



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE ENERGIAS ALTERNATIVAS E RENOVÁVEIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS



DALILA MEDEIROS DE ARAÚJO

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA CO-COMBUSTÃO
DA BORRA DE CAFÉ E DO BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR**

JOÃO PESSOA - PB
2021

DALILA MEDEIROS DE ARAÚJO

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA CO-COMBUSTÃO
DA BORRA DE CAFÉ E DO BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração Energias Renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora
Prof. Dr. Silvia Layara Floriani Andersen

**JOÃO PESSOA - PB
2021**

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A663e Araújo, Dalila Medeiros de.

Estudo do comportamento da co-combustão da borra de café e do bagaço de cana-de-açúcar / Dalila Medeiros de Araújo. - João Pessoa, 2021.

106 f. : il.

Orientação: Silvia Layara Floriani Andersen.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CEAR.

1. Biomassa. 2. Conversão energética. 3. Análise termogravimétrica. 4. Poder calorífico. I. Andersen, Silvia Layara Floriani. II. Título.

UFPB/BC

CDU 604.4:662.6:579(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE ENERGIAS ALTERNATIVAS E RENOVÁVEIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS



ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

ATA nº 85 da Sessão de Defesa Dissertação do Mestrado Acadêmico do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, Universidade Federal da Paraíba.

Ao vigésimo quinto dia do mês de novembro de dois mil e vinte e um foi instalada a Banca de Defesa de Dissertação do Mestrado Acadêmico do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas em Home Office, as 14h30, via Google Meet (meet.google.com/igy-arup-ecx) a que se submeteu a defesa pública de DALILA MEDEIROS DE ARAÚJO, matrícula 20191011721, com o título “**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA CO-COMBUSTÃO DA BORRA DE CAFÉ E DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**”. A Comissão Examinadora esteve constituída pelos professores: SILVIA LAYARA FLORIANI ANDERSEN (UFPB), POLLYANA CAETANO RIBEIRO FERNANDES (UFPB) e RENNIO FELIX DE SENA (UFPB). Concluídos os trabalhos de apresentação e arguição, o(a) candidato(a) foi**APROVADA**..... pela Comissão Examinadora. E, para constar, foi lavrada a presente ata, assinada pelos membros da Comissão.

Observações: Todas as correções e sugestões da banca devem ser consideradas.

Membros da Banca Examinadora:

Prof. Dra. SILVIA LAYARA FLORIANI ANDERSEN
Orientador(a)

Prof. Dra. POLLYANA CAETANO
RIBEIRO FERNANDES - UFPB
Examinador(a) Interno(a)

Prof. Dr. RENNIO FELIX DE SENA - UFPB
Examinador(a) Externo(a)

PPGER/CEAR/UFPB - Campus I, Caixa Postal 5115, CEP: 58051-900, João Pessoa - PB, Brasil.

Obs.(1): O discente deverá encaminhar a coordenação do PPGER, no prazo máximo de 45 dias a contar da data da defesa, os exemplares definitivos da dissertação.

Obs.(2): O docente deverá encaminhar a coordenação do PPGER, no prazo máximo de 20 dias a contar da data da defesa, o relatório de orientação para avaliação do colegiado.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me dado saúde, força e persistência para execução deste trabalho.

Segundo a minha família, em especial aos meus pais e minhas irmãs pelo apoio e paciência.

A minha querida orientadora professora Dr^a Silvia Layara Floriani Andersen por toda orientação, dedicação, auxílio, confiança e apoio em meio a tantas dificuldades encontradas na realização deste estudo.

Ao técnico Jhonatas Wagner, do Laboratório de Materiais e Química Ambiental (LabMaQ/UFPB) por todo auxílio e apoio na realização das análises termogravimétricas (TG) e nas caracterizações físico-químicas das amostras.

Aos técnicos do Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL/UFRN) no Instituto de Química, pelo suporte nas análises de fluorescência de raios X (FRX).

As amigas Isabel Pimenta, Sahyonara Hussein e Priscila Gonzaga por todo apoio, carinho, paciência e aprendizado.

Ao meu namorado Thales Lacet por sua compreensão, carinho e paciência.

E a todos que, diretamente e indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Com o crescimento desenfreado pela demanda energética, a utilização baseada em combustíveis fósseis tornou-se uma problemática mundial. No entanto, a busca por fontes menos prejudiciais ao meio ambiente passou a se intensificar, e uma alternativa que tem sido adotada é a utilização de fontes renováveis, em especial a biomassa. O trabalho teve como objetivo realizar o desenvolvimento de estudos em bancos de dados internacionais sobre o processo de co-combustão de biomassas, além de estudar o processo de co-combustão da borra de café (BCF) e do bagaço de cana-de-açúcar (BCC), caracterizando as propriedades físico-químicas destes resíduos. Para realização do trabalho foi feito um estudo bibliométrico através de palavras-chave nos bancos de dados *Web of Science* - Coleção Principal e *Science Direct*, analisando os estudos que abordaram sobre a temática escolhida, como também análises da BCF e do BCC por meio das caracterizações físico-químicas das amostras (análise imediata, análise do poder calorífico superior e fluorescência de raios X) e análise termogravimétrica. Os resultados obtidos mostraram que através da revisão de literatura dos bancos de dados os estudos sobre a temática estão crescendo com o passar dos anos, principalmente de 2016 a 2020, como também foi notado que na grande maioria dos estudos o processo de co-combustão era feito entre biomassas com carvão e que com a co-combustão o valor da energia de ativação (E_a) era menor do que a combustão de cada resíduo. Já os resultados da análise imediata mostraram que os teores de material volátil encontrados tanto para as amostras (BCF e BCC) como os do carbono fixo apontaram que há uma grande quantidade de compostos que podem ser devolatilizados, além de que, os valores obtidos do PCS da BCF ($18,34 \text{ MJ.kg}^{-1}$) e do BCC ($18,05 \text{ MJ.kg}^{-1}$) são comparáveis aos dos combustíveis tradicionais de biomassa que já foram utilizadas para fins energéticos. Através das análises termogravimétricas notou-se que o início da decomposição térmica da BCF e do BCC ocorreu na faixa dos 150°C , como também, que na atmosfera oxidante teve uma estabilidade térmica das amostras em temperaturas inferiores. E com relação ao processo de co-combustão, observou-se que a maior perda de massa ocorre em torno de 150°C a 350°C em todas as misturas, e a mistura de 25% de BCF com 75% de BCC foi a mais reativa seja pela Temperatura de ignição (Tig) (175°C) e pela a maior taxa de perda de massa a uma menor temperatura ($25\%.\text{min}^{-1}$ a 402°C). Logo, por meio desse trabalho foi possível ter uma visão geral sobre as produções de artigos e que as biomassas BCF e BCC e as suas misturas, poderão ter uma boa aplicabilidade no seu aproveitamento para fins energéticos nos processos de combustão.

Palavras-Chave: Biomassa, Conversão Energética, Análise Termogravimétrica, Poder Calorífico.

ABSTRACT

With the unbridled growth of energy demand, the use based on fossil fuels has become a global problem. However, the search for sources that are less harmful to the environment began to intensify, and an alternative that has been adopted is the use of renewable sources, especially biomass. The work aimed to carry out the development of studies in international databases on the biomass co-combustion process, in addition to studying the co-combustion process of coffee grounds (BCF) and sugarcane bagasse (BCC), characterizing the physicochemical properties of these residues. To carry out the work, a bibliometric study was carried out using keywords in the Web of Science databases - Main Collection and Science Direct, analyzing the studies that addressed the chosen theme, as well as analyzes of the BCF and BCC through the characterizations physicochemical analysis of samples (immediate analysis, higher calorific value analysis and X-ray fluorescence) and thermogravimetric analysis. The results obtained showed that, through the literature review of the databases, studies on the subject are growing over the years, especially from 2016 to 2020, as it was also noted that in the vast majority of studies the co-combustion process was made between biomasses with coal and that with co-combustion the value of the activation energy (A_e) was lower than the combustion of each residue. The results of the immediate analysis showed that the levels of volatile material found both for the samples (BCF and BCC) and for the fixed carbon showed that there is a large amount of compounds that can be devolatilized, in addition to the values obtained from PCS BCF (18.34 MJ.kg^{-1}) and BCC (18.05 MJ.kg^{-1}) are comparable to traditional biomass fuels that have already been used for energy purposes. Through thermogravimetric analysis it was noted that the beginning of the thermal decomposition of BCF and BCC occurred in the range of 150°C , as well as that, in the oxidizing atmosphere, there was a thermal stability of the samples at lower temperatures. And regarding the co-combustion process, it was observed that the greatest mass loss occurs around 150°C to 350°C in all mixtures, and the mixture of 25% BCF with 75% BCC was the most reactive either by the Ignition temperature (T_{ig}) (175°C) and by the higher rate of mass loss at a lower temperature ($25\%.\text{min}^{-1}$ at 402°C). Therefore, through this work it was possible to have an overview of the production of articles and that BCF and BCC biomass and their mixtures may have a good applicability in their use for energy purposes in combustion processes.

Keywords: Biomass, Energy Conversion, Thermogravimetric Analysis, Calorific Power.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Matriz energética brasileira (2020).....	18
Figura 2: Oferta interna de eletricidade no Brasil (2020).....	18
Figura 3: Produção de energia primária no Brasil no período de 1970 a 2018.....	19
Figura 4: Estrutura básica das moléculas dos principais constituintes da biomassa vegetal: a) hemicelulose, b) celulose e c) lignina.....	21
Figura 5: Diagrama sobre conversão energética da biomassa	23
Figura 6: Representação gráfica da massa do material em relação ao tempo.....	32
Figura 7: Sobreposição das curvas da TG e DTG.....	43
Figura 8: Distribuição das publicações sobre o processo de co-combustão de biomassas e os parâmetros cinéticos, no mundo através dos bancos de dados <i>Web of Science</i> e <i>Science Direct</i>	55
Figura 9: Distribuição da quantidade de artigos por país conforme os bancos de dados <i>Web of Science</i> e <i>Science Direct</i>	55
Figura 10: Evolução das publicações ao longo dos anos 2010 a 2020.....	56
Figura 11: Relação dos periódicos onde foram publicados os artigos científicos escolhidos dos bancos de dados <i>Science Direct</i> e <i>Web of Science</i>	57
Figura 12: Curva (—) TG e (—) DTG de uma amostra da BCF a uma razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera inerte.....	78
Figura 13: Curva (—) TG e (—) DTG de uma amostra de BCC a uma razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera inerte.....	80
Figura 14: Curva de (—) TG e (—) DTG de uma amostra da BCF a uma razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera oxidante.....	81
Figura 15: Curva de (—) TG e (—) DTG de uma amostra de BCC a uma razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera oxidante.....	83
Figura 16: Curva de (—) TG e (—) DTG da co-combustão de 25 % de BCF com 75% de BCC a uma razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	85
Figura 17: Curva de (—) TG e (—) DTG da co-combustão de 50% de BCF com 50% de BCC a uma razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	86
Figura 18: Curva de (—) TG e (—) DTG da co-combustão de 75% de BCF com 25% de BCC a uma razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Gaseificadores de biomassa tradicionais.....	30
Tabela 2: Poder calorífico superior (PCS) da borra de café e de outras biomassas na literatura.....	39
Tabela 3: Distribuição dos resíduos estudados na literatura dos bancos de dados <i>Web of Science</i> e <i>Science Direct</i> , publicados nos anos de 2010 a 2020.....	58
Tabela 4: Resultados obtidos de alguns trabalhos selecionados.....	67
Tabela 5: Resultados da análise imediata da BCF e do BCC.....	73
Tabela 6: Teores de material volátil, carbono fixo e cinzas da BCF reportados na literatura.....	74
Tabela 7: Teores de material volátil, carbono fixo e cinzas do BCC encontrados na literatura.....	74
Tabela 8: Teores dos PCS da BCF, BCC e outras biomassas reportados na literatura, que utilizaram a análise imediata.....	75
Tabela 9: Composição química elementar dos compostos inorgânicos presentes nas cinzas da BCF e do BCC, em base seca.....	76

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A - Fator pré-exponencial

ASTM - American Society for Testing and Materials

BCC - Bagaço de cana-de-açúcar

BCF - Borra de café

b.s. - Base seca

CF - Carbono fixo

DAEM - Modelo de energia de ativação distribuída

DTG - Termogravimetria derivada

E_a - Energia de ativação

EPE - Empresa de Pesquisa Energética

E_α - Energia de ativação relacionada a cada valor de α

$f(\alpha)$ - Função da reação

FRX - Fluorescência de raios X

FTIR - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

FWO - Flynn Wall Ozawa

$g(\alpha)$ - Integral do modelo da reação

GEE - Gases de efeito estufa

KAS - Kissinger Akahira Sunose

LABMAQ - Laboratório de Materiais e Química Ambiental

m_0 - Massa da amostra antes do experimento

m_c - Massa de cinzas

m_r - Massa residual após o experimento

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MV - Material volátil

PCI - Poder calorífico inferior

PCS - Poder calorífico superior

R - Constante universal dos gases

RSU - Resíduos sólidos urbanos

T – Temperatura

t - Tempo

T_{cinzas} - Teor de cinzas

T_{ig} - Temperatura de ignição

TG - Análise termogravimétrica

T_{Mv} - Teor de materiais voláteis

U - Umidade

Z - Cinzas

α - Razão de conversão de massa

β - Razão de aquecimento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS.....	16
2.1	Objetivo geral.....	16
2.2	Objetivos específicos.....	16
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
3.1	Biomassa como fonte de energia	20
3.1.1	Resíduos sólidos.....	23
3.1.2	A borra de café como fonte energética	24
3.1.3	O bagaço de cana-de-açúcar como fonte energética	25
3.2	Processos de conversão termoquímica da biomassa	26
3.2.1	Pirólise.....	27
3.2.2	Gaseificação	28
3.2.3	Combustão	31
3.2.3.1	Co-combustão	34
3.3	Caracterização da biomassa como combustível	36
3.3.1	Análise imediata	36
3.3.2	Análise do poder calorífico	38
3.3.3	Análise de fluorescência de raios X (FRX)	40
3.3.4	Análise termogravimétrica (TG)	41
3.4	Parâmetros de combustão	44
3.5	Cinética da combustão.....	45
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	50
4.1	Bancos de dados bibliográficos - Revisão.....	50
4.2	Preparo da matéria-prima	50
4.3	Análise imediata	51
4.4	Análise do poder calorífico superior (PCS)	51
4.5	Análise de fluorescência de raios X (FRX)	52
4.6	Análises termogravimétricas.....	52
4.7	Estudo do comportamento da combustão e co-combustão	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54

5.1	Uma visão geral das publicações sobre o processo de co-combustão de biomassas e parâmetros cinéticos	54
5.1.1	Biomassas selecionadas.....	57
5.1.2	Metodologias aplicadas.....	61
5.1.3	Resultados obtidos.....	66
5.2	Caracterização da borra de café (BCF) e do bagaço de cana-de-açúcar (BCC)	73
5.2.1	Análise imediata da BCF e do BCC.....	73
5.2.2	Cálculo do poder calorífico superior (PCS) da BCF e do BCC	75
5.2.3	Composição elementar das cinzas através fluorescência de raios X (FRX) da BCF e do BCC.....	76
5.3	Análise termogravimétrica (TG) e termogravimetria diferencial (DTG) da BCF e do BCC em atmosfera inerte e atmosfera oxidante	77
5.4	Estudo do comportamento da co-combustão da BCF e do BCC	84
6	CONCLUSÕES	89
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, com o crescimento acelerado pela demanda de energia, ficou clara a impossibilidade de manutenção do padrão de vida baseada em combustíveis fósseis, devido principalmente ao esgotamento das reservas, poluição atmosférica e à instabilidade de preços. O aumento na busca por políticas públicas direcionadas à ampliação da oferta de energias renováveis e de eficiência energética seja na expansão, no investimento e na infraestrutura relacionada, se intensificaram (HERBERT; KRISHNAN, 2016).

Diante desse contexto, deu-se a busca por fontes menos prejudiciais ao meio ambiente e uma das opções foram as fontes de energias renováveis. As fontes de energias renováveis provocam um menor impacto ambiental quando comparadas a outras fontes energéticas, além de terem um ciclo relativamente curto de produção. Uma alternativa que tem se mostrado viável dentre essas fontes é a biomassa, pois apresenta grande potencial energético, seja ela em escala mundial como nacional. Visto que, a biomassa vem sendo utilizada desde o início da história da humanidade, onde era empregada principalmente para o aquecimento por meio da combustão (PHILIPPI; DOS REIS, 2016).

Relevantes exemplos de biomassas são os resíduos sólidos dentre eles a borra de café (BCF) e o bagaço de cana-de-açúcar (BCC), sendo que, ambos apresentam destaque, em virtude do Brasil ser o maior produtor de café e de cana-de-açúcar do mundo (BATISTA JÚNIOR, 2017).

Quando se deseja utilizar a biomassa como fonte energética, é necessário o conhecimento da matéria-prima (composição e propriedades físico-químicas). A biomassa lignocelulósica composta por três elementos essenciais: celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é formada por várias moléculas de glicose ligadas entre si. A hemicelulose é um polímero ramificado que contém monossacarídeos laterais menores. E a lignina funciona como uma “cola” para prender as fibras da celulose (AKHTAR; KREPL; IVANOVA, 2018).

Dentre os processos de conversão termoquímica da biomassa, tem-se a combustão, que consiste em uma reação rápida entre combustível e oxigênio. O oxigênio do ar reage com o carbono e hidrogênio do combustível produzindo dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O). A reação entre o combustível e o ar só ocorre se houver condições favoráveis e isso significa temperatura, pressão e relação ar/combustível adequadas (OLIVEIRA, 2015).

A combustão e a co-combustão têm recebido muita atenção nos últimos anos devido à sua flexibilidade, visto que, a técnica de co-combustão é outra opção promissora de curto prazo para destinação de resíduos e sua exploração como fonte de energia, além de melhorar a eficiência da combustão, ajuda a reduzir a emissão de CO₂ para atmosfera. Uma vez que, a biomassa pode ser queimada junto com materiais residuais, reduzindo assim o consumo de combustíveis fósseis para geração de energia (HU et al., 2015).

Este trabalho colabora para a agenda de pesquisa na área de materiais aplicados às energias renováveis, apresentando uma revisão bibliográfica referente ao processo de co-combustão de biomassas, as caracterizações das propriedades físico-químicas dos resíduos e a cinética do processo, depositados nos bancos de dados *Web of Science* - Coleção Principal (*Clarivate Analytics*) e *Science Direct* (*Elsevier*). Como também, verificando o processo de co-combustão e caracterizando as propriedades físico-químicas da BCF e do BCC, através de experimentos laboratoriais.

Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo verificar o desenvolvimento de estudos em bancos de dados internacionais sobre o processo de co-combustão de biomassas, além de, estudar o processo de co-combustão da BCF e BCC, caracterizando as propriedades físico-químicas destes resíduos, como também, mostrar que a utilização da BCF e do BCC como fonte energética, é uma opção para o desenvolvimento sustentável.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi realizar um levantamento bibliográfico referente ao processo de co-combustão de biomassas, as caracterizações das propriedades físico-químicas dos resíduos e a cinética do processo, depositados nos bancos de dados *Web of Science* - Coleção Principal (*Clarivate Analytics*) e *Science Direct* (*Elsevier*). Além de, analisar o comportamento da combustão e da co-combustão da borra de café (BCF) e do bagaço de cana-de-açúcar (BCC).

