	0,9	221,58	10 ¹³	215,57	166,12	75,51	0,9911	221,40	10 ¹⁴	215,39	259,93	-68,01	0,9898	274,05	10 ¹⁶	268,04	207,66	92,20	0,9672

De modo geral, os diferentes produtos das conversões térmicas, tanto dos GDC quanto do SM, apresentaram altos valores de R^2 para todos os modelos testados.

Para os produtos da conversão em forno mufla, os GDC apresentaram baixos R^2 no início, porém, os menores valores foram observados no final do processo, com os melhores R^2 na fase intermediária (OFW: $0,93 > R^2 > 0,99$; KAS: $0,92 > R^2 > 0,99$; e Friedman: $0,93 > R^2 > 0,99$). O SM, assim como os GDC, apresentaram os melhores ajustes durante a fase intermediária do processamento, com os menores valores ao final (OFW: $0,76 > R^2 > 0,96$; KAS: $0,66 > R^2 > 0,95$; e Friedman: $0,78 > R^2 > 0,98$).

O produto da conversão em forno micro-ondas dos GDC tiveram comportamento similar ao observado para os produtos da conversão térmica em forno mufla, apresentando os melhores valores de R^2 durante a fase intermediária do processamento (OFW: $0,82 > R^2 > 0,95$; KAS: $0,80 > R^2 > 0,99$; e Friedman: $0,76 > R^2 > 0,99$). Apesar do SM também ter apresentado comportamento similar, ao final do processamento os R^2 encontrados foram os mais baixos dentre todas as técnicas estudadas (OFW: $0,57 > R^2 > 0,98$; KAS: $0,38 > R^2 > 0,98$; e Friedman: $0,38 > R^2 > 0,99$).

Analisando os R^2 das carbonizações hidrotérmicas em autoclave dos GDC nota-se que houve muita oscilação dos valores (OFW: $0,91 > R^2 > 0,96$; KAS: $0,93 > R^2 > 0,97$; e Friedman: $0,91 > R^2 > 0,96$), diferentemente do observado para o SM, que apresentou altos valores de R^2 durante todo o processamento (OFW: $0,95 > R^2 > 0,99$; KAS: $0,98 > R^2 > 0,99$; e Friedman: $0,97 > R^2 > 0,99$).

Similares aos resultados das carbonizações hidrotérmicas em autoclave, os produtos das carbonizações hidrotérmicas em reator dos GDC apresentaram oscilação de seus R^2 , porém, em menor intensidade (OFW: $0,96 > R^2 > 0,98$; KAS: $0,96 > R^2 > 0,98$; e Friedman: $0,95 > R^2 > 0,98$), e também o SM, que apresentou altos valores de R^2 durante todo o processo (OFW: $0,97 > R^2 > 0,99$; KAS: $0,97 > R^2 > 0,99$; e Friedman: $0,96 > R^2 > 0,99$).