2.2 Objetivos específicos

Para atingir o objetivo geral, os objetivos específicos foram divididos em:

- Selecionar artigos dos bancos de dados *Web of Science* - Coleção Principal (*Clarivate Analytics*) e *Science Direct* (*Elsevier*), em relação ao processo de co-combustão de biomassas, as caracterizações das propriedades físico-químicas dos resíduos e avaliações cinéticas do processo;
- Caracterizar físico-quimicamente as biomassas BCF e BCC por meio de análise imediata, do poder calorífico, fluorescência de raios X (FRX) e análise termogravimétrica (TG);
- E analisar o processo de combustão e co-combustão da BCF e do BCC para a avaliação do desempenho dos resíduos para fins energéticos.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

O uso de energia sempre esteve presente nas relações e no desenvolvimento do ser humano. Os combustíveis fósseis como o petróleo, carvão e gás são fontes de energia esgotáveis, e ainda são combustíveis caros e prejudiciais ao meio ambiente. No entanto, quando o mundo viveu a crise do petróleo, devido ao aumento exagerado de seu preço, na década de 70 retornaram as buscas por fontes menos prejudiciais ao meio ambiente e capazes de suprir o aumento da demanda, sendo elas as fontes renováveis (LI et al., 2014; YANG et al., 2016; LIU et al., 2017).

As fontes renováveis de energia são aquelas que possuem um ciclo relativamente curto de produção como a luz solar, os ventos (eólica), a água (hídrica), as marés (maremotriz), o calor da terra (geotérmica) e a biomassa. Quando comparadas às outras fontes energéticas, provocam um menor impacto ambiental e reduzem o uso de produtos derivados do petróleo (KARKANIA; FANARA; ZABANIOTOU, 2012).

De acordo com o Balanço Energético Nacional (BEN) 2021, referente ao ano base 2020 a matriz energética brasileira é a que mais utiliza fontes renováveis quando comparada com o resto do mundo. As fontes renováveis totalizaram 48,3%, quase metade da nossa matriz energética, como pode ser observado na Figura 1. Sendo que houve um aumento da oferta da biomassa da cana e uma redução da oferta das fontes não renováveis, sobretudo, o petróleo e derivados em comparação ao ano anterior.

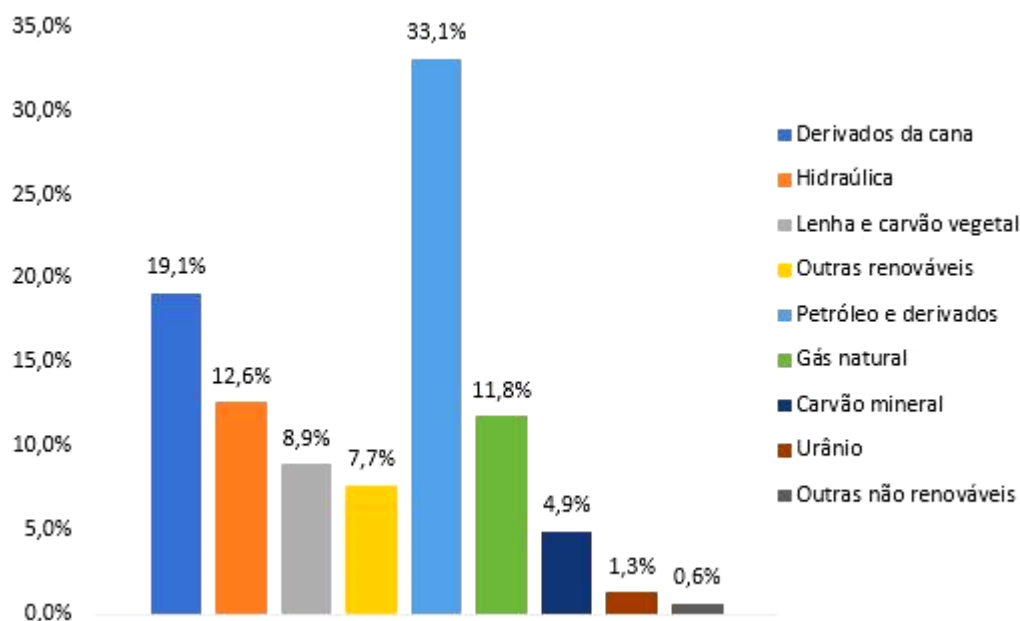


Figura 1. Matriz energética brasileira (2020).
Fonte: Elaboração própria a partir de EPE, 2021.

O Brasil dispõe de uma matriz elétrica de origem predominantemente renovável, com destaque para a fonte hídrica que corresponde a 65,2% da oferta interna. As fontes renováveis representam 84,8% da oferta interna de eletricidade brasileira (EPE, 2021). A Figura 2 apresenta a estrutura da Oferta Interna de Eletricidade (OIE) no Brasil em 2020.

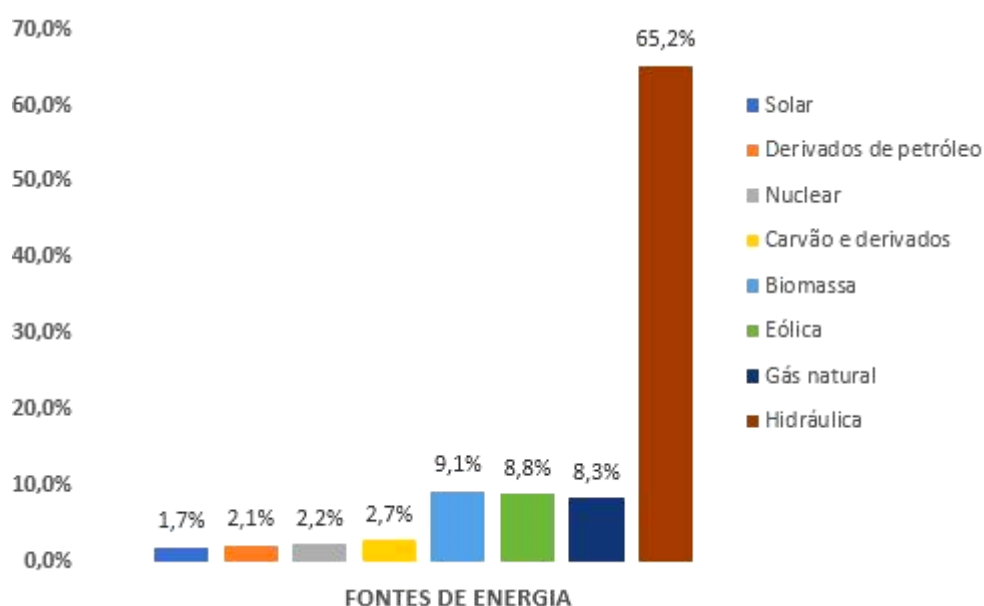


Figura 2. OIE no Brasil (2020).
Fonte: Elaboração própria a partir de EPE, 2021.

A Figura 3 ilustra a produção de energia primária no Brasil no período compreendido entre 1970 e 2018, mostrando o aumento no consumo do petróleo em relação às demais fontes energéticas. Percebe-se também um crescimento da biomassa com a utilização dos produtos provenientes da cana-de-açúcar (EPE, 2021).

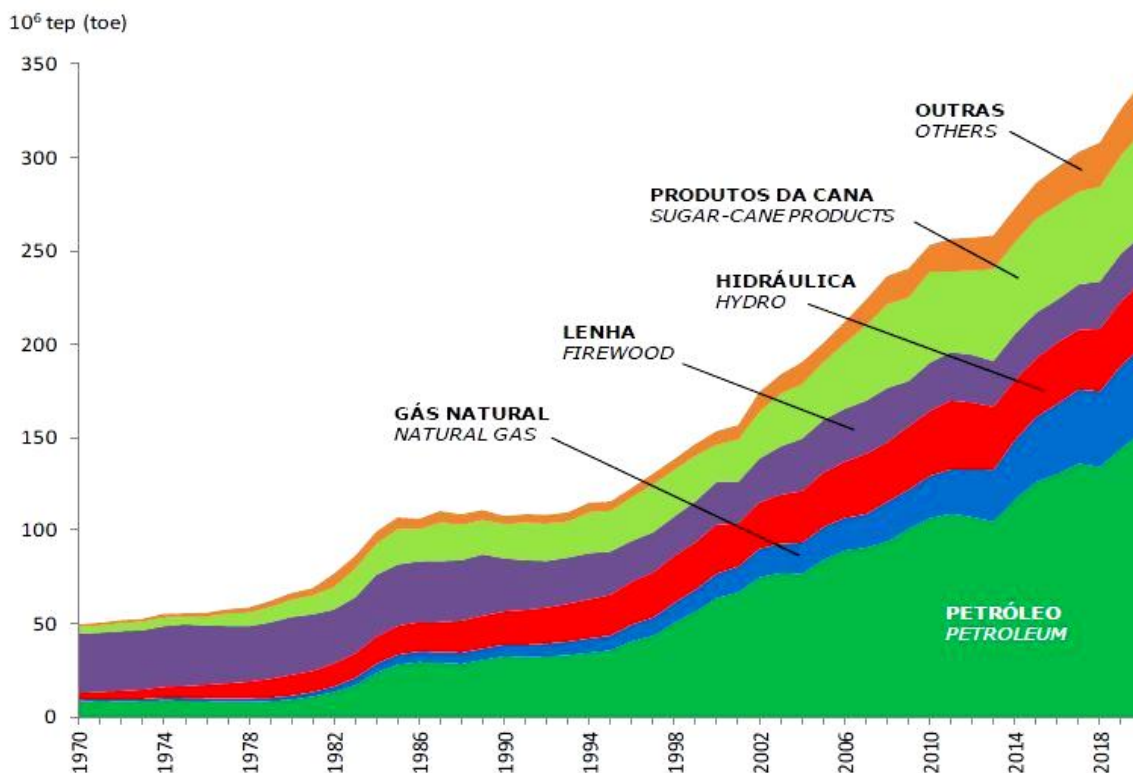


Figura 3. Produção de energia primária no Brasil no período de 1970 e 2018.
Fonte: EPE, 2021.

De acordo com o Relatório Síntese do Balanço Energético Nacional 2021, no Brasil, o consumo energético final dos produtos da cana em 2020 foi de 48.196 10^3tep . Deste total, 37,51% foi destinado ao uso industrial, 31,82% para transportes, 29,13% destinado ao setor energético, 1,52% para fins não energético e 0,02% para uso agropecuário (EPE, 2021).

Sendo assim, percebe-se que o uso da biomassa tem grande importância no quesito ambiental, pois proporciona um destino ecologicamente correto a estes resíduos que são produzidos em grandes quantidades e descartados na maioria das vezes de forma inadequada. E a geração de eletricidade por meio da mesma é uma fonte abundante e de baixo custo (SHEN et al., 2015).

3.1 Biomassa como fonte de energia

A biomassa destinada ao aproveitamento energético consiste em matéria orgânica de origem animal ou vegetal, que pode ser classificada em três categorias: florestais, agrícolas e rejeitos urbanos (EPE, 2021).

Dentre as classes de biomassa vegetal que tem potencial econômico para exploração industrial, destaca-se a biomassa lignocelulósica, uma fonte renovável, que faz um balanço mais rápido e favorável entre as emissões de CO₂. Composta por celulose e hemicelulose, que são polímeros polissacarídeos, e a lignina, uma macromolécula fenólica. Os três componentes são constituintes importantes da parede celular das plantas e suas quantidades mudam de acordo com a espécie vegetal (MARAFON et al., 2016).

Os principais componentes orgânicos estruturais dessa biomassa são celulose, hemicelulose e lignina, normalmente em proporções de 40, 25 e 20% respectivamente (MARTÍNEZ-MERINO et al., 2013). Na Figura 4, é apresentada a estrutura básica dos três principais componentes da biomassa vegetal.

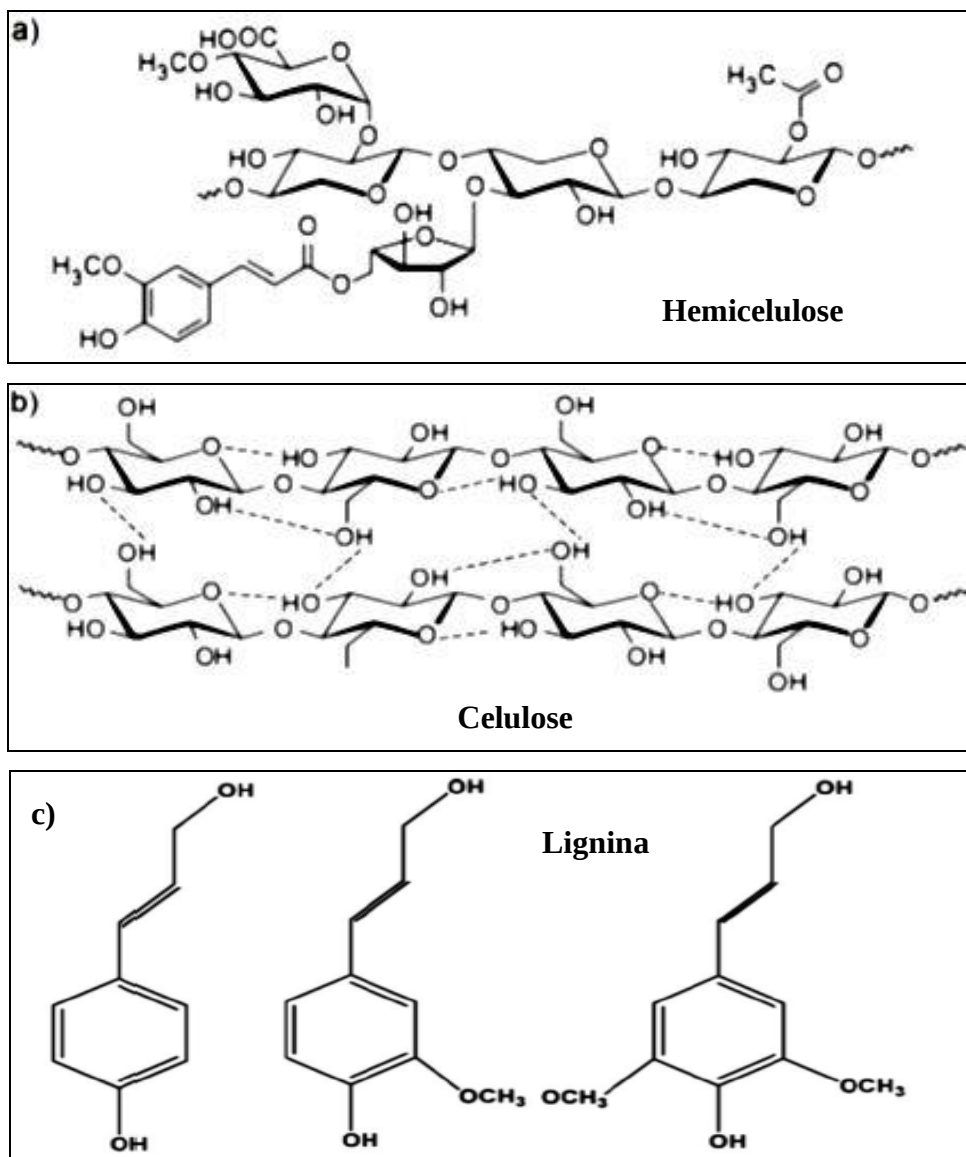


Figura 4. Estrutura básica das moléculas dos principais constituintes da biomassa vegetal: a) hemicelulose, b) celulose e c) lignina.

Fonte: Martínez-Merino et al., 2013.

A hemicelulose é um polissacarídeo que contém ramificações de monossacarídeos laterais com estruturas menores, como as pentoses (β -D-xilose, α -L-arabinose), hexoses (β -D-manose, β -D-glicose, α -D-galactose) e/ou ácidos urônicos (ácidos α -D-glicurônico, α -D-4-O-metilgalacturônico e α -D-galacturônico) (JUNG et al., 2015). Sua decomposição ocorre na faixa de temperatura entre 200 °C a 300 °C. Esse componente interage facilmente com a celulose, dando estabilidade e flexibilidade ao agregado (JUNG et al., 2015).

A celulose (fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$) é a substância polissacarídica mais importante na parede celular da planta, consiste em centenas de moléculas de glicose ligadas por ligação glicosídica β -1,4 entre si, resultando em um polímero de alto peso

molecular (SILVA, 2017). Cujas decomposição acontece aproximadamente na faixa de temperaturas de 250 °C a 400 °C. Além do mais, possui uma estrutura bem ordenada (cristalina) e uma estrutura ordenada aleatoriamente (amorfa) (CALIARI et al., 2017).

As moléculas de celulose apresentam uma ordenação randômica, com tendência de formar ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular (MARTÍNEZ-MERINO et al., 2013). No qual essas ligações resultam na maioria das vezes no aumento da densidade da estrutura química, formando as regiões cristalinas que apresentam uma elevada resistência a tensão, tornando-a insolúvel em água e a outros solvente, no entanto, há pequena porção que apresenta baixa densidade, e formam a região amorfa (JUNG et al., 2015).

E a lignina é um heteropolímero amorfo que consiste em três diferentes unidades de fenilpropanos: álcool *p*-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (KELLOCK et al., 2016). Sua decomposição ocorre na faixa de temperatura entre 250 °C a 600 °C. A composição e a organização dos constituintes da lignina variam de uma espécie para outra, dependendo da matriz de celulose-hemicelulose. Tal constituição proporciona rigidez estrutural e resistência microbiana a parede celular das plantas, funcionando como uma barreira física natural (SAINI et al., 2016).

A estrutura da biomassa tem uma grande influência na natureza e no rendimento do processo de transformação de si mesma em energia (EICHLER et al., 2016). Algumas características, como a análise da composição química imediata, a química elementar, a composição granulométrica, o poder calorífico e a quantidade de cinzas, são fundamentais para estabelecer o uso apropriado da biomassa (LORA; VENTURINI, 2012).

Através da biomassa é possível conseguir diversas formas de energia. Os seus principais usos para fins energéticos são para a produção de biocombustíveis líquidos, para biocombustíveis sólidos e para geração de energia elétrica (MARAFON et al., 2016). Na Figura 5, são apresentados os processos de conversão da biomassa para fins energéticos (SILVA, 2018).

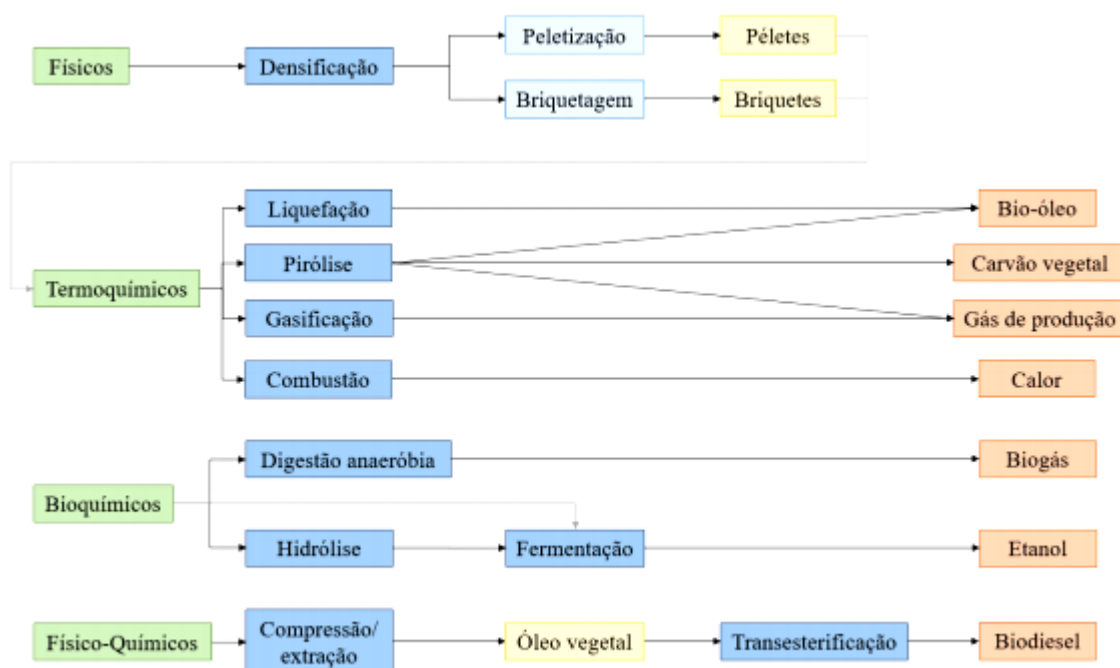


Figura 5. Diagrama sobre conversão energética da biomassa.
Fonte: Silva, 2018.

Através do diagrama acima, percebe-se que há inúmeros processos de conversão da biomassa para fins energéticos, através dos processos físicos, termoquímicos, bioquímicos e físico-químicos.

3.1.1 Resíduos sólidos

A crescente produção de resíduos sólidos no mundo tem ocasionado impactos ambientais, sociais, econômicos e de saúde pública, devido ao crescimento populacional, a geração desenfreada, o descarte e a disposição final inadequada (ISWA, 2017).

No que diz a respeito ao gerenciamento de resíduos sólidos no Brasil, tem-se a Lei nº 12.305 de 2 de agosto de 2010 que estabeleceu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), que visa uma destinação adequada para os resíduos e o desenvolvimento de medidas que possam criar tecnologias limpas por meio dos resíduos sólidos. Isto posto em seu Art. 3º, VII:

“Destinação final ambientalmente adequada: destinação de resíduos que inclui a reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação e o aproveitamento energético ou outras destinações admitidas pelos órgãos competentes do Sisnama, do SNVS e do Suasa, entre elas a disposição final, observando normas

operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos.” (BRASIL, 2010)

Os resíduos sólidos apresentam uma composição diversificada, armazenando energia na forma de ligações químicas entre moléculas de carbono, hidrogênio e oxigênio. Essas ligações liberam grande quantidade de energia quando quebradas, podendo ser utilizados na geração de energia (SIPRA; GAO; SARWAR, 2018).

No entanto, é necessário, que haja sistemas que possibilitem a destinação adequada para os resíduos, bem como a sua recuperação energética. Diante dessa problemática dos procedimentos de deposição em aterros e lixões existe, portanto, a demanda por tecnologias capazes de minimizar impactos ambientais através de técnicas mais eficientes, de modo a atender a exigências normativas ambientais, além da busca pelo desenvolvimento sustentável (MAKARICHI; JUTIDAMRONGPHN; TECHATO, 2018).

Dessa maneira, para o uso dos resíduos sólidos para fins energéticos e a busca pelo desenvolvimento sustentável, há dois tipos de processos para conversão da biomassa: o primeiro se refere aos processos biológicos que consistem na digestão anaeróbica e a fermentação; e o segundo são os processos termoquímicos que versam na combustão, pirólise, gaseificação e liquefação (SOMORIN; ADESOLA; KOLAWOLE, 2017).

3.1.2 A borra de café como fonte energética

O café é considerado dentre os produtos do agronegócio brasileiro como a segunda maior “*commodity*”¹ comercializada mundialmente, ficando atrás apenas do petróleo. De acordo com a Organização Internacional do Café (do inglês *International Coffee Organization*), mais de 9 milhões de toneladas de grãos de café são produzidos por ano no mundo (ICO, 2018). No qual, durante o processamento industrial de grãos de café para a produção de café solúvel, aproximadamente 80% do peso do mesmo é descartado como resíduo, conhecido como borra de café (CHOI et al., 2017).

O Brasil é o país que mais produz café. Em 2018, no país, foi estimada a produção de 51 milhões de sacas de café, com exportação de 33,5 milhões de sacas (ICO, 2018). A borra é um resíduo lignocelulósico rico em celulose e hemicelulose, além de ser rica em

¹ *Commodity* é qualquer bem em estado bruto, de origem agropecuária ou de extração mineral ou vegetal, produzido em larga escala mundial e com características físicas homogêneas, seja qual for a sua origem, destinado ao comércio externo.

nitrogênio (principalmente pela presença da cafeína), possui uma granulometria e pH favoráveis ao desenvolvimento de alguns processos de degradação térmica (LAMAS, 2019).

No entanto, para que a borra de café seja viável como combustível, por meio da combustão em caldeiras, deve-se analisar a umidade, pois é um fator importante na sua utilização para produção energética. A borra sai do processo de fabricação do café solúvel com conteúdo de umidade de aproximadamente 70% e 80% em massa, a redução deste conteúdo de umidade é uma etapa primordial e bastante engenhosa, pois tem influência sobre o poder calorífico e tantas outras características próprias do material.

Diante disso, atualmente muitos estudos identificaram a borra de café como uma biomassa promissora para fins energéticos, devido a sua composição lignocelulósica e o alto poder calorífico, no qual a mesma vem sendo utilizada para geração de energia nos últimos anos (FISCHER et al., 2015; MOUSTAFA et al., 2016; HOU et al., 2017). Além disso, a literatura aponta três tipos de produtos com aplicação na área de biocombustíveis através do uso dessa biomassa: bio-óleo, bio-etanol e *pellets* combustíveis.

3.1.3 O bagaço de cana-de-açúcar como fonte energética

O Brasil é o país que mais produz cana-de-açúcar, obtendo na safra de 2020/2021 uma produção na faixa de 654,5 milhões de toneladas, na qual foram destinadas à produção de etanol aproximadamente 29,7 bilhões de litros, e na produção de açúcar 41,2 milhões de toneladas (CONAB, 2021).

Devido ao grande potencial na produção de etanol e seus subprodutos, a cana-de-açúcar é considerada uma das alternativas para o setor de biocombustíveis, visto que, este combustível tem sido utilizado na geração de vapor, potência mecânica e elétrica para o consumo das usinas (DE MELLO, 2018). Até o final da década de 90, as usinas de cana-de-açúcar brasileiras produziam energia elétrica apenas para consumo próprio (DE MELLO, 2018).

Dessa maneira, é importante que as usinas invistam em eficiência energética, para maximizar o excedente de biomassa e sua conversão em energia. No entanto, a agroindústria sucroalcooleira brasileira funciona num cenário positivo e sustentável, diferentemente do que ocorre nos demais países (CONAB, 2020).

A cana-de-açúcar faz parte da família *Poaceae* e ao gênero *Saccharum*. Por meio do processo de moagem obtém-se um subproduto fibroso que é o bagaço de cana-de-açúcar. A moagem de cana produz aproximadamente 24% a 30% do seu peso em bagaço na base úmida (HUGOT, 1986). Atualmente, a principal utilização do bagaço de cana-de-açúcar é na geração de energia térmica e elétrica, através da sua combustão nas caldeiras das usinas (FERNANDES et al., 2017).

O bagaço de cana-de-açúcar é um resíduo lignocelulósico rico em polissacarídeos (açúcares complexos) como a hemicelulose e a celulose. Contudo, esses carboidratos são formados por monossacarídeos fermentáveis, xilose e glicose, no qual despertam o interesse no estudo dessa biomassa para a fabricação de etanol de segunda geração (etanol lignocelulósico). Esse resíduo é encontrado em grandes quantidades nas cidades brasileiras, o qual pode ser considerado um dos principais resíduos agrícolas brasileiro, uma vez que, houve uma expansão na produção de álcool no país (FERNANDES, 2018).

Muitos estudos foram feitos para se analisar o potencial do bagaço de cana-de-açúcar como fonte energética. Segundo Santos et al. (2016), o uso dos resíduos da biomassa vegetal, dentre eles o bagaço de cana-de-açúcar, é uma alternativa de exploração econômica, pois possuem alto conteúdo energético. De acordo com Assumpção (2015), o bagaço de cana-de-açúcar se destaca devido à grande produção por safra e por ser altamente energético. Além de que, o bioetanol, derivado do bagaço de cana-de-açúcar, é uma das alternativas promissoras aos combustíveis fósseis ao ser usado como combustível renovável, devido a sua queima ser menos poluente (FERNANDES, 2018).

3.2 Processos de conversão termoquímica da biomassa

A conversão termoquímica da biomassa é um tratamento adequado, pois são reações rápidas, uma vez que o processo de conversão térmica consiste na utilização de temperatura e/ou pressões elevadas para modificar a estrutura química da biomassa. Ademais, qualquer processo de conversão termoquímica abrange fenômenos físicos e químicos complexos, incluindo transferência de calor/massa e fatores químicos que incidem nos custos e benefícios na escolha do processo (PARK et al., 2012).

Os processos de conversão termoquímica incluem três subcategorias básicas: pirólise, gaseificação e combustão. A combustão baseia-se na conversão da biomassa, em contato com o ar ou oxigênio, em várias formas de energia útil, consistindo em um

processo de oxidação rápida. Nesse processo, normalmente se utiliza ar em excesso para garantir a combustão completa, e esse excesso de ar é um dos principais parâmetros para alta eficiência na combustão (OLIVEIRA, 2015). A pirólise é um processo de produção de gás, óleo (líquido pirolítico) e sólido (*char*) da biomassa usando baixa ou média temperatura relativa na ausência de ar ou vapor. Por sua vez, a gaseificação pode ser definida como a oxidação parcial da biomassa, controlando a quantidade de ar transformando hidrocarbonetos em monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio, ou seja, o gás de síntese (ZHANG et al., 2016).

Alguns pesquisadores utilizaram a pirólise da borra de café na produção de bio-óleo. Os maiores rendimentos de bio-óleo, aproximadamente 60%, foram obtidos na pirólise rápida com temperaturas que variavam entre 450 °C a 550 °C (KELKAR et al., 2015; LUZ et al., 2017).

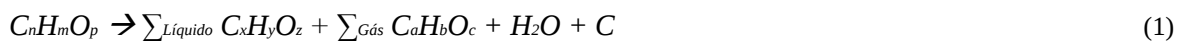
Segundo estudos feitos por Akhtar, Krepl e Ivanova (2018) o uso da biomassa está gradualmente se tornando mais complexa e a engenharia desempenhou um papel importante na definição de diferentes técnicas. Os autores fizeram uma revisão que forneceu uma visão geral da utilização de biomassa através da combustão, pirólise e gaseificação. Tendo como foco principal o uso eficiente da biomassa com a produção desejada e a minimização das desvantagens. De maneira geral, foi notado que a otimização foi observada na forma de combustão química de *looping* para evitar a emissão de gases de efeito estufa (GEE). O fator significativo são as condições de reação, que definem o rendimento final do produto e o desempenho do produto em diferentes aplicações. Além disso, o desenvolvimento de novos sistemas é desejado no cenário atual devido a limitada possibilidade de melhorias adicionais nos sistemas atuais.

Pode-se perceber que a utilização de resíduos sólidos para fins energéticos vêm sendo cada vez mais aplicada por meio de sua caracterização físico-química, sendo o processo de combustão um meio que busca a sustentabilidade ambiental (ALVES et al., 2019).

3.2.1 Pirólise

A pirólise pode ser definida como a decomposição térmica da estrutura molecular da biomassa em três produtos diferentes: sólido (*char*), líquido (bio-óleo) e gasoso (gás combustível), a uma temperatura relativamente baixa (300 °C a 650 °C) e sob a ausência de

oxigênio. Esse processo também reduz as emissões de CO₂, e é caracterizado por liberar gases leves, alcatrão e formar carvão sólido, como pode ser visto pela Equação 1 (BASU, 2013).



Esse processamento contém três subcategorias principais: (a) pirólise lenta, (b) pirólise intermediária e (c) pirólise rápida. Na pirólise lenta, o tempo de residência dos gases na zona de pirólise é alta, sendo da ordem de minutos, horas ou até mesmo dias. Na pirólise rápida, o tempo é na ordem de segundos ou milésimos de segundo a residência do gás. Este tipo de pirólise é utilizado sobretudo quando se deseja obter um alto rendimento de bio-óleo (BRIDGWATER, 2015; KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

Embora a pirólise seja um processo que utilize razão de aquecimento controlado, fatores como tipo de biomassa, composição química, tamanho da partícula, tempo de pirólise e temperatura empregada podem influenciar no processo, uma vez que, a temperatura, geralmente, é o fator mais relevante, pois implica com os produtos da pirólise. Observa-se que a temperatura em função do tempo (razão de aquecimento) for baixa, tem-se a pirólise lenta, e se tiver valores de razão de aquecimento elevados, tem-se a pirólise rápida (BRIDGWATER, 2015).

Arenales Rivera et al. (2016) estudaram a cinética da pirólise dos resíduos da indústria de papel usando o método isoconversional de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). Enquanto Özsın e Pütün (2017) fizeram uma avaliação da cinética da pirólise de resíduos de processamento de alimentos usando os métodos de Friedman, FWO, KAS e Starink. Da Silva et al. (2019) fizeram uma investigação sobre a cinética e os produtos da pirólise de resíduos de casca de Ponkan (*Citrus reticulata*) para determinar seu potencial de bioenergia, concluíram que os parâmetros cinéticos se ajustam ao modelo de reação, que descreveram satisfatoriamente a pirólise dos resíduos de casca de Ponkan.

3.2.2 Gaseificação

A gaseificação é um processo termoquímico intermediário entre a combustão e a pirólise, no qual libera menos calor do que a combustão, acontece a temperaturas elevadas

(800 °C a 1100 °C), em condições carentes de oxigênio (oxidação parcial) e objetiva produzir gases, conforme apresentado na Equação 2. O gás produto desse processo é o gás de síntese que é composto por H₂, CO, CH₄, CO₂, outros hidrocarbonetos e cinzas, que poderão ser usados em geradores de eletricidade ou em caldeiras para produzir energia (MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2016; BASU, 2013).

Ademais, a gaseificação da biomassa também remove o oxigênio do combustível e aumenta sua densidade energética. O oxigênio é removido da biomassa por reações de desidratação (Equação 3) ou descarboxilação (Equação 4).



Alguns trabalhos sobre o processo de gaseificação são encontrados na literatura, Borél (2018) relatou que altas temperaturas favorecem reações de gaseificação da biomassa. Tang et al. (2017) mostrou que o CO₂ atua como uma atmosfera inerte abaixo de 600 °C, enquanto muda para uma atmosfera de reação acima de 600 °C, o que leva a maior produção de gás de síntese, facilitando o processo de gaseificação. Por sua vez, De Sales et al. (2017), analisaram a gaseificação da biomassa (*eucalyptus* spp) através do reator de corrente de dois estágios usando diferentes agentes gaseificadores, tais como: ar, ar + vapor saturado e O₂ + vapor saturado. A influência dos diferentes agentes gaseificadores foi avaliada nas concentrações de CO, H₂ e CH₄, concluindo que o vapor saturado pode ser usado misturado com ar ou O₂ (sendo melhor com O₂) onde os requisitos de vapor superaquecido não demonstraram significância quanto em outros processos de gaseificação.

O processo de gaseificação envolve duas etapas. Na primeira, ocorre a pirólise do material, formando líquidos e gases a partir da fração volátil e carvão. E na segunda etapa ocorre a gaseificação, propriamente dita, dos hidrocarbonetos líquidos e do insumo a altas temperaturas e na presença de um agente oxidante (EPE, 2018).

A Tabela 1 apresenta alguns tipos de gaseificadores, assim como algumas de suas vantagens e desvantagens.

Tabela 1. Gaseificadores de biomassa tradicionais.

Tipo de Reator	Vantagens	Desvantagens
Leito Fixo <i>Updraft</i>	-Alta tolerância ao teor de cinzas; -São aceitáveis matérias-primas com alto teor de umidade; -Menos sensível ao tamanho da matéria-prima; -Baixa temperatura do gás de saída.	-Grande quantidade acumulada de alcatrão; -Limpeza de gás necessária para a operação do motor.
Leito Fixo <i>Downdraft</i>	-Baixa acumulação de alcatrão; -Relativamente pouca limpeza de gás é necessária.	-Apenas matérias-primas densas são aceitáveis; -Baixa eficiência energética; -Reator de gás produz a alta temperatura; -Alta acumulação de cinzas.
Leito Fluidizado Borbulhante	-Excelente transferência de calor; -Alto grau de mistura; -Fácil sistema de remoção de cinzas; -Menos sensível a variações de matéria-prima; -Altas taxas de reação, baixo tempo de permanência; -Baixa necessidade de investimento para expansão.	-Operação complexa devido à inclusão de agente fluidificante; -Alto teor de alcatrão e pó produzido; -Formação de eutéticos a temperatura elevada.
Leito Fluidizado Circulante	-As mesmas do Leito Fluidizado Borbulhante; -Reciclagem de partículas.	-As mesmas do Leito Fluidizado Borbulhante; -Requer uma alta velocidade dos agentes gaseificadores; -Operação mais difícil do que reatores de Leito Fixo.
Leito Arrastado	-Alto grau de flexibilidade da matéria-prima; -Curto tempo de permanência; -Temperatura de reação uniforme através do reator; -Baixo grau de alcatrão no gás produzido; -Cinzas facilmente removidas como escória.	-Necessária alta quantidade de agente oxidante; -Alto nível de calor no gás produzido; -Alto custo de capital devido a parâmetros de reação.
Plasma	-Pode tratar todos os resíduos perigosos e não perigosos; -Cinzas facilmente removidas como escória; -Meios seguros para destruir resíduos perigosos; -Pouco e ou nenhum teor de cinzas presente no gás resultante.	-Grande investimento econômico inicial e custos operacionais; -A economia ainda permanece incerta; -Manutenção frequente necessária; -Pouca ou negativa produção de energia líquida.

Fonte: Elaboração própria a partir de Watson et al., 2018; Akhtar, Krepl e Ivanova, 2018.

Os reatores de leito fixo e de leito fluidizado, são os mais comuns. O gás resultante é uma mistura de monóxido de carbono, hidrogênio e metano, cujas proporções variam de acordo com as condições do processo, principalmente se trata de ar ou oxigênio utilizado no processo de oxidação (WATSON et al., 2018).

No entanto, alguns fatores como o tipo de biomassa, tamanho da partícula, temperatura de pico, razão de aquecimento, tempo de residência, afetam no processo de gaseificação. Ademais, a atmosfera dentro da câmara de reação afeta também nas propriedades resultantes do gás de síntese (AKHTAR; KREPL; IVANOVA, 2018).

3.2.3 Combustão

A combustão completa é uma equação química exotérmica entre o oxigênio e os hidrocarbonetos da biomassa, onde a mesma é convertida em dois principais compostos (água e dióxido de carbono), além desses compostos, outros são formados a partir da combustão incompleta da biomassa, como mostra a Equação 5. Para que aconteça a oxidação completa são necessários: temperatura alta suficiente (700 °C a 1400 °C) para ignição e continuação da queima do combustível, mistura adequada ar/combustível e tempo de residência suficiente para a ocorrência das reações, caso não ocorra esses requisitos, propicia a combustão incompleta, que forma gases poluentes com presença de fuligem (OLIVEIRA, 2015).