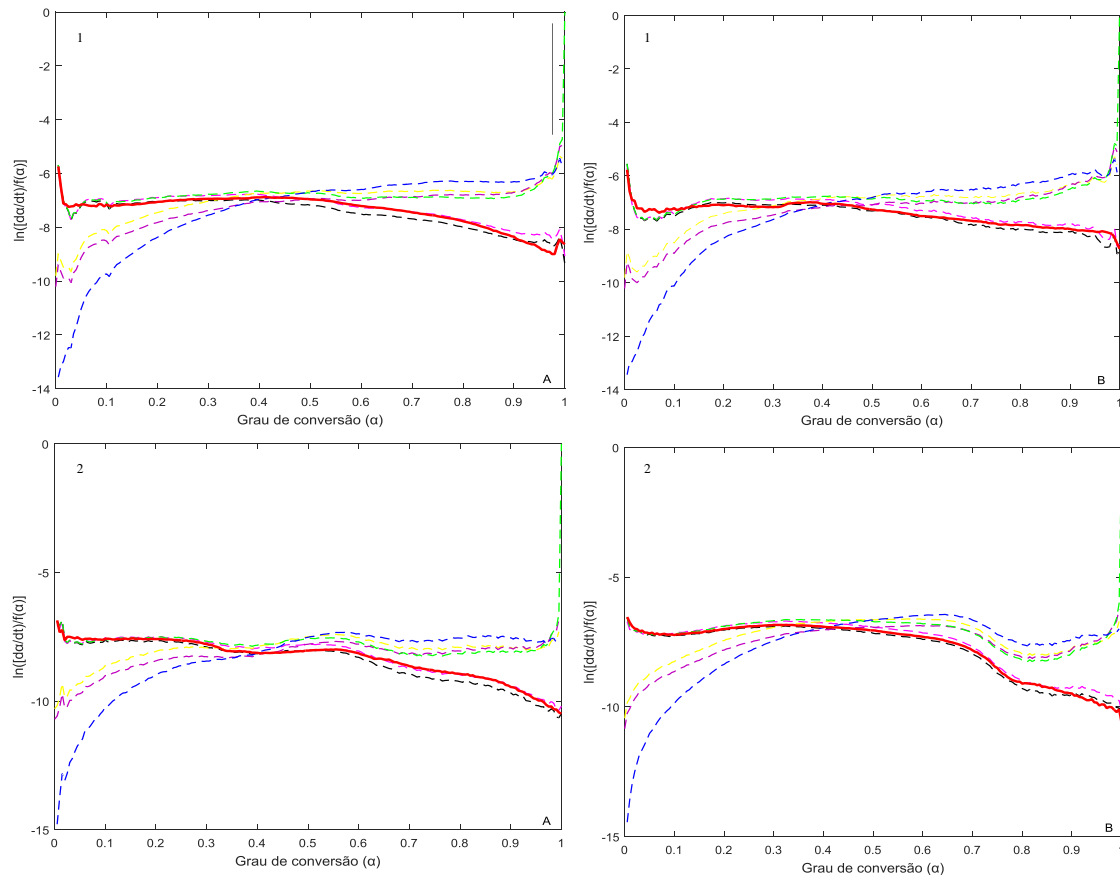
Assim como foi observado para as amostras secas, os valores das E_a , tanto para os produtos das conversões térmicas dos GDC como para o SM, estão na mesma faixa, com estimativas similares para OFW e KAS. Os resultados mostram que a E_a varia conforme o grau de conversão, o que reflete a complexidade cinética dos processos.

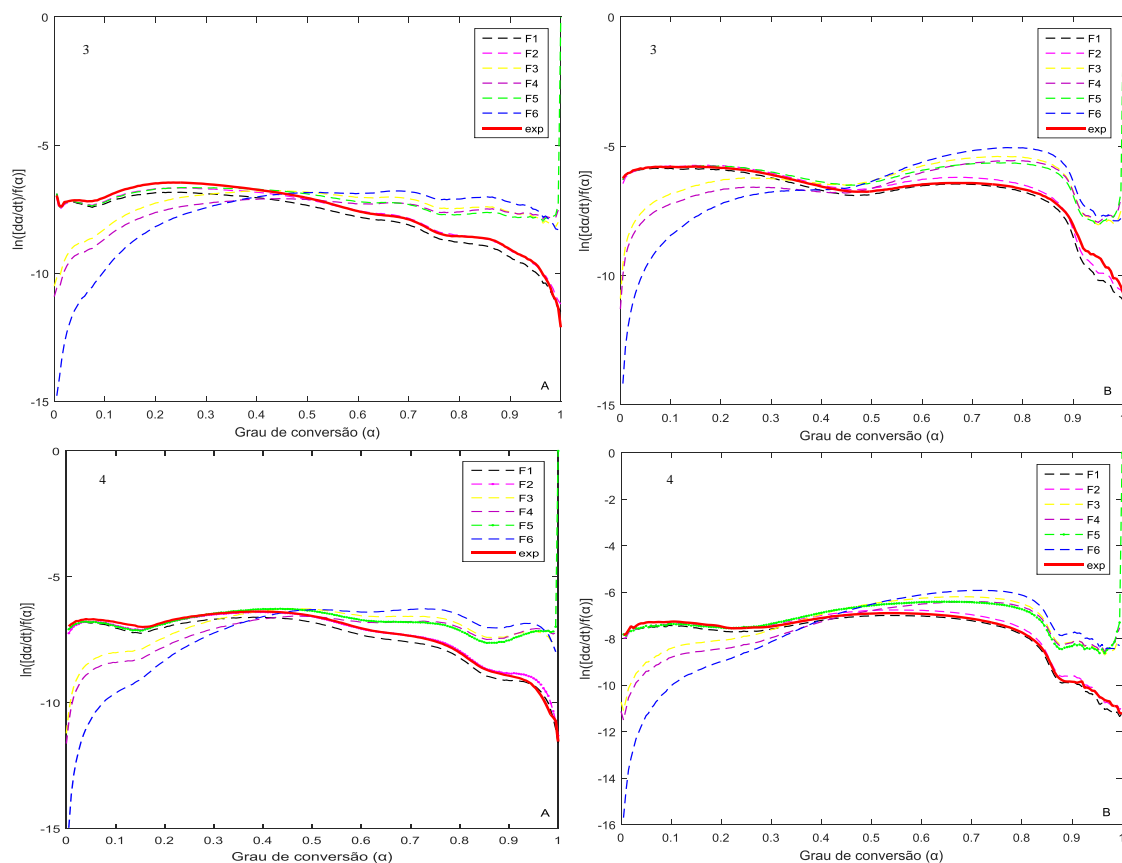
A E_a dos produtos do forno mufla variaram de 160–800 kJ/mol e 40–2440 kJ/mol; do forno micro-ondas 140–210 kJ/mol e 150–340 kJ/mol; as carbonizações hidrotérmicas em autoclave 130–190 kJ/mol e 130–240 kJ/mol; e as em reator 95–210 kJ/mol e 130–275 kJ/mol, dependendo do modelo empregado, para GDC e SM,

respectivamente. Os altos valores de E_a encontrados podem ser atribuídos ao fato de que durante o processamento térmico da biomassa seca têm-se a liberação de componentes voláteis, menos estáveis, e o rearranjo molecular de constituintes, tornando o material remanescente termicamente mais estável. As diferenças observadas refletem a ação das diferentes técnicas de conversão trabalhadas nesse estudo.

Assim como realizado anteriormente para as biomassas secas, os valores de E_a obtidos pelo método de Friedman foram utilizados para determinar os mecanismos de degradação térmica, conforme listado na Tabela 4.1, já que de acordo com esse método a E_a pode ser determinada sem qualquer conhecimento da função. Gráficos experimentais e teóricos para as funções mais representativas (F1, F2, F3, F4, F5 e F6) estão plotados como uma função de conversão na Figura 4.12.