A combustão representa a mais antiga forma de conversão da biomassa em energia e o principal processo de conversão das fontes de biomassa sólida para extração da energia contida na mesma (MENDONÇA JÚNIOR, 2018). Esse processo constitui um fenômeno difícil, uma vez que envolve a junção das transferências de calor e massa, além de várias reações químicas.

A combustão da biomassa inicia-se quando acontece a ignição do combustível. A fase posterior será secagem, processo que envolve a evaporação da água contida na biomassa. Conforme a biomassa perde umidade, a sua temperatura aumenta, seguindo-se a fase da pirólise, onde são liberados os voláteis do combustível. Logo, a secagem e a pirólise provocam uma perda de massa do material, como é possível examinar na Figura 6.

Em seguida, começa a combustão do resíduo sólido, restando no final do processo a parte inorgânica e as cinzas (BORGES, 2020).

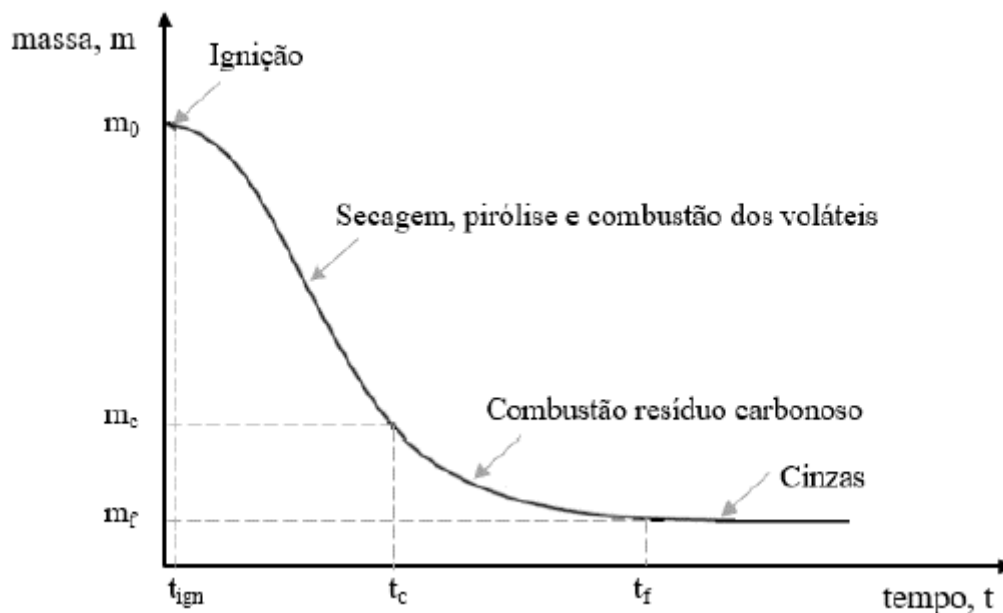


Figura 6. Representação gráfica da massa do material em relação ao tempo.

Fonte: Borges, 2020.

Panepinto et al. (2019) identificam a existência de dois cenários diferentes para conversão da biomassa em energia: combustão direta e digestão anaeróbica. A combustão direta foi avaliada usando o método do balanço de massa e energia, a fim de obter indicações sobre a produção de energia, as emissões e consequentemente os equipamentos necessários para a depuração dos gases de combustão. Os resultados mostram que ambos os processos apresentam algumas vantagens: do ponto de vista energético, o processo mais adequado é a combustão direta (receita energética igual a 1,16 MWh/t em vez dos 0,48 MWh/t obtidos para a digestão anaeróbica), enquanto do ponto de vista das emissões de GEE (em particular as emissões de CO_2), os resultados são bastante semelhantes (emissão é igual a 1,18 kg CO_2 /kg para a combustão direta e 1,06 kg CO_2 /kg para a digestão anaeróbica).

Na pesquisa feita por Guo et al. (2020), houve um comparativo da combustão de *pellets* de biomassa (BP) com carvão betuminoso (BC) e linhita (XL) usando TG. Os resultados mostram que o processo de combustão de BP e BC pode ser dividido na liberação e combustão de compostos voláteis, oxidação do carvão ativado e combustão do carvão ativado. Embora existam dois estágios para a mistura de XL e BP, que são a

combustão de compostos voláteis e a queima de carvão da BP e XL. Com o aumento da relação BP, a taxa máxima de combustão e o índice de combustão aumentam, enquanto a temperatura de combustão diminui, indicando que o desempenho da combustão do carvão pode ser melhorado. Além disso, interações entre BP e XL são mais significativas que os da BP e BC. As energias mínimas de ativação das biomassas misturadas são obtidas com uma razão BP de 30% para BC e 10% para XL.

Por sua vez, Ma et al. (2018) analisaram a dependência do comportamento da combustão de quatro tipos de biomassas (capim elefante, serragem, espiga de milho e casca de noz) sobre a composição lignocelulósica. Todas as amostras foram aquecidas a partir de temperatura ambiente até 800 °C sobre várias razões de aquecimento de 10, 20 e 30 °C/min. O efeito dos componentes da hemicelulose, celulose e lignina, nos processos de pirólise e combustão de capim elefante, foram explorados por comparação com os dos outros três tipos de biomassa. Notou-se que o teor de hemicelulose e celulose das amostras pode melhorar o desempenho da devolatilização durante a combustão de biomassa. Além disso, o índice de combustão sugerido indicou que o desempenho de combustão de capim elefante ou casca de noz é limitado pelo seu alto teor de cinzas.

Observa-se que a combustão é largamente utilizada em diversas aplicações, desde a geração de calor até a produção de eletricidade. Para fins energéticos, a combustão ocorre essencialmente em fogões (cocção de alimentos), fornos (metalurgia, por exemplo) e caldeiras (geração de vapor, por exemplo) (ABUELNUOR et al., 2014).

Segundo Basu (2013) a combustão ocorre por meio de reações exotérmicas, ao fim da reação tem-se a liberação do calor. Esse processo pode ser dividido em três etapas:

- I. Aquecimento (<100 °C): quando os sistemas de combustão são alimentados, os combustíveis sólidos estão geralmente a temperatura ambiente. Antes que as reações iniciem, o combustível sólido necessita ser aquecido.
- II. Secagem (entre 100 °C a 150 °C): Acima dos 100 °C inicia-se a vaporização da água existente no combustível. Esta liberta-se do combustível, na forma de vapor de água.
- III. Decomposição pirolítica (entre 150 °C a 230 °C): Neste processo, os componentes de cadeia longa dos combustíveis sólidos são quebrados em compostos de cadeia curta. Os produtos que surgem são gases e compostos líquidos de alcatrão, tais como o monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos gasosos (C_nH_{2n+2}).

As centrais de combustão são compostas por uma caldeira e um motor a vapor. A caldeira queima a biomassa e uma parcela do calor fornecido é empregado na transformação da água em vapor. E as turbinas a vapor, apresentam pás móveis que estão fixas no eixo de um gerador, que quando o vapor é aplicado contra as pás, faz com que o eixo gire (RENDEIRO, 2011).

Os ciclos térmicos de potência são empregados para transformar energia térmica em trabalho, quando utiliza água, estes ciclos são denominados como ciclos a vapor ou Ciclo Rankine. Quanto maior for a pressão e a temperatura do vapor, mais eficiente é o ciclo, em função da elevação da diferença de entalpia do vapor entre a entrada e a saída da turbina ou máquina a vapor. Os principais dispositivos que compõem um ciclo a vapor são: caldeira, turbina ou máquina a vapor, condensador, pré-aquecedores de água e/ou ar, e bombas (EPE, 2018).

Embora muito prático e às vezes conveniente, a combustão é uma tecnologia comercialmente disponível e é a base de geração elétrica no mundo. No entanto, na teoria pode-se queimar qualquer tipo de biomassa. Na prática, só é viável a queima de biomassa com umidade inferior a 50%, ou que, ao menos a biomassa seja submetida a um processo de pré-tratamento que tenha a etapa de secagem como obrigatória, tendo em vista a redução da umidade (OLIVEIRA, 2015).

3.2.3.1 Co-combustão

O aproveitamento da biomassa para fins energéticos apresenta algumas desvantagens, tais como alto teor de umidade, baixo poder calorífico e a disponibilidade sazonal. E uma forma de solucionar as problemáticas na aplicação da biomassa para fins energéticos, é utilizar a técnica de co-combustão, que consiste em uma técnica onde a biomassa é queimada junto com materiais residuais ou combustíveis fósseis, normalmente o carvão (MAIOLI, 2016).

Nos anos 80 nos Estados Unidos e na Europa aumentou o interesse na utilização do processo de co-combustão para obtenção de energia, e essa prática propôs a substituição de parte do carvão mineral utilizado por biomassa (AL-SHEMMERI et al., 2015).

De acordo com Vassilev et al. (2015) mencionam nos seus estudos, há alguns aspectos importantes que devem ser bem considerados para o uso da biomassa em processos de co-combustão, sendo eles: aprimorar os conhecimentos básicos sobre a

composição e propriedades destes resíduos; e empregar esses conhecimentos para o uso apropriado e sustentável da biomassa.

A co-combustão é um dos processos que contribui na redução do uso de combustíveis fósseis. Tendo como uma das principais vantagens o baixo custo e a redução das emissões de CO₂, óxidos de nitrogênio (NO_x) e óxidos de enxofre (SO_x) e pela combustão e diminuição das emissões de CH₄, NH₃ e H₂S (TABET; GÖKALP, 2015).

No entanto, mesmo que em menores proporções, durante a co-combustão, os GEE ainda são lançados na atmosfera (MORÓN; RYBAK, 2015). Porém, para um máximo de 20% em massa de biomassa, é que ocorre os melhores resultados, aplicando a co-combustão do carvão com a biomassa. Estima-se que até 2035 poderá ter uma redução de 45 a 450 milhões de toneladas as emissões de CO₂, se for utilizado 10% de biomassa na co-combustão com o carvão (SAHU; CHAKRABORTY; SARKAR, 2014).

Segundo Vassilev et al. (2013), aproximadamente 95% da bioenergia gerada no mundo é decorrente da combustão direta da biomassa e da co-combustão de biomassa e combustíveis fósseis.

É reportado na literatura alguns estudos que utilizaram diferentes configurações de processos para investigar a influência da presença de biomassa na co-combustão com o carvão (MORÓN; RYBAK, 2015). Como também foi relacionado à queima do carvão puro com a presença da biomassa e foi notado que com a mistura de ambos houve uma redução nas emissões de CO₂, NO_x, SO_x e outros GEE (ZHOU et al., 2016).

Zhou et al. (2015) fizeram um estudo sobre as características da co-combustão de biomassa e do carvão mineral empregando a TG. As biomassas utilizadas foram caule de soja e serragem, na qual elas foram secas, trituradas e adicionadas ao carvão nas proporções 10, 20, 30 e 50%. Cerca de 20 mg das misturas foram espalhadas uniformemente em um cadinho e aquecidas até a temperatura de 1000 °C. Contudo, os autores viram que para as biomassas empregadas os melhores resultados foram obtidos na proporção de 20% a 30% de biomassa na mistura.

De acordo com Bhuiyan; Blicblau; Naser (2017) que investigaram o impacto da co-combustão de biomassa com o carvão e o efeito da combustão em diferentes condições sobre o funcionamento de uma caldeira. Os autores perceberam que a co-combustão é um determinante para mitigar a futura crise energética e reduzir a poluição. Ademais, eles também relataram que a investigação experimental não é suficiente para dar informações detalhadas de diferentes processos e reações dentro do forno. Logo, para solucionar essas

limitações, foi implementado uma modelagem numérica de combustão e *slagging combustion*.

Contudo, a utilização de misturas de carvão e biomassa surge como uma opção para minimizar as emissões de CO₂ resultantes dos combustíveis fósseis utilizando os sistemas convencionais de geração de energia (ANDRIĆ et al., 2015). Além disto, o processo de co-combustão do carvão com a biomassa apresentou como vantagem o aumento da participação de fontes renováveis na produção energética (SAHU; CHAKRABORTY; SARKAR, 2014).

3.3 Caracterização da biomassa como combustível

As análises físicas/químicas e a determinação da composição constituem papel importante na caracterização da biomassa, para produção de energia, uma vez que a composição e a estrutura da biomassa têm forte influência na natureza e no rendimento do processo de transformação energética. As análises envolvidas nestas caracterizações indicam o desempenho e a aplicação dos materiais estudados, os prováveis tratamentos necessários à otimização de processos, quais biomassas possuem maiores quantidades de energia, quais reagentes são melhores para a obtenção do produto desejado, composição dos gases gerados, e entre outros (VAZ JUNIOR, 2015). As análises que serão tratadas são:

- Análise imediata;
- Análise do poder calorífico;
- Fluorescência de raios X (FRX);
- Análise termogravimétrica (TG).

3.3.1 Análise imediata

A análise imediata avalia os teores de umidade, de matérias voláteis, carbono fixo e cinzas presentes em uma amostra de biomassa (RENDEIRO et al., 2008).

A presença de umidade indica a fração de água presente na biomassa. A sua determinação, pode ser feita pela diferença de pesos de uma amostra antes e após ser feita à secagem. Com a secagem da biomassa, a perda de água livre no material é liberada facilmente, uma vez que, altos teores de umidade adiam a ignição e são prejudiciais a

combustão (GARCÍA et al., 2014). Uma das normas a ser aplicada para determinar o teor de umidade é a ASTM E871-82² (ASTM, 2013).

Os materiais voláteis apresentam um papel significativo no processo de ignição e nas etapas iniciais da combustão da biomassa, pois se deterioram mais facilmente e ajudam a manter a chama da combustão (BASU, 2013). O material volátil influencia na decomposição térmica, pois seus valores elevados resultam em reduzidas temperaturas de ignição do combustível, logo, em uma alta reatividade. Para determinação do material volátil, o seu aquecimento deve cumprir um padrão de temperatura, razão de aquecimento e ambiente controlado, haja vista sua dependência volátil a essas variáveis (GARCÍA et al., 2014). Logo após a remoção dos voláteis, resta o carbono fixo e as cinzas. O teor de voláteis é então determinado pela Equação 6, sendo necessariamente, expresso em base seca. Uma das normas utilizadas é a ASTM E872-82³ (ASTM, 2019).

$$T_{Mv} = (m_0 - m_r / m_0) * 100 \quad (\%) \quad (6)$$

Sendo,

T_{Mv} - Teor de materiais voláteis;

m_0 - Massa da amostra antes do experimento, em g;

m_r - Massa residual após o experimento, em g.

O teor de cinzas é formado por meio da combustão dos resíduos orgânicos e oxidação dos inorgânicos em um forno mufla (BORGES, 2015). Quanto menor esse percentual menor o risco de incrustações nos equipamentos, caso a biomassa seja futuramente utilizada para fins energéticos, ou seja, altos teores de cinzas podem ocasionar perda de energia durante a queima, reduzir o poder calorífico do combustível e influenciar na transferência de calor do sistema (BORGES, 2015). A Equação 7 mostra como é calculado o teor de cinzas da biomassa, sendo necessariamente expresso em base seca. Será realizada de acordo com a norma ASTM E1755 - 01⁴ (ASTM, 2001).

² ASTM E871-82 *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana de Ensaio e Materiais), um órgão estadunidense de normalização, sendo ASTM E871-82 um método de teste padrão para análise de umidade de combustíveis de particulados de madeira.

³ Método de teste padrão para matérias voláteis na análise de combustíveis de particulados de madeira.

⁴ Método de teste padrão para cinzas em biomassa.

$$T_{cinzas} = (m_0 / m_c) * 100 \quad (\%) \quad (7)$$

Onde,

T_{cinzas} - Teor de cinzas;

m_0 - Massa da amostra antes do experimento, em g;

m_c - Massa de cinzas, em g.

O teor de carbono fixo representa a quantidade de carbono sólido após a liberação dos compostos voláteis excluindo-se a umidade e a cinza ao final do processo de combustão (CAI et al., 2017). O carbono fixo caracteriza o percentual de carbono que ficou preso num dado material após a liberação dos materiais voláteis. Geralmente biomassas que apresentam elevado teor de carbono fixo possuem também alto poder calorífico (BASU, 2013). O teor de carbono fixo da biomassa é calculado pela Equação 8, em base seca:

$$T_{CF} = 100 - (T_{Mv} + T_{cinzas}) \quad (\%) \quad (8)$$

3.3.2 Análise do poder calorífico

Por definição, o poder calorífico de um combustível refere-se a quantidade de energia liberada na forma de calor, durante a combustão completa para uma dada massa de combustível. Visto que, o poder calorífico depende da composição da biomassa e do grau de umidade da mesma (LIMA, 2016).

O poder calorífico é a propriedade físico-química mais importante no processo decisório de seleção de um combustível para uso em processos termoquímicos, uma vez que, determina o valor energético da amostra (DAL-BÓ, 2016).

Há duas maneiras de expressar o poder calorífico: poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI), dependendo do estado da água (líquido ou vapor) formada na reação ao final do processo.

O PCS representa o valor máximo de energia contida no combustível que pode ser aproveitado através do processo de combustão, sob a condição que a água gerada durante o processo se encontre no estado líquido, estando incluso neste valor o calor latente de

vaporização da água contida no combustível. Por sua vez, o PCI corresponde o valor de energia caso tenha ocorrido a evaporação da água, desconsiderando o calor latente de vaporização da água (SILVA, 2017).

Na Tabela 2 são expostos os valores de PCS de alguns combustíveis de biomassa encontrados na literatura.

Tabela 2. Poder calorífico superior (PCS) da borra de café e de outras biomassas na literatura.

Biomassa	PCS (kJ.kg ⁻¹)	Autor
Borra de café	20,34	Batista Júnior (2017)
Bagaço de malte	19,56	Bórel (2018)
Briquetes do tipo tojo	18,46	Borges (2020)
Pellets de madeira	18,21	García et al. (2015)
Madeira de Pinus	17,40	Spadim (2020)
Bagaço de cana-de-açúcar	17,09	Silva (2016)
Casca de algodão	16,60	Spadim (2020)
Carvão vegetal (Eucalipto)	16,12	Silva (2016)
Cascas de árvores	13,81	Durán et al. (2017)
Jurema Preta (<i>Mimosa tenuiflora</i>)	11,54	Santos (2019)
Cavaco de resíduos madeiros reprocessados	11,00	Santos (2020)
Lama da indústria de papel	9,39	Cai et al. (2016)

Fonte: Elaboração própria, 2021.

O PCS pode ser obtido por meio de um calorímetro (bomba calorimétrica), utilizando a metodologia ASTM D5865/D5865M-19 (ASTM, 2019) ou a partir de equações empíricas desenvolvidas mediante da modelagem computacional. Na literatura há uma série de correlações que avaliam o PCS de diversos combustíveis, dentre eles a biomassa, usando como variáveis os dados da análise imediata, análise elementar e composição química (SILVA, 2017). Já o PCI só pode ser definido se souber o PCS do combustível e a relação entre as quantidades de átomos de hidrogênio-carbono presentes no combustível (RENDEIRO et. al., 2008).

O PCS também pode ser calculado utilizando equações muitas vezes empíricas, entre elas pode ser calculado através da análise imediata, como pode ser observado na Equação 9 (GARCÍA et al., 2014).

$$PCS (kJ.kg^{-1}) = 1,73.10^4 - 117,51.(Z) + 165,551.(CF) - 232,69.(U) \quad (9)$$

Sendo,

Z, CF e U - Porcentagens em peso, em base seca, de cinzas, carbono fixo e umidade.