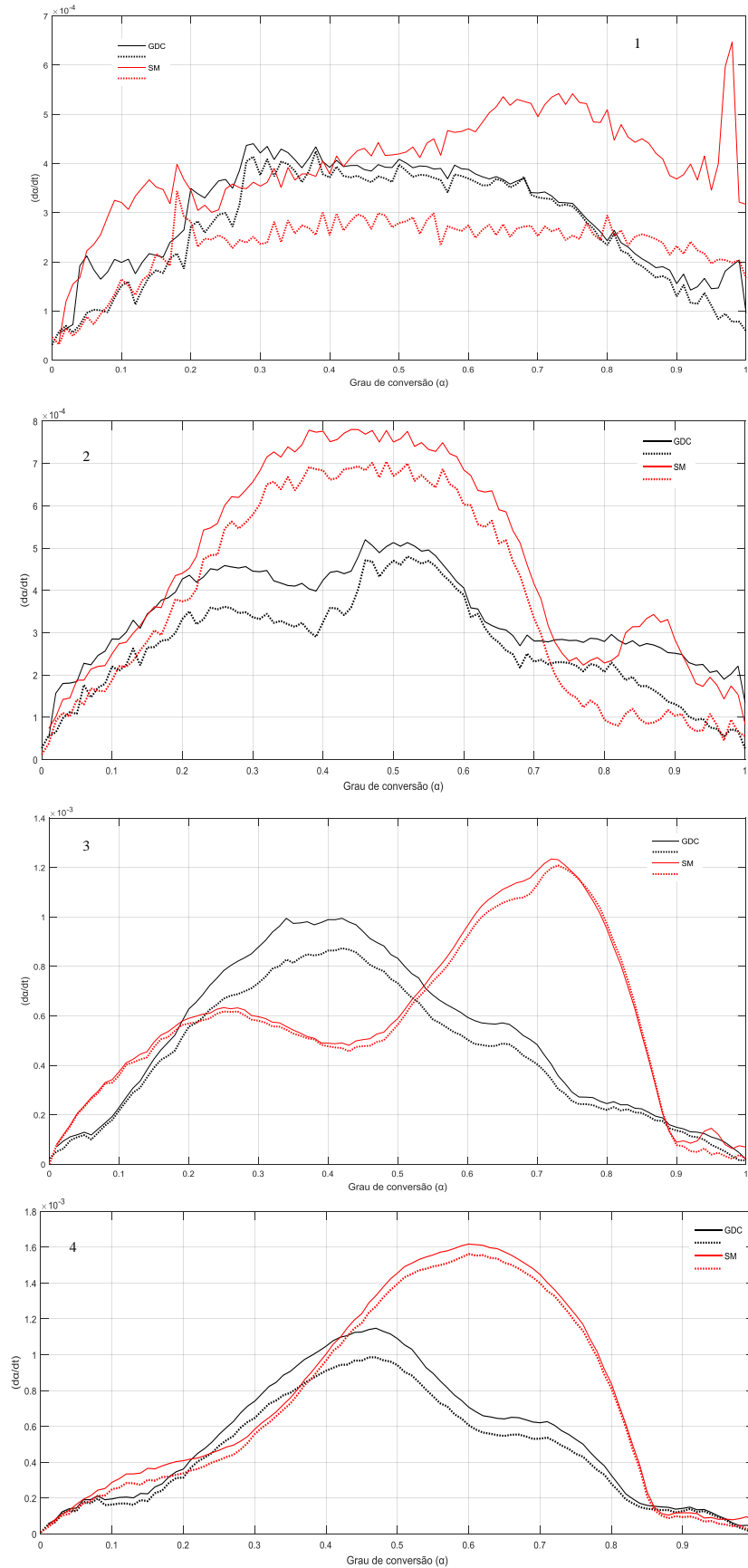
Figura 4.12. Valores teóricos de $\ln[(da/dt)/(f(\alpha))]$ para os produtos das conversões em forno mufla (1), forno-microondas (2) e das carbonizações hidrotérmicas em autoclave (3) e em reator (4) dos grãos defeituosos de café (A) e sabugo de milho (B), respectivamente. Os códigos correspondem aos números dos modelos da Tabela 4.1





Independentemente de qual técnica foi utilizada e, tanto para os GDC quanto para o SM, o mecanismo de degradação dos produtos tendeu a F1 e F2, assim como as biomassas secas, que corresponde aos mecanismos da lei de potência. Uma comparação entre as curvas experimental e calculada (pelo método de Friedman) dos produtos das conversões térmicas dos GDC e SM a $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ estão dispostas na Figura 4.13.

Figura 4. 13. Comparação entre curvas experimentais (---) e calculadas (—) para os produtos das conversões em forno mufla (1), forno-micro-ondas (2) e das carbonizações hidrotérmicas em autoclave (3) e em reator (4) dos grãos defeituosos de café (preto) e sabugo de milho (vermelho), respectivamente



De modo geral, é possível observar boa concordância entre as curvas simuladas e experimentais, o que mostra a confiabilidade dos parâmetros calculados para a pirólise dos produtos das conversões das amostras. No entanto, para os produtos do SM em forno mufla existe uma diferença mais expressiva entre os valores calculados e a curva experimental durante todo o processamento, indicando que esse método de isoconversão não fornece parâmetros cinéticos confiáveis para a decomposição dessa amostra.

4.4. Parâmetros termodinâmicos dos produtos das conversões térmicas

Os parâmetros termodinâmicos dos produtos das conversões térmicas, assim como realizado para as amostras secas, foram calculados para $T = T_m$, o pico máximo de temperatura da DTG, considerando a taxa de aquecimento intermediária de $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Estão apresentados nas Tabelas 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 os parâmetros termodinâmicos para os diferentes graus de conversão com base nos diferentes modelos para os produtos das conversões térmicas dos GDC e SM, respectivamente.

Os valores de A encontrados para os produtos das conversões sofreu variação dentre as diferentes taxas de conversão, essa variação foi maior ou menor de acordo com a técnica utilizada. Os produtos do forno mufla, tanto para os GDC quanto para o SM, foram aqueles que mais apresentaram variações: $10^{11}-10^{54}$; $10^{10}-10^{54}$; $10^{10}-10^{63}$ e 10^6-10^{212} ; 10^5-10^{211} ; 10^7-10^{250} , com base nos modelos OFW, KAS e Friedman, para GDC e SM, respectivamente. Os valores mais altos foram encontrados ao final do processo, indicando alta dificuldade para que as reações de degradação ocorram, além disso, esses valores refletem a complexidade das reações de degradação que ocorrem durante o processamento. Para os demais produtos os A obtidos não apresentaram grande grau de variação. Para forno micro-ondas os A variaram: 10^9-10^{14} ; 10^9-10^{13} ; 10^8-10^{12} e 10^8-10^{18} ; 10^7-10^{21} ; 10^8-10^{25} ; para os produtos das carbonizações hidrotérmicas em autoclave: 10^9-10^{11} ; 10^9-10^{10} ; 10^9-10^{11} e 10^9-10^{12} ; 10^9-10^{11} ; 10^8-10^{15} ; e em reator: 10^7-10^{11} ; 10^6-10^{10} ; 10^7-10^{11} e 10^9-10^{13} ; 10^8-10^{14} ; 10^7-10^{16} , com base nos modelos OFW, KAS e Friedman, para GDC e SM, respectivamente.

As variações entálpicas dos produtos das conversões térmicas, assim como observado para as biomassas secas, indicam diferenças de energia entre os reagentes e os complexos ativados formados, em acordo com os valores de E_a obtidas, sendo favorecida a formação dos complexos.

Foram observados valores negativos e positivos de entropia para os produtos das conversões térmicas tanto dos GDC quanto do SM, nos três modelos matemáticos

estudados. Apesar de ter sido obtido altos valores de R^2 , o que mostra que os modelos se encaixam, os valores positivos de entropia indicam que não são ideais, que há restrições. Dessa forma, têm-se a necessidade de mais estudos e testes que identifiquem variáveis de importância e que levem a construção de um modelo mais adequado.

As mudanças de ΔG acompanharam as mudanças observadas para A , E_a , ΔH e ΔS em ambos os processos para ambas as biomassas, mostrando que houve aumento da disponibilidade de energia no sistema a medida da maior formação dos reagentes e dos complexos ativados.