O PCS também pode ser calculado por meio da análise imediata, no qual a equação é função do teor de carbono fixo (CF), do teor do material volátil (MV) e do teor de cinzas (Z) conforme Equação 10 (NHUCHHEN e SALAM, 2012).

$$PCS (MJ.Kg^{-1}) = 19,2880 - 0,2135 (MV/CF) + 0,0234 (CF/Z) - 1,9584 (Z/MV) \quad (10)$$

Channiwala e Parikh (2002) apresentaram uma correlação para se obter o PCS, como pode ser demonstrada na Equação 11. Essa equação apresenta um erro absoluto de 1,45%, sendo aplicável para diversos combustíveis, e utiliza a porcentagem de massa dos compostos elementares, além da necessidade do conhecimento da composição de cinzas do combustível. Esta correlação é aplicável na faixa de porcentagem de massa de $0,00\% < C < 92,25\%$, $0,43\% < H < 25,15\%$, $0,00\% < O < 50,00\%$, $0,00\% < N < 5,60\%$, $0,00\% < S < 94,08\%$ e $0,00\% < \text{Cinzas} < 71,40\%$.

$$PCS (MJ.kg^{-1}) = 0,3491.(\%C) + 1,1783.(\%H) + 0,1005.(\%S) - 0,1034.(\%O) - 0,0151.(\%N) - 0,0211.(\text{Cinzas}) \quad (11)$$

Onde,

C, H, S, O e N - Carbono, hidrogênio, enxofre, oxigênio e nitrogênio, respectivamente.

No entanto, deve-se considerar que a temperatura final de carbonização possui uma relação com o poder calorífico (SILVA, 2019). Uma vez que, quanto maior a temperatura final, maiores os teores de carbono fixo e menor o teor de materiais voláteis, consequentemente um aumento no PCS. Entretanto, o teor de umidade é responsável por diminuir o poder calorífico presente nos combustíveis (SILVA, 2019).

3.3.3 Análise de fluorescência de raios X (FRX)

A fluorescência de raios X (FRX) é um método analítico muito aplicado para determinação qualitativa e quantitativa da composição elementar de uma amostra, os elementos são excitados por uma fonte primária de radiação, emitindo comprimentos de

onda para cada elemento, sendo essa a determinação qualitativa, ao passo que a determinação quantitativa é dada pela intensidade do teor da emissão. Uma característica dessa técnica é que ela não altera a estrutura dos componentes da amostra e a amostra pode estar presente tanto na sua forma sólida, em pó ou líquida (HASCHKE, 2014).

A FRX possibilita identificar os componentes inorgânicos da amostra (teores de Si, Al, Fe, Ca, P, Mg, K, Na), informação relevante, visto que, à baixas concentrações eles podem catalisar ou inibir a degradação da matéria orgânica (DEGROOT e SHAFIZADEH, 1983 *apud* CONSUEGRA, 2013).

De acordo com Dutra e Gomes (1984) existem várias vantagens dessa técnica, sendo elas: a ampla capacidade de detecção, a grande versatilidade analítica, a rapidez na execução das análises e o comportamento previsível dos elementos.

E através dessa técnica é capaz de identificar além dos compostos formadores de cinzas, se há também a presença de elementos corrosivos que possam deteriorar os equipamentos nos processos de conversão térmica, tornando assim o processo mais eficiente (FILHO, 1999).

3.3.4 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG, do inglês *Thermal Gravimetric Analysis*), é a técnica mais usual para se estudar as reações de decomposição térmica de uma amostra sólida, pois serve para medir a qualidade da biomassa para geração de energia. A termogravimetria, baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, decorrente de uma transformação física e química em função do tempo ou da temperatura (MIRANDA, 2017).

A TG pode apresentar a influência de diferentes materiais sobre a cinética da reação. A termogravimetria derivada (DTG) ou derivada primeira, utiliza-se da ferramenta matemática de derivação das curvas de TG para mostrar a variação da massa em relação ao tempo (dm/dt) em função da temperatura, em outras palavras é a derivada primeira da TG (COELHO, 2019).

A medição por termogravimetria por ocorrer de duas formas: (a) pela medição da massa da amostra em função da temperatura a uma programação de variação de temperatura com o tempo; e (b) pela medição da massa da amostra em função do tempo a uma temperatura constante. Suas mensurações são usadas para indicar a estabilidade

térmica e/ou oxidativa dos materiais, assim como apresentar a perda ou ganho de massa devido à perda de componentes, à combustão e os resíduos finais (como cinzas) (KHAN et al., 2016; JAIN; MEHRA; RANADE, 2016).

Para realizar-se a TG, utiliza-se como equipamento a termobalança, tendo como seus principais constituintes uma balança registradora, forno de aquecimento, suporte para amostra acoplado a sensor de temperatura, sistema registrador, programador de temperatura e controle atmosférico do forno (DENARI; CARVALHEIRO, 2012). As principais vantagens do TG são: dados precisos em tempo real com base na massa medida diretamente da amostra, a alta reprodutibilidade e a temperatura. Nota-se, que a TG não opera nas mesmas condições de um reator real, mas proporciona um entendimento dos processos que ocorrem durante a conversão da biomassa (MULLER et al., 2015; FERMOSO, MASEK, 2017).

A técnica TG já foi aplicada anteriormente em alguns estudos sobre a caracterização das fibras de sisal e seus constituintes (MARTIN et al., 2010; METHACANON et al., 2010) e o bagaço de agave (PEREZ-PIMIENTA, 2015). Lopez-Gonzalez et al. (2013) investigaram as características da combustão dos principais componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) e três biomassas lignocelulósicas (madeira de abeto, madeira de eucalipto e casca de pinheiro) por TG acoplada com espectrometria de massa. Os resultados mostraram que a lignina foi o primeiro componente a se decompor a 146 °C, a hemicelulose e a celulose começaram a se decompor a 187 °C e 266 °C, respectivamente. E já em outros estudos, essa técnica é amplamente utilizada na análise característica de perda de peso da biomassa como combustível (GARCIA-MARAVAR et al., 2015; MAIA e DE MORAIS, 2016).

O comportamento térmico de biomassas vem sendo estudado por muitos pesquisadores, no qual verificam a perda de massa através de suas curvas de decomposição, sendo referenciado pelo menos três principais eventos característicos de biomassas lignocelulósicas que estão relacionados à decomposição da hemicelulose, celulose e lignina (CANETTIERI et al., 2018; CAI et al., 2018; OSMAN et al., 2017; ÁLVAREZ et al., 2016; MORTARI; ÁVILA; CRNKOVIC, P. M, 2013).

Na TG, a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura na qual é registrada simultaneamente os parâmetros de perda de massa (CABEZA et al., 2015). Os resultados obtidos por meio do experimento de uma TG, são normalmente apresentados na forma de curva de massa (eixo-Y), ou porcentagem de massa, em função

da temperatura (eixo-X), ou do tempo. Neste resultado é visto inúmeras inflexões que demonstram a decomposição do material analisado. A acentuação dessas inflexões está sujeita a natureza do material (estrutura e interação química dos componentes estruturais). No entanto, as vezes essa decomposição não é observada com tanta nitidez, e assim, ocorre a sobreposição das decomposições (CARRIER et al., 2011). Desta maneira, sendo necessária a utilização da DTG, como pode ser vista na Figura 7.

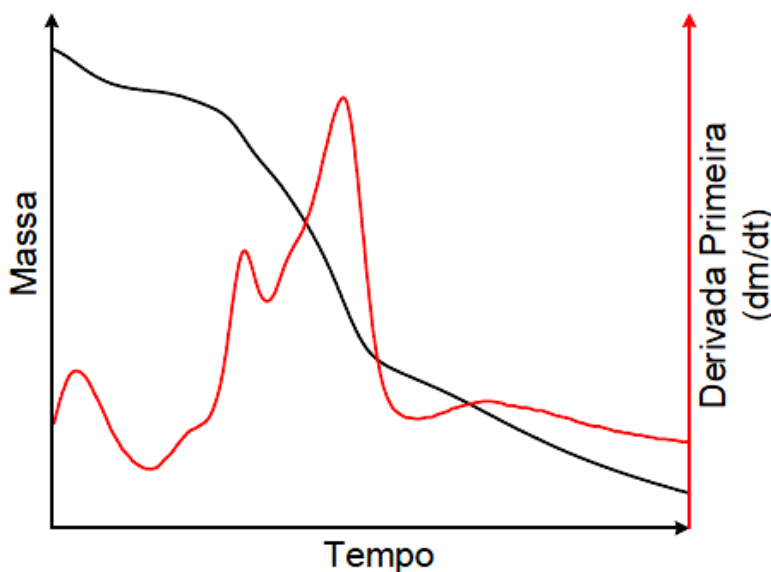


Figura 7. Sobreposição das curvas da TG e DTG.
Fonte: Silva, 2017.

Pode ser observado na Figura 7 que a DTG mostra a taxa de alteração de massa do material em função do tempo com a presença de elevações nas temperaturas. Sendo representada graficamente na forma de picos, que contribui na identificação de evento que foram sobrepostos durante o estudo térmico, ou seja, ajuda a explicar o mecanismo de decomposição do material, pois exhibe os picos relacionados a cada etapa de variação de massa, proporcionando uma melhor precisão no intervalo de temperatura e evidenciando a temperatura em que a velocidade de decomposição é máxima (SILVA, 2017).

No entanto, alguns fatores podem influenciar nos resultados das curvas de DTG e, consequentemente, na cinética do processo, dentre eles: às diferenças entre a temperatura da amostra e a temperatura medida no forno, e o tamanho e quantidade de amostra (RUEDA-ORDÓÑEZ et al., 2015).

3.4 Parâmetros de combustão

O desempenho da combustão pode ser avaliado mediante da análise dos parâmetros: temperatura de ignição, temperatura de combustão ou queima, e temperatura de pico (LOPES, 2016).

A temperatura de ignição é a menor temperatura necessária para que um combustível entre em ignição natural, em um ambiente sem a necessidade de uma fonte de ignição externa (ÁVILA et al., 2017).

Na literatura, há alguns métodos para determinar a temperatura de ignição de combustíveis usando a TG, entre eles: método da intersecção (LI et al., 2011; LU; CHEN, 2015) e método do desvio (LU; CHEN, 2015). Lu e Chen (2015) analisaram a temperatura de ignição do bambu e bagaço de cana-de-açúcar de partículas medindo diâmetros menores que 420 μm , sobre cinco razões de aquecimento 5, 10, 20, 30, e 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Os autores consideraram os dois métodos para determinar a temperatura de ignição: intersecção e desvio, para a razão de aquecimento de 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

A temperatura de combustão ou queima trata-se sobre a temperatura na qual o combustível é consumido (LU; CHEN, 2015). Através da curva de DTG que se obtém essa temperatura e refere-se à temperatura na qual a taxa de perda de massa retorna a zero ou, onde a variação da taxa de perda de massa é inferior a 1% por minuto (NORTON, 1993; IDRIS et al., 2012; EL-SAYED; MOSTAFA, 2014).

E a temperatura de pico, por sua vez, corresponde à temperatura na qual a taxa de perda de massa é máxima. Essa é obtida através da DTG e pode ser definida para diferentes faixas de decomposição da biomassa. A temperatura de pico e sua taxa máxima de perda de massa equivalem a combustibilidade e a reatividade da biomassa (VAROL et al., 2010; IDRIS et al., 2012).

Idris et al. (2012) avaliaram as temperaturas de pico para diferentes partes do óleo de palma, sendo elas a casca da amêndoa de palma, parte externa do fruto (mesocarpo) e o cacho de fruto fresco, mediante a TG em meio oxidante, sobre razões de aquecimento de 10, 20, 40 e 60 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e partículas com diâmetros menores que 212 μm . Nas curvas DTG foram identificados três picos, sendo um referente à pirólise oxidativa e outro à combustão. Para a casca da amêndoa de palma. Foi notado um pico a mais, o primeiro e o segundo pico correspondem à pirólise oxidativa da hemicelulose e celulose, e o terceiro pico corresponde à combustão do material carbonoso. Ademais, observou-se que as

temperaturas de pico apresentaram diferenças significativas entre as biomassas avaliadas, expondo que estas são características da composição da biomassa.

Contudo, uma elevada temperatura de ignição mostra que o combustível é termicamente estável dificultando a sua ignição, e uma alta temperatura de combustão representa dificuldades na queima, no qual leva a um maior tempo de residência e consequentemente a maiores temperaturas para a completar conversão (ÁVILA, 2018).

3.5 Cinética da combustão

O processo cinético tem como propósito a obtenção de informações sobre as reações químicas, no qual através delas é provável identificar o comportamento das reações. Para determinação dos parâmetros cinéticos em que se avalia a decomposição, ou oxidação, de um material sólido, é necessária a utilização de modelos matemáticos, por meio de análises computacionais (VYAZOVKIN, 2015).

Segundo Guo et al. (2020) o processo de combustão é um processo complexo e os parâmetros cinéticos podem ser obtidos por meio da Equação de Arrhenius (Equação 12), que é considerada a melhor equação que caracteriza uma reação de decomposição térmica em atmosfera inerte.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E_a/RT} f(\alpha) \quad (12)$$

Sendo,

α - Razão de conversão de massa;

t - Tempo;

A - Fator pré-exponencial;

E_a - Energia de ativação;

R - Constante universal dos gases;

T - Temperatura absoluto;

$f(\alpha)$ - Função da reação.

No entanto, quando a temperatura muda linearmente com o tempo, logo há uma alteração do termo da taxa de transformação em função do tempo da Equação 12, para taxa

de transformação em função da temperatura. Como pode ser visto na Equação 13 (VYAZOVKIN et al., 2011).

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dT}{dt} \frac{d\alpha}{dT} = \beta \frac{d\alpha}{dT} \quad (13)$$

Onde,

β - razão de aquecimento.

Logo, pode-se utilizar a Equação 13 para aquisição de uma nova expressão, que será apresentada na Equação 14.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-E_a/RT} f(\alpha) \quad (14)$$

De acordo com Alvarenga (2013), a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A), são os parâmetros mais importantes dos modelos cinéticos, a energia de ativação representa o começo de energia que deve ser ultrapassada para que as moléculas sejam capazes de reagir e gerar produtos. E o fator pré-exponencial fornece uma medida de frequência com que ocorrem todas as colisões moleculares independentemente do nível de energia.

De acordo com Ribeiro (2017) a E_a é um parâmetro cinético que pode ser utilizado para presumir o comportamento térmico de um material e corresponde a energia mínima necessária para que uma reação se inicie, sendo assim, quanto menor o valor de energia de ativação, menor é o consumo de energia para começar a reação e melhor é o processo. E o fator pré-exponencial (A), é o número de colisões por unidade de tempo para formação dos produtos, ocorrendo com uma orientação adequada para que aconteça a reação, pode ser avaliado com a ajuda do efeito de compensação.

A cinética de reação térmica pode ser estudada sob condições isotérmicas ou não-isotérmicas. Nas condições isotérmicas as amostras devem ser sujeitas a pelo menos quatro temperaturas constantes, ou seja, baseia-se no princípio de que a velocidade da reação de conversão é em função da temperatura (ZANARDINI, 2019). Em condições não-

isotérmicas, o aquecimento deve ter uma ou mais razões de aquecimento constantes (NETO, 2010).

Dentre os modelos cinéticos, os modelos isoconversionais ou modelo livre (*free model*) são os mais utilizados, pois estes têm capacidade de prever parâmetros para reações com mecanismos bastante complexos e em grandes faixas de temperatura (MOINE et al., 2016). Ademais, utilizam-se dados de curvas termogravimétricas para estimar os parâmetros cinéticos (JAIN; MEHRA; RANADE, 2016).

Os modelos isoconversionais, partem da solução da Equação 14, podendo ser encontrados na forma derivada (Equações 12 e 14) ou na forma integral, conforme pode ser vista na Equação 15.

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E_\alpha/RT} dT \quad (15)$$

Sendo,

$g(\alpha)$ - Integral do modelo da reação.

Para determinar a energia de ativação em função do grau de conversão (α) combustíveis, obtendo-se E_α , em atmosferas de combustão diferentes métodos isoconversionais podem ser utilizados, dentro os quais tem-se os métodos de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Friedman e Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (BURATTI et al., 2015; LOPES; TANNOUN; RUEDA-ORDÓÑEZ, 2016; ENGIN; ATAKÜL, 2018).

Um dos métodos cinéticos muito empregado para biomassa refere-se ao método isoconversional integral conhecido por KAS, o qual é baseado na aproximação do método de Coats-Redfern (LIM et al., 2016; GALINA et al., 2018), conforme apresentado na Equação 16.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right) = \ln\left[\frac{RA}{E_\alpha g(\alpha)}\right] - \left(\frac{E_\alpha}{R}\right) \frac{1}{T_\alpha} \quad (16)$$

Onde,

E_α - Energia de ativação relacionada a cada valor de α (KJ/mol);

β - Razão de aquecimento (K/min);

T - Temperatura (K) relacionada a cada valor de α ;

$g(\alpha)$ – Forma integral de $f(\alpha)$;

A e E_α – Parâmetros de Arrhenius;

R – Constante universal dos gases (KJ/mol. K).

Através deste método, a energia de ativação é obtida para cada valor de grau de conversão com base na inclinação da reta dada por $\ln(\beta/T_\alpha^2)$ em função de $1/T_\alpha$. Utiliza-se o Método dos Mínimos Quadrados (Regressão Linear) na determinação dos coeficientes lineares para todos os valores de α calculados.

O método de FWO é o método isoconversional integral mais utilizado, uma vez que, assume que a reação é independente das razões de aquecimento utilizada nos experimentos (DHYANI; BHASKAR, 2018). Nesse método é utilizada a aproximação numérica para a integral de Arrhenius como a proposta por Doyle (DOYLE, 1962). Como pode ser apresentado na Equação 17:

$$\log(\beta) = \log \left[\frac{AE_\alpha}{Rg(\alpha)} \right] - 2,315 - 0,4567 \left[\frac{E_\alpha}{RT} \right] \quad (17)$$

O método isoconversional diferencial de Friedman é um dos métodos mais simples e utilizado, visto que, está livre de qualquer suposição de integral de temperatura (DHYANI; BHASKAR, 2018). Para se obter a equação do modelo de Friedman, é necessário a linearização e aplicação do logaritmo natural na Equação 14, tendo como resultado a Equação 18. Os valores de energia de ativação são constantemente obtidos a partir da inclinação da reta formada por meio do método.

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} = \ln A_\alpha + \ln[f(\alpha)] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (18)$$

Entretanto, os modelos derivados estão sujeitos a erros resultantes das diferenças na medida da temperatura ou da razão de aquecimento, principalmente quando são feitas análises para poucas razões de aquecimento (JANKOVIC, 2013). E os modelos integrais, ainda são susceptíveis a erros numéricos, pois para a obtenção dos dados da taxa de reação é necessária a realização de derivada numérica, além de que esse tipo de método é apenas

aplicável a experimentos que utilizam razões de aquecimento constantes (HUIDOBRO et al., 2016).

Sendo assim, nota-se que há vários métodos para determinar os parâmetros cinéticos, no entanto, cada modelo está sujeito a diferente forma de erro, no qual o uso do método na forma derivada ou integral deve levar em consideração a qualidade da análise experimental e das características dos dados obtidos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Bancos de dados bibliográficos - Revisão

A pesquisa foi realizada utilizando o banco de dados *Web of Science* - Coleção Principal (*Clarivate Analytics*) e *Science Direct* (*Elsevier*). Primeiramente empregaram-se as palavras-chave: “*co-combustion*”, “*biomass*”, “*combustion kinetics*” e “*energy*”.