5. Conclusões

Nesse capítulo foi realizada a caracterização do processo cinético de decomposição e queima dos grãos defeituosos de café e do sabugo de milho, e a caracterização cinética da degradação dos produtos das diferentes conversões térmicas dessas biomassas. Os parâmetros cinéticos e termodinâmicos foram determinados pelos modelos matemáticos de Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose e Friedman. Os resultados indicaram que, tanto os grãos defeituosos de café quanto o sabugo de milho, apresentam uma estrutura altamente complexa, com múltiplas reações de decomposição e baixas energias de ativação. As entalpias mostraram que as diferenças de energia entre os reagentes e o complexo ativado estão relacionadas de forma direta com as energias de ativação. Os fatores pré-exponenciais indicaram reações de primeira ordem. Os valores de entropia foram todos negativos, mostrando que o grau de desordem dos produtos finais é menor do que a dos reagentes. Os resultados em atmosfera oxidativa mostram que a aplicação dos modelos matemáticos de OFW, KAS e Friedman em curvas termogravimétricas em atmosfera oxidativa não se mostraram eficientes para a caracterização do processo global para os grãos defeituosos de café e sabugo de milho. Os produtos das conversões térmicas possuem significativa variação energética, tanto dentro da mesma técnica, como também entre as diferentes técnicas. Os resultados obtidos indicaram alta confiabilidade dos parâmetros calculados para a pirólise dos produtos das conversões das amostras, porém, os valores positivos de entropia indicam que os modelos matemáticos convencionais não são ideais, havendo restrições. Dessa forma, há a necessidade de mais estudos e testes que identifiquem variáveis de importância e que levem a construção de modelos mais adequados.

6. Referências Bibliográficas

ABDULLAHI MUHAMMAD, S.; THALLADA, B. Pyrolysis of Waste Castor Seed Cake: A Thermo-Kinetics Study. **European Journal of Sustainable Development Research**, 2, n. 2, 2018.

BABIŃSKI, P.; ŁABOJKO, G.; KOTYCZKA-MORAŃSKA, M.; PLIS, A. Kinetics of coal and char oxycombustion studied by TG–FTIR. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 113, n. 1, p. 371-378, 2013/07/01 2013.

BONASSA, G.; SCHNEIDER, L. T.; CANEVER, V. B.; CREMONEZ, P. A. *et al.* Scenarios and prospects of solid biofuel use in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 82, p. 2365-2378, 2018.

CHEN, C.; LU, Z.; MA, X.; LONG, J. *et al.* Oxy-fuel combustion characteristics and kinetics of microalgae *Chlorella vulgaris* by thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, 144, p. 563-571, 2013/09/01/ 2013.

CHEN, Y.; WANG, Q. Thermal oxidative degradation kinetics of flame-retarded polypropylene with intumescent flame-retardant master batches in situ prepared in twin-screw extruder. **Polymer Degradation and Stability**, 92, n. 2, p. 280-291, 2// 2007.

CHEN, Z.; HU, M.; ZHU, X.; GUO, D. *et al.* Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, 192, p. 441-450, 9// 2015.

DAMARTZIS, T.; VAMVUKA, D.; SFAKIOTAKIS, S.; ZABANIOTOU, A. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). **Bioresource Technology**, 102, n. 10, p. 6230-6238, 5// 2011.

DOYLE, C. D. Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science*. 5: 285–292 p. 1961.

DWECK, J. Qualitative and quantitative characterization of Brazilian natural and organophilic clays by thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 92, n. 1, p. 129-135, 2008// 2008.

GRØNLI, M. G.; VÁRHEGYI, G.; DI BLASI, C. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 41, n. 17, p. 4201-4208, 2002.

HEYDARI, M.; RAHMAN, M.; GUPTA, R. Kinetic Study and Thermal Decomposition Behavior of Lignite Coal. **International Journal of Chemical Engineering**, 2015, p. 9, 2015.

JAYARAMAN, K.; KOK, M. V.; GOKALP, I. Thermogravimetric and mass spectrometric (TG-MS) analysis and kinetics of coal-biomass blends. **Renewable Energy**, 101, p. 293-300, 2// 2017.

JIANG, G.; NOWAKOWSKI, D. J.; BRIDGWATER, A. V. A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis. **Thermochimica Acta**, 498, n. 1–2, p. 61-66, 1/20/ 2010.

KIM, Y. S.; KIM, Y. S.; KIM, S. H. Investigation of thermodynamic parameters in the thermal decomposition of plastic waste- waste lube oil compounds. **Environmental science & technology**, 44, n. 13, p. 5313, 2010.

LIU, Q.; CHMELY, S. C.; ABDOULMOUMINE, N. Biomass Treatment Strategies for Thermochemical Conversion. **Energy and Fuels**, 31, n. 4, p. 3525-3536, 2017.

LIU, W.-J.; JIANG, H.; YU, H.-Q. Thermochemical conversion of lignin to functional materials: a review and future directions. **Green Chemistry**, 17, n. 11, p. 4888-4907, 2015. 10.1039/C5GC01054C.

LÓPEZ-GONZÁLEZ, D.; PARASCANU, M. M.; FERNANDEZ-LOPEZ, M.; PUIG-GAMERO, M. *et al.* Effect of different concentrations of O₂ under inert and CO₂ atmospheres on the swine manure combustion process. **Fuel**, 195, p. 23-32, 2017/05/01/ 2017.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, 83, n. 1, p. 37-46, 5// 2002.

MORAIS, L. C. D.; SANTOS, C. M.; ROSA, A. H. Thermodynamic Parameters of a Solid Biofuel from Orange Peel. **Chemical Engineering Transactions**. 43: 583-588 p. 2015.

MUREDDU, M.; DESSÌ, F.; ORSINI, A.; FERRARA, F. *et al.* Air- and oxygen-blown characterization of coal and biomass by thermogravimetric analysis. **Fuel**, 212, p. 626-637, 2018/01/15/ 2018.

SALLA, J. M.; MORANCHO, J. M.; CADENATO, A.; RAMIS, X. Non-isothermal degradation of a thermoset powder coating in inert and oxidant atmospheres. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 72, n. 2, p. 719-728, 2003// 2003.

SANTOS, C. M.; DWECK, J.; VIOTTO, R. S.; ROSA, A. H. *et al.* Application of orange peel waste in the production of solid biofuels and biosorbents. **Bioresource Technology**, 196, p. 469-479, 11// 2015.

SANTOS, C. M.; MORAIS, L. C. D. PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA CASCA DE LARANJA DESIDRATADA. **Química Nova**, 38, p. 488-492, 2015.

SLOPIECKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Applied Energy**, 97, p. 491-497, 2012/09/01/ 2012.

TABAKAEV, R.; SHANENKOV, I.; KAZAKOV, A.; ZAVORIN, A. Thermal processing of biomass into high-calorific solid composite fuel. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 124, p. 94-102, 2017/03/01/ 2017.

TURMANOVA, S. C.; GENIEVA, S. D.; DIMITROVA, A. S.; VLAEV, L. T. Non-isothermal Degradation Kinetics of Filled with Rice Husk Ash Polypropene Composites. *EXPRESS Polymer Letters* 2: 133-146 p. 2008.

VIOTTO, R. S.; MAIA, A. A. D.; YAMAJI, F. M.; DE MORAIS, L. C. Thermogravimetric investigation of spent shiitake substrate to solid biofuel. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, 96, n. 4, p. 845-854, 2018.

VLAEV, L. T.; GEORGIEVA, V. G.; GENIEVA, S. D. Products and kinetics of non-isothermal decomposition of vanadium(IV) oxide compounds. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 88, n. 3, p. 805-812, 2007// 2007.

VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A. *et al.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, 520, n. 1-2, p. 1-19, 6/10/ 2011.

XU, Y.; CHEN, B. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, 146, p. 485-493, 10// 2013.

Capítulo 5

Conclusões finais

Nessa sessão são apresentadas as conclusões finais e as considerações finais

1. Conclusões finais

Esse trabalho teve como objetivo a caracterização e a avaliação do potencial bioenergético de grãos defeituosos de café e sabugo de milho, além de produzir, caracterizar e avaliar os produtos das conversões térmicas obtidos a partir dessas biomassas por meio dos processos de pirólise em forno mufla convencional, forno micro-ondas e carbonização hidrotérmica em reator e em autoclave. As análises imediatas das biomassas secas indicaram baixos teores de umidade e cinzas e altos teores de voláteis, carbono fixo e extrativos, sendo a extração em água quente a mais indicada. As maiores granulometrias apresentaram maior estabilidade térmica, assim, maiores granulometrias são as mais indicadas, porém, havendo a necessidade de se trabalhar com partículas menores, a menor malha indicada é a de 60 mesh. Para economia de recursos, taxas de 25 e 30°C.min⁻¹ são sugeridas para análises termogravimétricas dessas biomassas. As análises cinéticas indicaram biomassas com estruturas altamente complexas, com múltiplas reações de decomposição e baixas energias de ativação. Os resultados da modelagem cinética do processo de combustão mostraram que a aplicação dos modelos matemáticos de Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose e Friedman em curvas termogravimétricas realizadas em atmosfera oxidativa não conferem dados confiáveis do processo. Os modelos não se mostraram ideais para a caracterização do processo global da combustão por meio da análise termogravimétrica das biomassas estudadas nesse trabalho.