Dessa forma, no banco de dados *Science Direct* (*Elsevier*) captou-se 177 resultados. Ao filtrar apenas por artigos e artigos de revisão publicados, restaram 136 artigos. Em seguida, filtrou-se os publicados a partir de 2010 a 2020, visto que, queríamos analisar durante 10 anos, no qual obteve-se 104 artigos e, desse número, 10 foram selecionados, pois foram aqueles que se relacionavam com a temática sobre o comportamento do processo de co-combustão de biomassas e parâmetros cinéticos.

No banco de dados *Web of Science* - Coleção Principal (*Clarivate Analytics*) alcançou 131 resultados. Ao filtrar apenas por artigos e artigos de revisão publicados, sobraram 126 artigos. Em seguida, filtrou-se os publicados a partir de 2010 a 2020, no qual, coletou-se 108 artigos e desse número 24 foram escolhidos, em razão deles se correlacionarem com a temática escolhida para a pesquisa.

No entanto, após analisar os artigos selecionados que totalizaram 34 artigos, notou-se que haviam 6 artigos em ambos os bancos de dados *Science Direct* (*Elsevier*) e *Web of Science* - Coleção Principal (*Clarivate Analytics*). Sendo assim, o total de artigos selecionados, juntando os dois bancos de dados escolhidos, excluindo os artigos em comum, resultaram no total de 28 artigos dentro da temática pretendida. E, a partir deles, foram feitas as análises com relação ao desenvolvimento desses estudos sobre as biomassas selecionadas para o processo de co-combustão, as caracterizações físico-químicas e a cinética do processo.

4.2 Preparo da matéria-prima

Neste trabalho foram selecionados resíduos sólidos (biomassas), sendo estas a borra de café (BCF) e o bagaço de cana-de-açúcar (BCC), todavia a BCF foi proveniente do processamento industrial de grãos de café para a produção de café solúvel de uma fábrica

localizada no município de João Pessoa do Estado da Paraíba. O BCC foi resultante do processamento da cana-de-açúcar nas moendas de um engenho de cachaça situado no município de Cruz do Espírito Santo do Estado da Paraíba. Primeiramente foi feita a análise de umidade através da utilização de uma balança de umidade e em seguida as amostras foram secas em estufa com circulação de ar, durante 3 horas e em temperatura de 105 °C. A borra de café foi triturada em um triturador industrial e peneirada em uma peneira com abertura de 100 mesh, ou seja, partículas menores que 0,149 mm, a fim de homogeneizar a granulometria.

4.3 Análise imediata

A análise imediata foi realizada no Laboratório de Materiais e Química Ambiental (LabMaQ) localizado no Centro de Energias Alternativas e Renováveis (CEAR) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

As análises foram de acordo com as metodologias descritas pelas normas ASTM E872-82(2019) e ASTM E1755-01 (2001) para se determinar os teores de materiais voláteis e cinzas, respectivamente.

O teor de umidade foi determinado por meio da utilização de uma balança de umidade AND (Moisture Analyzer, MF-50). Todas as análises foram feitas em triplicatas.

E o teor de carbono fixo da biomassa foi calculado utilizando a Equação 8, em base seca.

$$T_{CF} = 100 - (T_{Mv} + T_{cinzas}) \quad (\%) \quad (8)$$

Onde,

T_{CF} – Teor em massa de carbono fixo;

T_{Mv} - Teor em massa de material volátil;

T_{cinzas} - Teor em massa de cinzas.

4.4 Análise do poder calorífico superior (PCS)

O cálculo do PCS foi determinado teoricamente a partir da análise imediata, por meio da correlação proposta por Nhuchhen & Salam (2012) (Equação 10), na qual a

equação é função do teor de carbono fixo (CF), do teor do material volátil (MV) e do teor de cinzas (Z).

$$PCS (MJ.Kg^{-1}) = 19,2880 - 0,2135 (MV/CF) + 0,0234 (CF/Z) - 1,9584 (Z/MV) \quad (10)$$

4.5 Análise de fluorescência de raios X (FRX)

Os compostos inorgânicos contidos na biomassa foram caracterizados e quantificados através da técnica de fluorescência de raios X (FRX) das cinzas da BCF. O aparelho utilizado foi o Bruker S2 Ranger utilizando a radiação Pd or Ag *anode max*; *power* 50 W, *max*; *voltage* 50 kV, *max*; *current* 2 mA; XFlash® *Silicon Drift Detector*, localizado no Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

4.6 Análises termogravimétricas

Para verificar o comportamento da BCF e do BCC quando submetidos ao aumento de temperatura, foram realizadas análises termogravimétricas (TG) e termogravimetria diferencial (DTG). Estas análises foram realizadas no LabMaQ, utilizando o equipamento SDT 650, TA. Para estas análises, se utilizou atmosfera inerte (N₂, pureza de 99,99%) com programa de temperatura a partir da temperatura ambiente até 900 °C, a uma razão de aquecimento de 10 °C/min e vazão de 100 mL/min. A massa da amostra foi de aproximadamente 10 mg em cadinho de alumina. E a granulometria foi inferior a 100 mesh (< 0,149 mm).

4.7 Estudo do comportamento da combustão e co-combustão

Para o estudo de combustão e co-combustão utilizou-se a TG e DTG, foi realizado no LabMaQ utilizando o equipamento SDT 650, TA. As amostras do BCC e da BCF foram secas na balança de umidade e em seguida foi preparadas as proporções mássicas de: 100% de BCF, 100% de BCC, e suas misturas de 25% de BCF com 75% de BCC, 50% de BCF com 50% de BCC e por fim 75% de BCF com 25% de BCC. Nesse estudo foi utilizada atmosfera oxidante (ar sintético, 99,99%) a partir da temperatura ambiente até 1200 °C, com razão de aquecimento de 10 °C/min e vazão de 100 mL/min. A massa de amostra foi

de aproximadamente 10 mg em cadinho de alumina. E foram feitas em duplicatas para cada ensaio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão apresentados os resultados alcançados a partir dos bancos de dados *Web of Science* - Coleção Principal (*Clarivate Analytics*) e *Science Direct* (*Elsevier*), através das palavras-chave “*co-combustion*”, “*biomass*”, “*combustion kinetics*” e “*energy*”, dos artigos que foram selecionados. Além de mostrar a evolução do número de artigos publicados entre o período de 2010 a 2020, como também quais foram as biomassas utilizadas, as metodologias aplicadas e os resultados obtidos.

Em adição, observou-se quais foram os valores alcançados pelo estudo do processo de combustão e co-combustão da BCF e do BCC e as caracterizações das propriedades físico-químicas dos resíduos.

5.1 Uma visão geral das publicações sobre o processo de co-combustão de biomassas e parâmetros cinéticos

A revisão de literatura dos bancos de dados *Web of Science* e *Science Direct*, referente ao processo de co-combustão de biomassas e os parâmetros cinéticos apresentou uma amostragem final de 28 publicações, no período de 2010 a 2020.

A Figura 8 mostra a distribuição dos países que abordaram sobre o tema. As publicações sobre o processo de co-combustão de biomassas e os parâmetros cinéticos se distribuíram pelos seguintes países: África do Sul, China, Coreia do Sul, França, Índia, Malásia, Marrocos, Polônia, Turquia e Uruguai.

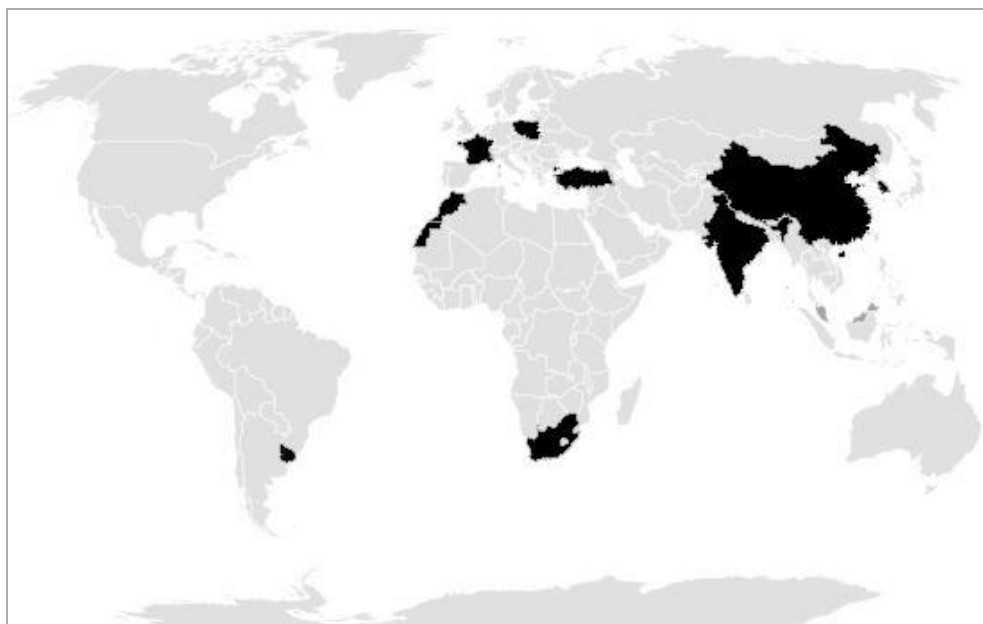


Figura 8. Distribuição das publicações sobre o processo de co-combustão de biomassas e dos parâmetros cinéticos no mundo através dos bancos de dados *Web of Science* e *Science Direct*.

Fonte: Elaboração própria, 2021.

Na Figura 9 está apresentado a quantidade de artigos científicos publicados por país. Conforme pode ser observado, o país que mais realizou trabalhos sobre o tema foi a China com 16 publicações, em seguida a África do Sul, Coreia do Sul e Polônia com 2 publicações cada e, por fim, os demais países com apenas 1 publicação cada.

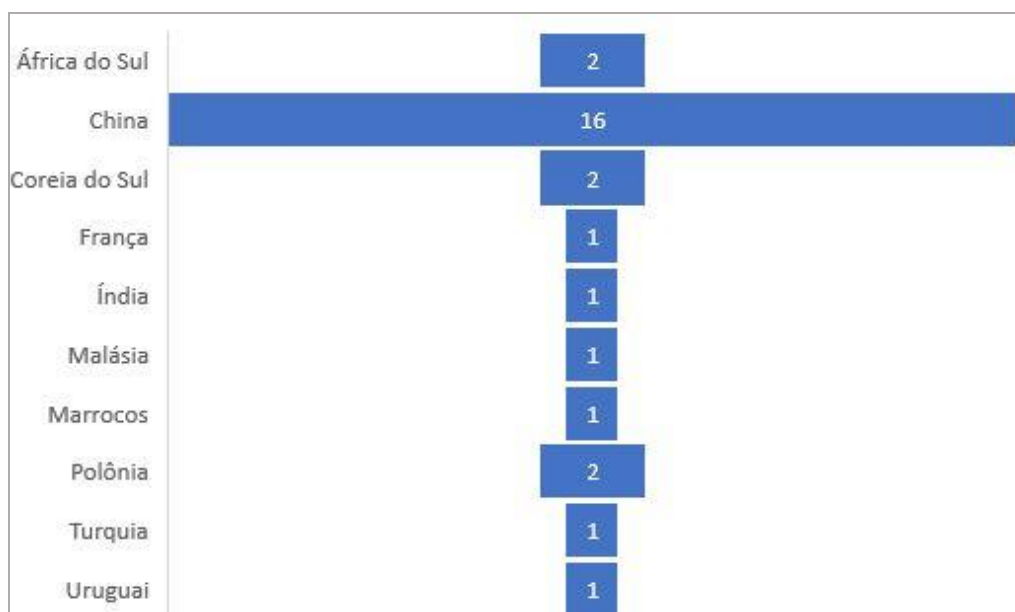


Figura 9. Distribuição da quantidade de artigos por país conforme os bancos de dados *Web of Science* e *Science Direct*.

Fonte: Elaboração própria, 2021.

Na Figura 10 será apresentado a evolução das publicações ao longo dos anos, referente ao processo de co-combustão de biomassas e os parâmetros cinéticos dos bancos de dados *Web of Science* e *Science Direct*. Nota-se que houve um aumento na quantidade de artigos no decorrer dos anos de 2010 a 2020, sendo que o ano de 2020 foi o que mais teve estudos sobre a temática, com 5 publicações. Os anos de 2016 a 2019 tiveram 4 publicações em cada ano. Em 2013 tiveram 2 publicações. Nos anos 2010, 2011, 2012 e 2015 com apenas 1 publicação e no ano de 2014 sem publicações. Sendo assim, pode-se perceber que os últimos cinco anos intensificaram as publicações em comparação com os anos anteriores.

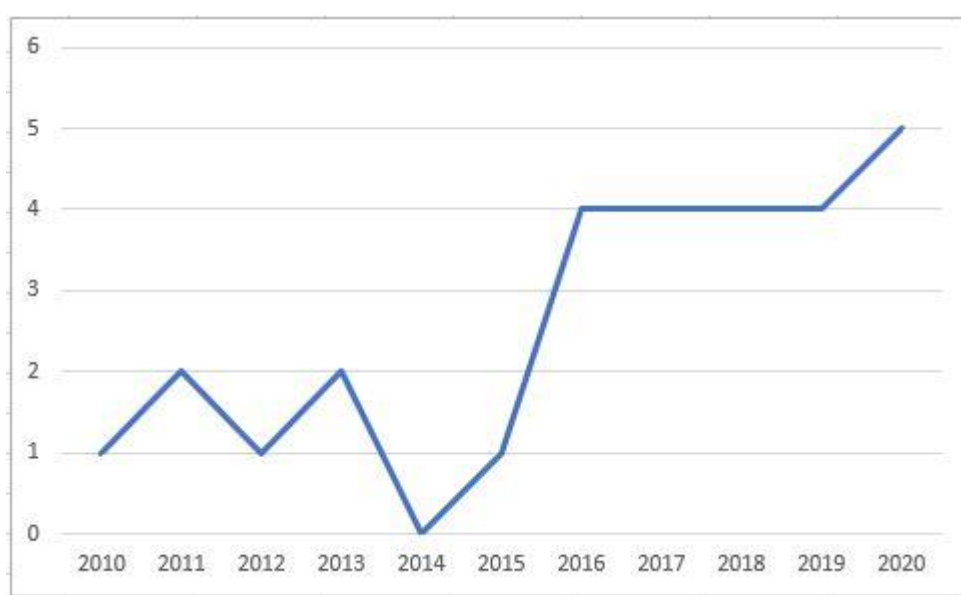


Figura 10. Evolução das publicações ao longo dos anos 2010 a 2020.

Fonte: Elaboração própria, 2021.

E a Figura 11 traz uma relação dos periódicos em que os artigos selecionados foram publicados. Dos 28 artigos, 5 foram publicados na *Renewable Energy*, o que representa aproximadamente 18%. Seguido dos *Applied Thermal Engineering* e *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, com 3 artigos publicados (por volta de 11%). *Waste Management*, *Bioresource Technology*, *Energy Conversion and Management*, *Combustion Science and Technology*, e *Fuel Processing Technology*, publicaram 2 ambos (aproximadamente 7%). E por fim, *Heliyon*, *Fuel*, *Energy*, *BioEnergy Research*, *Applied Energy*, *Thermochimica Acta*, e *Korean Journal of Chemical Engineering* com 1 cada, o que representa em torno de 4%.

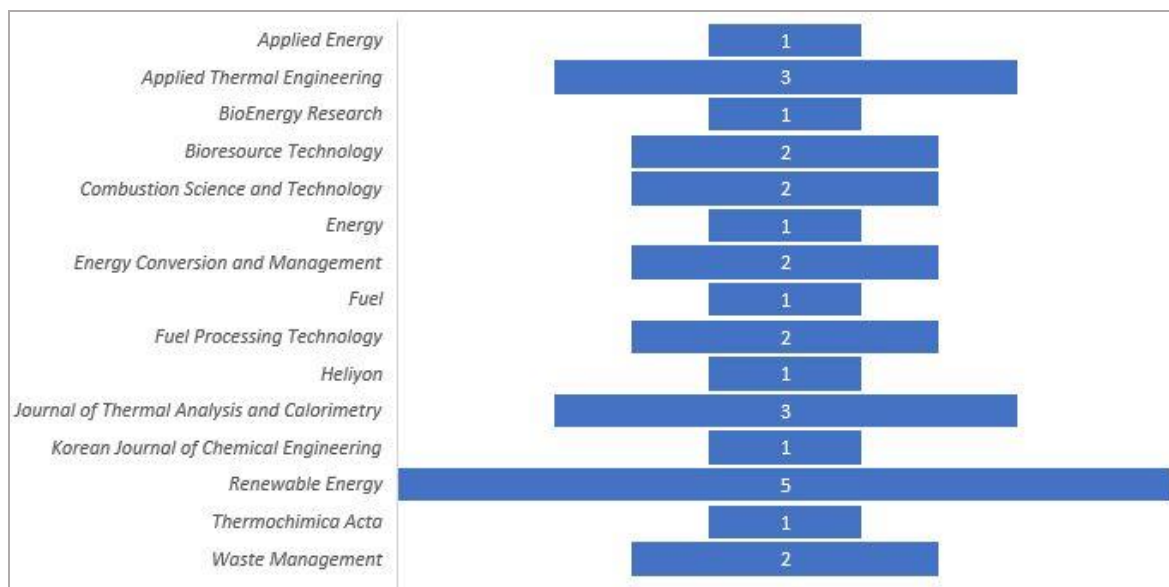


Figura 11. Relação dos periódicos onde foram publicados os artigos científicos escolhidos dos bancos de dados *Science Direct* e *Web of Science*.

Fonte: Elaboração própria, 2021.

Contudo, depois dos dados abordados, pode-se notar que os estudos sobre o processo de co-combustão de biomassas e os parâmetros cinéticos, nos bancos de dados *Web of Science* e *Science Direct*, estão crescendo com o passar dos anos, sendo que nos últimos cinco anos (2016 a 2020) houve um aumento comparado com os anos anteriores. No entanto, ainda deve-se elaborar mais estudos sobre o tema, visto que, há um número relativamente baixo de trabalhos.

5.1.1 Biomassas selecionadas

Dos 28 artigos selecionados dos bancos de dados *Web of Science* e *Science Direct*, publicados nos anos de 2010 a 2020, muitas biomassas foram utilizadas como fontes para produção energética. A Tabela 3 apresenta os tipos de biomassas estudadas.

Tabela 3. Distribuição dos resíduos estudados na literatura dos bancos de dados *Web of Science* e *Science Direct*, publicados nos anos de 2010 a 2020.