Todas as técnicas de conversão térmica estudadas, de modo geral, cumpriram com o seu propósito, o de valorar as biomassas secas. A análise imediata indicou baixos teores de umidade e cinzas e altos teores de voláteis e carbono fixo, características desejáveis para produtos de finalidade energética. Indicam-se processamentos térmicos em forno mufla a partir da granulometria de 35 mesh a 350°C. Para o forno micro-ondas, a

granulometria de trabalho recomendada é de 60 mesh. Para as carbonizações hidrotérmicas a granulometria de 20 mesh é suficiente para a obtenção de produtos de qualidade energética. Considerando o aspecto prático de produção somado a melhor qualidade do produto a ser obtido, indica-se a carbonização hidrotérmica a 215°C, 3 horas, razão 1:30 de biomassa:água como técnica ideal de valorização dos grãos defeituosos de café e do sabugo de milho. Na ausência desse recurso, a temperatura de 400°C do forno mufla ou a produção em forno micro-ondas são as técnicas mais indicadas. Apesar de não ser recomendando o uso da carbonização térmica em autoclave, esta sendo a única opção, recomendam-se os parâmetros razão 1:20 de biomassa:água, 3 horas de reação. Os resultados das análises cinéticas dos produtos das conversões indicaram alta confiabilidade dos parâmetros calculados, entretanto, os valores positivos de entropia indicam que os modelos matemáticos convencionais não são ideais, que há restrições.

A partir dos resultados obtidos do conjunto de análises realizadas pode-se concluir que os grãos defeituosos de café e o sabugo de milho enquadram-se como potenciais biomassas energéticas, assim como os produtos de suas conversões térmicas.

2. Trabalhos futuros

Os resultados indicaram a carbonização hidrotérmica como técnica mais eficiente para a valorização dos grãos defeituosos de café e do sabugo, dessa forma, o próximo passo é o de aperfeiçoar o processo. Testes com outras razões biomassa:água são indicados, uma vez que a maior proporção utilizada foi a ideal. Indica-se também a realização de testes com menores tempos de residência, tendo em vista economia de recursos e praticidade.

Uma vez que foram definidos parâmetros ideais de trabalho, experimentos com outras biomassas tornam-se mais práticos e, dessa forma, é de interesse a realização desses testes com diferentes matérias-primas para a construção de um banco de dados.

Os modelos matemáticos utilizados não se mostraram adequados para a caracterização dos processos de combustão dessas biomassas, dessa forma, faz-se necessário um estudo mais aprofundado e a utilização de outros modelos que descrevam melhor o processo ou, a elaboração de um modelo novo e próprio.

Apesar de ter sido conseguido um bom ajuste cinético dos parâmetros da degradação dos produtos das conversões, a variação entrópica indicou a necessidade de mais estudos e testes que identifiquem variáveis de importância e que levem a construção de modelos mais adequados. Atrelado a isso, surgiu o interesse em trabalhar na elaboração de um modelo cinético próprio para produtos de conversões térmicas.

Outra perspectiva é trabalhar com o líquido remanescente das carbonizações hidrotérmicas. Nesse trabalho o líquido remanescente foi descartado após cada análise, entretanto, é um líquido rico em diferentes nutrientes e minerais, que se solubilizaram durante o procedimento. Portanto, há o interesse em sua caracterização para posterior uso como, por exemplo, na agricultura, para o isolamento de compostos de interesse ou precursor de um biocombustível líquido.