Autores	Resíduos
Isaac e Bada (2020)	Carvão <i>run-of-mine</i> (ROM), carvão de descarte e combustível derivado de resíduos (RDF).
Boumanchar et al. (2019)	Alguns tipos de RSU (papelão, plástico e borracha sintética), seis biomassas (Alfa (<i>Macrochloa Tenacissima</i>), serragem de eucalipto, caroço de oliva, esterco, cana-de-açúcar e serragem de madeira), biochar e carvão.
Cai et al. (2016)	Resíduos de eucalipto (ER) e lodo de fábrica de papel (PMS).
Idris et al. (2012)	Óleo de palma da Malásia (casca de palmiste, fibra de mesocarpo de palma e cachos de fruta vazios) e carvão sub-betuminoso.
Jayaraman, Kok e Gokalp (2017)	Carvões (original e limpo) e duas amostras de biomassas.
Junga et al. (2017)	Esterco de galinhas poedeiras e carvão betuminoso.
Torres et al. (2018)	Conjunto de amostras de xisto betuminoso.
Wang et al. (2016)	Carvão betuminoso Shenua, casca de arroz e serragem de pinho.
Wang et al. (2020a)	Carvão de borra de óleo e resíduo de microalgas.
Yurdakul (2016)	Cama de frango e carvão.
Guo et al. (2020)	<i>Pellets</i> de biomassa, carvão betuminoso e linhita xiao longtan.
Xie et al. (2018b)	Lodo de tingimento têxtil e bagaço de cana-de-açúcar.
Chen et al. (2020)	Microalgas (<i>Chlrolla Vulgaris</i>) e carvão sub-betuminoso.
Hu et al. (2015)	Lodo de fábrica de papel e resíduos sólidos urbanos (RSU).
Jamal, Kim e Park (2016)	Lodo de esgoto e plástico de refugo sintético.
Lin et al. (2017)	Lodo de esgoto e xisto betuminoso.
Magdziarz e Wilk (2013)	<i>Pellets</i> , aveia, lodo de esgoto e carvão.
Magida et al. (2019)	Carvão betuminoso e microalgas.
Park et al. (2017)	Lodo de esgoto seco e carvão.
Sahu et al. (2010)	Carvão indiano, serragem e casca de arroz.
Wang et al. (2019)	Lodo de esgoto e palha de trigo.
Wang et al. (2020b)	Resíduos de filtro antibiótico (AFR), casca de amendoim (PS) e choupo (PL).
Wang et al. (2012)	Caule de capsicum residual, serragem e carvão.
Wang et al. (2011)	Semicoque do xisto betuminoso e espiga de milho.
Wang et al. (2020c)	Lodo de esgoto e casca de arroz.
Xie e Ma (2013)	Lodo de papel e palha de arroz.
Xie et al. (2018a)	Lodo de tingimento têxtil e casca de pomelo.
Zhao et al. (2020)	Semicoque de carvão de baixa qualidade e borra de óleo.

Fonte: Elaboração própria, 2021.

A partir da Tabela 3, pode-se notar que na grande maioria dos estudos houve o processo de co-combustão da biomassa com o carvão, visto que, a co-combustão de biomassa com os combustíveis fósseis, como o carvão, é uma opção atrativa que pode trazer benefícios ambientais, técnicos e econômicos. Além disso, tiveram alguns estudos que no lugar da mistura biomassa/carvão, utilizaram o lodo do esgoto em co-combustão com outra biomassa.

O trabalho realizado por Isaac e Bada (2020), utilizou o combustível derivado de resíduos (RDF), que é composto de materiais derivados de resíduos sólidos urbanos (RSU), resíduos comerciais ou industriais. Visto que, os autores notaram que a co-combustão do carvão *run-of-mine* (ROM) e do carvão de descarte, com o RDF poderia ser alternativa para reduzir os custos de produção de energia, já que os resíduos são abundantes e renováveis, além de minimizar a quantidade de resíduos despejados. Eles também investigaram dois tipos diferentes de RDF, com os resíduos de papel (PB) sendo o principal componente de um e os resíduos de plástico (PL) o principal componente do outro, no intuito de determinar o efeito sobre o processo de combustão e a cinética da reação.

Boumanchar et al. (2019) estudaram alguns tipos de RSU (papelão, plástico e borracha sintética), incluindo seis biomassas (alfa, serragem de eucalipto, caroço de oliva, esterco, cana-de-açúcar e serragem de madeira), o biochar e o carvão, além de suas combinações para o processo de co-combustão. A fim de interpretar a influência das misturas na energia de ativação (E_a), visando explicar os fenômenos sinérgicos, envolvidos durante a co-combustão dos materiais citados.

Cai et al. (2016) utilizaram os resíduos de eucaliptos (ER), o lodo de fábrica de papel (PMS) e suas misturas. No trabalho feito por Idris et al. (2012) foram usadas as biomassas de óleo de palma da Malásia (casca de palmiste (PKS), fibra de mesocarpo de palma (PMF) e cachos de fruta vazios (EPB)), carvão sub-betuminoso e as misturas de carvão/biomassa. Jayaraman, Kok e Gokalp (2017) investigaram duas amostras de biomassas (madeira de choupo e casca de avelã), carvões (original e limpo) e suas misturas, a fim de analisar as características de combustão e a cinética de misturas carvão-biomassa.

Junga et al. (2017) perceberam que os resíduos da avicultura, além de boas propriedades fertilizantes, também podem ser uma valiosa fonte de energia. Logo, fizeram um estudo utilizando o esterco de galinhas poedeiras (LHM) queimado isoladamente ou

misturado com o carvão betuminoso, com o intuito de ser uma opção para produção energética. No entanto, Torres et al. (2018) utilizou um conjunto de amostras de rocha (xisto betuminoso - OS) localizado no Uruguai, no qual foi feita uma análise rigorosa dos poços para selecionar as amostras para este trabalho para um futuro estudo da co-combustão de OS com biomassa.

Wang et al. (2016) analisaram o emprego do carvão betuminoso Shenhua (SB), casca de arroz (RH), serragem de pinho (PS) e suas misturas, pois notaram que a RH e a PS são os remanescentes agrícolas e florestais sustentáveis que são muito abundantes na China, além de que podem ser alternativas de fontes energéticas.

Wang et al. (2020a) estudaram a mistura do carvão da borra de óleo (OS *char*) com o resíduo de microalga (MR). Yurdakul (2016) examinou a co-combustão da cama de frango com o carvão. Guo et al. (2020) averiguaram as combinações entre *pelletes* de biomassa (BP) com carvão betuminoso (BC) e linhita xiao longtan (XL). E Xie et al. (2018b) pesquisaram sobre o lodo de tingimento têxtil (TDS), bagaço de cana-de-açúcar (SB) e suas misturas.

Chen et al. (2020) analisaram as microalgas (*Chlrolla Vulgaris*), carvão sub-betuminoso (CCBs) e suas misturas, pois as microalgas são amplamente consideradas como uma das mais promissoras fontes de biomassa. Hu et al. (2015) estudaram o lodo de fábrica de papel (PMS), os resíduos sólidos urbanos (RSU) e suas misturas. Já Jamal, Kim e Park (2016) investigaram o lodo de esgoto, plástico de refugo sintético (RPF) e suas misturas.

Lin et al. (2017) examinaram o lodo de esgoto (SS), xisto betuminoso (OS) e suas misturas. Magdziarz e Wilk (2013) pesquisaram sobre *pellets*, biomassa agrícola (aveia), lodo de esgoto e suas misturas com o carvão. E Magida et al. (2019) averiguaram o carvão betuminoso, microalgas e as combinações entre carvão/microalgas.

Park et al. (2017) utilizaram a co-combustão do lodo de esgoto seco com o carvão, pois perceberam que é uma técnica economicamente viável e um método promissor para tratar e descartar resíduos de lodo de esgoto. Sahu et al. (2010) usaram carvão indiano, serragem (SD), casca de arroz (RH) e suas misturas. No entanto, Wang et al. (2019) analisaram o lodo de esgoto (SS), a palha de trigo (WS) e suas combinações.

Wang et al. (2020b) estudaram sobre os resíduos do filtro antibiótico (AFR) que é um resíduo típico de biomassa de alto rendimento, misturado com a casca de amendoim (PS) e choupo (PL), uma vez que, a co-combustão de AFR com biomassa vegetal é uma

abordagem eficaz. Wang et al. (2012) pesquisaram sobre o caule de capsicum residual (WCS), serragem, carvão e a co-combustão do WCS com o carvão. Já Wang et al. (2011) utilizaram o semicoque do xisto betuminoso, espiga de milho e suas misturas.

Por fim, Wang et al. (2020c) pesquisaram sobre a co-combustão do lodo de esgoto (SS) e a casca de arroz (RH). Xie e Ma (2013) analisaram o lodo de papel, palha de arroz e suas misturas. Xie et al. (2018a) investigaram sobre o lodo de tingimento têxtil (TDS), casca de pomelo (PP) e suas misturas. E Zhao et al. (2020) estudaram sobre a co-combustão do semicoque de carvão de baixa qualidade (LRCS) e a borra de óleo.

5.1.2 Metodologias aplicadas

Diversas metodologias foram aplicadas nos 28 trabalhos selecionados dos bancos de dados *Web of Science* e *Science Direct*, publicados nos anos de 2010 a 2020, estas serão apresentadas a seguir.

Isaac e Bada (2020) utilizaram como metodologia em seu trabalho, as análises das propriedades físico-químicas do RDF e de suas misturas com o carvão ROM e com o carvão de descarte em diferentes proporções, a análise termogravimétrica (TG) para verificar o comportamento das biomassas pela combustão e co-combustão, em atmosfera oxidante realizada na faixa de temperatura de 25 °C a 850 °C. Também aplicaram o modelo de Coats-Redfern para determinar os parâmetros cinéticos da reação e estimaram o potencial energético do RDF por meio da combustão usando o menor valor de aquecimento das frações de RDF.

Boumanchar et al. (2019) aplicaram em sua metodologia a TG e a calorimetria de varredura para investigar o comportamento térmico dos RSU (papelão, plástico e borracha sintética), das biomassas (alfa, serragem de eucalipto, caroço de oliva, cana-de-açúcar e serragem de madeira), do biochar e do carvão, além de suas misturas para o processo de co-combustão, e os parâmetros cinéticos. Também foi aplicado o modelo Coats-Redfern para definir a energia de ativação e também calcularam o erro relativo para quantificar o grau de sinergismo durante a co-combustão.

Cai et al. (2016) fizeram a caracterização da co-combustão, as interações e os comportamentos cinéticos entre os resíduos de eucaliptos (ER) e o lodo de fábrica de papel (PMS) através da TG, com diferentes razões de aquecimento com temperatura variando de 120 °C a 950 °C e em atmosfera inerte.

Idris et al. (2012) aplicaram a TG para as caracterizações da combustão e co-combustão da casca de palmiste (PKS), fibra de mesocarpo de palma (PMF), cachos de fruta vazios (EPB) e carvão sub-betuminoso, a temperatura de 25 °C a 1100 °C, em quatro razões de aquecimento. E para avaliação cinética foi empregado o modelo cinético desenvolvido por Vyazovkin.

Jayaraman, Kok e Gokalp (2017) para analisarem as características de combustão do carvão betuminoso das duas amostras de biomassas (madeira de choupo e casca de avelã) e das suas misturas com os carvões (original e limpo), foram utilizadas as técnicas de espectrometria de massa e TG, estudadas sob atmosfera de ar e a temperatura ambiente até 950 °C. E os parâmetros cinéticos das misturas carvão/biomassa foram calculados usando os métodos de Arrhenius e Coats-Redfern.

Junga et al. (2017) empregaram as análises elementares, imediatas, termogravimétricas e térmicas diferenciais, para a amostra de esterco de galinhas poedeiras e suas misturas com o carvão betuminoso. A energia de ativação foi calculada com o uso do método Flynn-Wall-Ozawa (FWO).

Torres et al. (2018) utilizaram a difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para estudar as características morfológicas e estruturais do xisto betuminoso. A TG foi realizada usando seis razões de aquecimento, com temperaturas variando de 25 °C a 950 °C. E a análise cinética foi realizada utilizando o modelo FWO para calcular a energia de ativação.

Wang et al. (2016) para analisarem o comportamento da decomposição térmica do carvão betuminoso Shenhua (SB), casca de arroz (RH), serragem de pinho (PS) e suas misturas durante a combustão aplicaram o método de análise térmica. No qual o SB, RH, OS e suas misturas foram analisados por análise imediata, análise elementar, difração de raios X, análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e técnicas de MEV para obter as semelhanças e diferenças entre carvão e biomassa. Além disso, as características de combustão da biomassa e suas misturas com diferentes proporções de peso da biomassa/carvão foram investigadas por meio da TG. E para avaliar o efeito da proporção de mistura nas características cinéticas de ambas as biomassas, foi adotado para obter os parâmetros cinéticos do processo de combustão o modelo da taxa de dupla ordem das reações paralelas duplas.

Wang et al. (2020a) investigaram as características de combustão do carvão da borra de óleo (OS *char*) misturado com o resíduo de microalga (MR) com a aplicação de

um sistema de TG e um sistema de reator de leito fluidizado. A análise cinética no processo de combustão do OS *char* foi estudada por três métodos isoconversionais (KAS, Starink e FWO).

Yurdakul (2016) empregou em seus experimentos o analisador termogravimétrico em condições não isotérmicas para investigar as propriedades de combustão e a cinética da cama de frango e de sua mistura com o carvão, além das caracterizações físico-químicas. Na análise cinética aplicou o método FWO para determinar a energia de ativação.

Guo et al. (2020) utilizaram a TG para averiguaram as características da combustão das combinações entre *pelletes* de biomassa (BP) com carvão betuminoso (BC) e linhita xiao longtan (XL). E o método Coats-Redfern foi aplicado para calcular os parâmetros cinéticos do carvão e da biomassa durante a combustão.

Xie et al. (2018b) analisaram as características dos produtos de combustão durante a transição térmica, bem como a estabilidade térmica de lodo de tingimento têxtil (TDS), bagaço de cana-de-açúcar (SB) e suas misturas, usando TG e espectrometria de massa sob quatro razões de aquecimento e quatro proporções de combinação de TDS para SB. E a energia de ativação foi analisada usando os métodos KAS e FWO.

Chen et al. (2020) caracterizaram o comportamento de combustão das microalgas (*Chlrolla Vulgaris*), carvão sub-betuminoso (CCBs) e suas misturas através da TG em atmosfera inerte, três razões de aquecimento e diferentes proporções para as misturas. O índice de ignição e o índice de combustão abrangente foram usados para avaliar as características de combustão dos combustíveis. A interação da microalga e do carvão durante a co-combustão foi investigada. A cinética da combustão e da co-combustão foram estudadas por meio dos métodos KAS, FWO e de plotagens principais.

Hu et al. (2015) estudaram as características térmicas e cinéticas do lodo de fábrica de papel (PMS), os resíduos sólidos urbanos (RSU) e suas misturas, utilizando um analisador termogravimétrico com três razões de aquecimento, temperatura variando da temperatura ambiente até 1000 °C e diferentes proporções de mistura. E os valores da energia de ativação foram obtidos por meio do método FWO e Starink.

Jamal, Kim e Park (2016) investigaram as características da combustão do lodo de esgoto, plástico de refugo sintético (RPF) e suas misturas, utilizando um analisador termogravimétrico de grande escala, com temperaturas variando de 400 °C a 700 °C. E a modelagem isotérmica foi realizada para encontrar os parâmetros cinéticos do sistema,

incluindo a constante de taxa de reação de combustão, ordem de reação, fator pré-exponencial de Arrhenius e energia de ativação.

Lin et al. (2017) examinaram o comportamento da combustão lodo de esgoto (SS), xisto betuminoso (OS) e suas misturas, através da TG, a uma temperatura variando de 105 °C a 1000 °C e com três razões de aquecimento. Assim como, a caracterização da co-combustão, as interações, os comportamentos cinéticos e a predição das curvas de devolatilização utilizando o modelo de energia de ativação distribuída (DAEM) entre SS, OS e suas misturas.

Magdziarz e Wilk (2013) caracterizaram a biomassa de madeira (*pellets*), biomassa agrícola (aveia), lodo de esgoto e suas misturas com o carvão, através da análise imediata, elementar e poder calorífico. O comportamento das biomassas estudadas foi investigado por meio da TG, no qual as amostras foram aquecidas desde a temperatura ambiente até 1000 °C e com três razões de aquecimento. A técnica de espectrometria de massa foi usada para identificar os poluentes gasosos que formam durante o processo de combustão. A análise cinética não isotérmica foi utilizada para avaliar a energia de ativação de Arrhenius e o fator pré-exponencial. E os parâmetros cinéticos foram calculados usando o modelo KAS.

Magida et al. (2019) averiguaram as propriedades físicas, químicas e térmicas do carvão betuminoso, microalgas e as combinações entre carvão/microalgas, por meio de análise termogravimétrica/espectrometria de massa (TG-MS), a FTIR, MEV e a FRX.

Park et al. (2017) aplicaram a TG para compreender a co-combustão do esgoto seco com o carvão, com diferentes razões de aquecimento e diferentes proporções de misturas. E os modelos cinéticos utilizados para obtenção da energia de ativação foram FWO e Vyazovkin.

Sahu et al. (2010) fizeram a caracterização (análise imediata, elementar e poder calorífico) da combustão do carvão indiano, serragem (SD), casca de arroz (RH) e suas misturas, a partir do analisador térmico simultâneo, com temperatura variando da temperatura ambiente até 750 °C a uma razão de aquecimento constante.

Wang et al. (2019) analisaram a característica de combustão, a interação sinérgica, os parâmetros cinéticos e o efeito da mistura da palha de trigo (WS) relação no lodo de esgoto (SS) através da TG. O método FWO, o método Vyazovkin e dois métodos de gráficos principais foram introduzidos para determinar a energia de ativação.

Wang et al. (2020b) investigaram as características de co-combustão e cinética de resíduos de filtros antibióticos (AFR) e biomassa vegetal por meio de experimentos termogravimétricos, conduzidos em atmosfera inerte, a quatro razões de aquecimento e diferentes proporções para as misturas. O método KAS e o método FWO, também foram aplicados para analisar a cinética do processo e esclarecer os mecanismos de reação de co-combustão.

Wang et al. (2012) através de um analisador termogravimétrico com temperaturas programadas, investigaram as características físico-químicas e a cinética de combustão do caule de capsicum residual (WCS), serragem, carvão e a co-combustão do WCS com o carvão. Além do uso do método Coats-Redfern foi empregado para determinar os parâmetros cinéticos da reação.

Wang et al. (2011) aplicaram a TG sob diferentes razões de aquecimento para investigar os parâmetros característicos de combustão do semicoque do xisto betuminoso, espiga de milho e suas misturas, além para as interações de co-combustão. A cinética de combustão foi estudada através da equação de KAS e pelo modelo de energia de ativação distribuída com base na constante de taxa de *Eyring*.

Wang et al. (2020c) avaliaram a co-combustão de lodo de esgoto (SS) e casca de arroz (RH) utilizando TG e a FTIR. O comportamento térmico foi avaliado através da característica de combustão, interação, cinética e características do produto gasoso. E a energia de ativação foi avaliada por dois métodos, o FWO e o KAS.

Xie e Ma (2013) estudaram através da TG o comportamento de combustão do lodo de papel, palha de arroz e suas misturas, em diferentes razões de aquecimento. Além do estudo da interação entre palha de arroz e borra de papel também foi investigada nas diferentes proporções de mistura. E os parâmetros cinéticos foram calculados por dois métodos, o Friedman e o FWO, durante o processo de combustão.

Xie et al. (2018a) investigaram o comportamento da decomposição térmica da co-combustão do lodo de tingimento têxtil (TDS), casca de pomelo (PP) e suas misturas, utilizando a TG e FTIR, sob atmosfera inerte, submetidas a aquecimento acima da temperatura ambiente até 1000 °C, sob quatro razões de aquecimento. E os métodos FWO e KAS foram aplicados na análise cinética para estimar a energia de ativação.

E por fim, Zhao et al. (2020) utilizaram o analisador termogravimétrico acoplado ao FTIR para estudar as características de combustão, cinética e emissão de poluentes gasosos durante a co-combustão do semicoque de carvão de baixa qualidade (LRCS) e a borra de

óleo. Os parâmetros cinéticos das misturas em diferentes proporções de mistura de borra de óleo foram determinados pelo método de Coats-Redfern. E o modelo DAEM também foi utilizado para avaliar a variação dos parâmetros cinéticos característicos no processo de co-combustão.

5.1.3 Resultados obtidos

Vários resultados foram obtidos através dos 28 trabalhos selecionados dos bancos de dados *Web of Science* e *Science Direct*, publicados nos anos de 2010 a 2020, alguns destes serão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados obtidos de alguns trabalhos selecionados.

Autores	Resultados
Isaac e Bada (2020)	O carvão ROM e o carvão de descarte têm poderes caloríficos baixos (21,7 MJ/kg e 16,7 MJ/kg); as amostras RDF mostram que eles se inflamam a temperaturas relativamente baixas e são muito reativos; e dentre as misturas feitas, a mistura de carvão de descarte (70%) e de PL (30%) apresentou as menores Ea aparente de 55,8 kJ/mol e 54,2 kJ/mol para a combustão de materiais voláteis e carvão.
Junga et al. (2017)	O LHM é mais reativo do que o carvão, pois possui temperatura de ignição mais baixa e a devolatilização ocorre de forma mais rápida. Ea média que foi calculada através do método FWO era muito mais alta para LHM (128,6 kJ/mol) do que para carvão (21,6 kJ/mol), enquanto que para misturas (LHM e carvão) a Ea estava aumentando com o aumento do conteúdo de LHM.
Xie et al. (2018b)	As Ea calculadas do TDS e SB puro, e sua combinação de acordo com o método FWO estava em média na faixa de 185,6 a 253,9 kJ/mol, 152,9 a 235,9 kJ/mol e 111,1 a 161,8 kJ/mol, respectivamente. Com base no método KAS as Ea de TDS e SB puro, e as misturas variaram de 183,1 a 251,0 kJ/mol, 152,1 a 237,2 kJ/mol e 108,2 a 160,1 kJ/mol, respectivamente.
Magida et al. (2019)	Uma redução significativa na Ea de 160,4 kJ/mol, 159,6 kJ/mol, 151,3 kJ/mol e 134,2 kJ/mol para mistura de 5%, mistura de 10%, mistura de 15% e mistura de 20%, respectivamente, em comparação com carvão (161,3 kJ/mol), ou seja, a Ea do carvão diminuiu significativamente à medida que aumenta a proporção de microalgas na mistura.
Xie et al. (2018a)	As estimativas da Ea estavam na faixa de 59,7 e 122,2 kJ/mol para TDS, 84,4 e 243,5 kJ/mol para PP e 94,3 e 142,1 kJ/mol para TP73. Com o aumento da proporção PP, DTGmax (taxa máxima de perda de massa) e S (índice de combustão abrangente) aumentaram, enquanto Ti, Tf, Tm e Mf (temperatura de ignição, temperatura de queima, temperatura de pico e massa residual, respectivamente) diminuíram.

Fonte: Elaboração própria, 2021.

Isaac e Bada (2020) perceberam que com relação a análise físico-química, o carvão ROM e o carvão de descarte têm valores caloríficos baixos (21,7 MJ/kg e 16,7 MJ/kg). As amostras RDF mostram que eles se inflamam a temperaturas relativamente baixas e são muito reativos. A adição do RDF às misturas de carvão levou a uma diminuição na temperatura de combustão do material volátil. E dentre as misturas feitas, a mistura de carvão de descarte (70%) e de PL (30%) apresentou as menores Ea aparente de 55,8 kJ/mol

e 54,2 kJ/mol para a combustão de materiais voláteis e carvão, onde essa mistura foi a mais favorável para a co-combustão.

Boumanchar et al. (2019) observaram que os fenômenos de degradação foram maiores para a biomassa (Cana-de-açúcar> serragem de madeira> serragem de eucalipto> alfa> esterco de gado> caroço de oliva) seguido por RSU (papelão> borracha sintética> plástico), biochar e por último o carvão. E a borracha sintética e o plástico, depois o carvão e o biochar, têm maior quantidade de teor de carbono em comparação ao da biomassa, o que justifica seus maiores valores de aquecimento.

Cai et al. (2016) notaram que ao misturar ER ao PMS melhora as características de combustão do PMS. E o valor médio da E_a do ER foi maior do que o do PMS e a E_a média resultante dos métodos de KAS e Starink não diminuíram gradualmente com o aumento da proporção de PMS nas misturas.

Idris et al. (2012) obtiveram através da TG que EFB e PKS desenvolveram picos a mais além das etapas de secagem, devolatilização e oxidação do carvão durante a combustão. E a presença de biomassa nas misturas de carvão melhora sua reatividade termoquímica.

Jayaraman, Kok e Gokalp (2017) obtiveram que depois do estágio de perda de umidade, as curvas DTG apresentaram dois estágios de perdas de massa na biomassa, enquanto nas amostras de carvão original e limpo tinham apenas um estágio cada. Contudo nas misturas de carvão e biomassa, três estágios diferentes de perda de massa foram observados. A perda de massa da casca da avelã em cada estágio foi maior do que a da madeira de choupó. Os valores da E_a do carvão original e limpo nas amostras estavam na faixa de 28,3 e 31,36 kJ/mol, enquanto as amostras de madeira de choupó e de casca de avelã estavam na faixa de 50,89 e 104,79 kJ/mol. E a E_a e os valores da constante de Arrhenius aumentaram com o aumento da proporção das misturas de biomassas e carvão.

Junga et al. (2017) os resultados apresentaram diferenças significativas na caracterização físico-química da LHM e do carvão betuminoso. As curvas de DTG mostram um pico característico no processo de combustão do carvão, enquanto no caso da LHM quatro estágios foram registrados. Além de que, foi visto que o LHM é mais reativo do que o carvão, pois possui temperatura de ignição mais baixa e a devolatilização ocorre de forma mais rápida. E a E_a média que foi calculada através do método FWO era muito mais alta para LHM (128,6 kJ/mol) do que para carvão (21,6 kJ/mol), enquanto que para misturas (LHM e carvão) a E_a estava aumentando com o aumento do conteúdo de LHM.

Torres et al. (2018) avaliaram que a co-combustão deste tipo de combustível com resíduos de biomassa pode melhorar o desempenho de combustão e diminuir o risco emissão de gases. O baixo valor do poder calorífico (3,2 MJ/kg) do OS indica que ele pode ser misturado com biomassa para obter melhores resultados. E a E_a dos diferentes estágios de reação que foi calculada utilizando o método FWO, apresentaram resultados que indicam que a combustão do OS exibe vários estágios de reação com E_a que variam entre 152,2 e 316,4 kJ/mol.

Wang et al. (2016) notaram que as características de combustão dos dois tipos de resíduos de biomassas são superiores aos do carvão betuminoso. E para a mistura de carvão betuminoso com resíduos, o desempenho de ignição pode ser melhorado com o aumento do conteúdo de resíduos.

Wang et al. (2020a) os resultados mostraram que ao adicionar MR no OS *char* pode melhorar o desempenho de combustão do OS *char* e diminuir a liberação dos metais pesados durante o processo de combustão, com o aumento da razão de adição de MR, o desempenho de combustão dos combustíveis foi melhorado. A E_a média do OS *char* foi 121,28 kJ/mol, menor do que MR com 142,24 kJ/mol. Além disso, a E_a obtida pelo método KAS e o método Starink foram mais precisa do que a do método FWO.

Yurdakul (2016) notou que, conforme o teor de carvão das misturas aumentou, a reatividade das misturas foi diminuída. Além disso, as E_a médias das misturas diminuíram com aumentando da % em peso de carvão, e a menor E_a foi obtida com 70% em peso de cama de frango.

Guo et al. (2020) os resultados obtidos mostram que o processo de combustão de BP e BC pode ser dividido em liberação e combustão de compostos voláteis, oxidação de carvão de BP e combustão do carvão de BC. E com o aumento da proporção de BP, a taxa máxima de combustão e o índice de combustão aumentam, enquanto a temperatura de queima diminui, indicando que o desempenho de combustão do carvão pode ser melhorado.

Xie et al. (2018b) mostraram que a adição de SB ao TDS reduziu o SO_2 , mas aumentou as emissões de NO_x , NH_3 e CO_2 . As E_a calculadas do TDS e SB puro, e sua combinação de acordo com o método FWO estava em média na faixa de 185,6 a 253,9 kJ/mol, 152,9 a 235,9 kJ/mol e 111,1 a 161,8 kJ/mol, respectivamente. Com base no método KAS as E_a de TDS e SB puro, e a mistura variou de 183,1 a 251,0 kJ/mol, 152,1 a 237,2 kJ/mol e 108,2 a 160,1 kJ/mol, respectivamente. E a co-combustão teve um valor E_a

mais baixo do que as combustões dos combustíveis isoladamente.

Chen et al. (2020) os seus resultados mostraram que ocorreu a combustão principal dos CCBs no segundo estágio que variou de 254,6 °C a 389,4 °C e de 698,7 °C a 741,0 °C. Com o aumento do conteúdo de *Chlrolla Vulgaris*, tanto do índice de ignição quanto do índice combustão para as misturas foram aumentados. À medida que a taxa de aquecimento aumenta, a temperatura de pico e a taxa de reação nos picos aumentaram significativamente.

Hu et al. (2015) perceberam que a temperatura de ignição e a temperatura de queima do RSU foram menores do que a do PMS, e a perda de massa e a taxa de RSU foi maior, principalmente em baixas temperaturas. Quando a porcentagem de massa de PMS nas misturas de 80%, o valor médio de E_a atingiu o mínimo. E o PMS de 80% era provavelmente a melhor escolha para a co-combustão (PMS e MSW), pois a E_a média foi a menor (117,2 kJ/mol).

Jamal, Kim e Park (2016) os resultados revelaram que com o aumento da temperatura de 400 °C para 700 °C, a taxa máxima de perda de peso aumentou nas amostras de lodo de esgoto, RPF e suas misturas. Da mesma forma, um aumento na taxa máxima de perda de peso também foi observado com o aumento das taxas de misturas queimadas na mesma temperatura. Além disso, o perfil termogravimétrico e a E_a indicaram que os resíduos de RPF misturados com a maior porcentagem de RPF apresentaram maior E_a do que lodo de esgoto 12,43 kJ/mol a 58,60 kJ/mol.

Lin et al. (2017) observaram que a co-combustão do SS e o OS proporcionou uma possível opção para o uso de combustível de baixo teor. E que co-combustão teve interações positivas em alta temperatura e a proporção de SS com 10% mostrou os melhores efeitos, ademais a E_a média atingiu o mínimo com 10% de SS.

Magdziarz e Wilk (2013) inferiram que tanto a análise elementar como a imediata mostraram as diferenças entre a biomassa e o lodo de esgoto e consequentemente, as curvas TG e DTG também foram diferentes, especialmente, as temperaturas da taxa máxima de perda de massa. E a E_a foi obtida usando o método KAS e os resultados experimentais mostraram que os parâmetros cinéticos estão em boas concordâncias.

Magida et al. (2019) mostraram que as curvas TG e DTG de carvão e microalgas confirmaram que o comportamento de combustão desses materiais era diferente. A morfologia das imagens de cinzas obtidas pela MEV da combustão de carvão e das misturas (5% a 20%), confirmaram também mudanças no comportamento de

devolatilização e combustão do resíduo sólido bruto. A adição de biomassa de microalgas melhora o comportamento de combustão de carvão. Uma redução significativa na E_a de 160,4 kJ/mol, 159,6 kJ/mol, 151,3 kJ/mol e 134,2 kJ/mol para mistura de 5%, mistura de 10%, mistura de 15% e mistura de 20%, respectivamente, em comparação com carvão (161,3 kJ/mol), ou seja, a E_a do carvão diminuiu significativamente à medida que aumenta a proporção de microalgas na mistura. E a redução da E_a pode ser devido à diminuição do carbono fixo.

Park et al. (2017) obtiveram no estudo que a co-combustão resultou em E_a próximas a da combustão do carvão individual. Além de que, perceberam que a co-combustão de carvão e lodo de esgoto seco tem comportamento semelhante ao da combustão de carvão para misturas em proporções de lodo de esgoto seco até 20%.

Sahu et al. (2010) os resultados dos estudos mostram que as misturas contendo menos de 50% de carvão/biomassa apresentam melhor desempenho em comparação com aquelas com maior teor de carvão. E verificaram que a mistura de carvão/biomassa a 300 °C melhorou o índice de ignição enquanto o carvão preparado a 450 °C.

Wang et al. (2019) notaram que conforme aumentasse a proporção de WS sendo misturado com SS, as características da combustão melhoraram. Além do mais, as menores E_a médias foram obtidas com 50% de WS.

Wang et al. (2020b) os resultados experimentais mostraram que a co-combustão de AFR com PS e PL melhorou as características de combustão do AFR. A mistura de PS e PL com AFR poderia encurtar o processo de combustão, aumentando a temperatura de ignição e reduzindo a temperatura de *burnout*. E a análise cinética mostrou que a E_a aparente na maioria das amostras é diminuída com um aumento da taxa de conversão.

Wang et al. (2012) obtiveram que as características de ignição de WCS é melhor do que a da serragem e do carvão, e a E_a da combustão do material volátil WCS e a combustão WCS/carvão é 78,55 e 44,59 kJ/mol, menor do que a da serragem e da combustão do carvão. No entanto, o fator pré-exponencial de WCS é muito mais baixo do que a serragem.

Wang et al. (2011) os resultados mostraram que a co-combustão de semicoque de xisto betuminoso com a espiga de milho em uma TG mostrou características distintas da combustão dependendo da proporção de espiga de milho na mistura. A co-combustão de semicoque de xisto betuminoso e espiga de milho foi um processo complicado de vários estágios. A interação da mistura no processo de combustão ocorreu principalmente em 400

°C a 600 °C. Pode-se explicar que a combustão do carbono fixo na espiga de milho foi atrasada. E a E_a diminuiu com a adição da proporção de espiga de milho na mistura.

Wang et al. (2020c) notaram que o índice D (índice de característica de combustão volátil) aumentou exponencialmente conforme a proporção de mistura de RH aumentou e o índice S (índice de característica de combustão abrangente) também aumentou de 10% para 70% de mistura de RH, indicando que o comportamento de combustão foi melhorado pela mistura de RH. A E_a foi avaliada por dois métodos: FWO e KAS. O valor mínimo da E_a média entre as misturas foi obtido na amostra com mistura de 30% de RH, que foi 103,31 kJ/mol por FWO e 97,81 kJ/mol por KAS. E vários produtos gasosos típicos e grupos funcionais foram detectados pelo espectro de FTIR.

Xie e Ma (2013) observaram que houve interação significativa entre a palha de arroz e o lodo de papel em alta temperatura. E quando a porcentagem de palha de arroz nas misturas foi de 80%, o valor da E_a média foi o menor, sendo 139 kJ/mol obtido por FWO e 132 kJ/mol obtido por Friedman, respectivamente.

Xie et al. (2018a) obtiveram em seus resultados que as interações entre TDS e PP exerceram efeitos inibidores durante o processo de co-combustão. A E_a foi obtida usando os métodos FWO e KAS, levando em consideração o FWO as estimativas da E_a estavam na faixa de 59,7 e 122,2 kJ/mol para TDS, 84,4 e 243,5 kJ/mol para PP e 94,3 e 142,1 kJ/mol para TP73. Com o aumento da proporção PP, DTGmax (taxa máxima de perda de massa) e S (índice de combustão abrangente) aumentaram, enquanto T_i , T_f , T_m e M_f (temperatura de ignição, temperatura de queima, temperatura de pico e massa residual, respectivamente) diminuíram. Os resultados de FRX mostraram altos teores de metais alcalinos. E a partir dos espectros de FTIR das amostras individuais foi notada liberações gasosas de H_2O , CH_4 , CO , CO_2 , SO_2 , NH_3 e HCN .

E por fim, Zhao et al. (2020) os resultados mostraram que a adição adequada de borra de óleo pode efetivamente melhorar o desempenho de ignição, queima e combustão abrangente das misturas e 60% foi a proporção recomendada de mistura de borra de óleo. A E_a determinada pelo método Coats-Redfern diminuiu gradualmente com o aumento da proporção de mistura de borra de óleo. Os resultados da análise cinética DAEM mostraram a E_a máxima de 113,4 kJ/mol foi obtido quando a taxa de conversão foi de 0,4 devido ao fraco desempenho de ignição do LRCS. E todas as emissões de CO , CO_2 , NO_x e SO_2 diminuíram gradualmente com o aumento da proporção de mistura de borra de óleo.

5.2 Caracterização da borra de café (BCF) e do bagaço de cana-de-açúcar (BCC)

5.2.1 Análise imediata da BCF e do BCC

A Tabela 5, apresenta os resultados obtidos na análise imediata da BCF e do BCC.

Tabela 5. Resultados da análise imediata da BCF e do BCC.

Teor	Porcentagem (%) da BCF	Porcentagem (%) do BCC
U	11,72 ± 0,23	8,58 ± 0,18
MV ^{b.s.}	69,25 ± 0,15	76,92 ± 0,19
Z ^{b.s.}	10,05 ± 0,32	7,90 ± 0,04
CF ^{b.s.}	20,70	15,18

b.s.: Base seca

Fonte: Elaboração Própria, 2021.

Na Tabela 5, nota-se que o teor de umidade da BCF ficou acima de 10%, o qual pode adiar a ignição e ser prejudicial na combustão. No entanto, há poucos estudos na literatura que realizaram este tipo de análise para BCF, mas se comparado com os trabalhos de Jeguirim, Limousy e Dutournie (2014), Batista Júnior (2017) e Magnago et al. (2019) que tiveram como resultado para o teor de umidade 11,78%, 9,76% e 9,79%, respectivamente, percebe-se que o resultado obtido está na faixa dos valores apresentados. E com relação ao teor de umidade do BCC, percebe-se que ficou abaixo de 10%, valor esse que é desejável para processos de combustão (OLIVEIRA, 2015). E no qual, segundo McKendry (2002a), o resultado obtido para o BCC através do trabalho de Silva (2017) é aceitável e possui boa aplicabilidade para processo termoquímico por precisar de uma baixa quantidade de energia para sua remoção.

A Tabela 6 apresenta os teores de material volátil, carbono fixo e cinzas encontrados na literatura para a BCF.

Tabela 6. Teores de material volátil, carbono fixo e cinzas da BCF reportados na literatura.

MV^{b.s} (%)	CF^{b.s} (%)	Z^{b.s} (%)	Autor
69,25	20,70	10,05	Este estudo (2021)
68,94	17,46	1,82	Jeguirim, Limousy e Dutournie (2014)
75,18	11,03	2,03	Wei et al. (2016)
77,06	10,18	3,00	Batista Júnior (2017)
74,82	21,93	0,56	Chen et al. (2017)
76,02	15,59	1,75	Ruan et al. (2021)

b.s.: Base seca

Fonte: Elaboração Própria, 2021.

A partir da Tabela 6, nota-se que os teores de material volátil (69,25%) e carbono fixo (20,70%) obtidos para a BCF estão dentro da faixa encontrada na literatura, demonstrando a grande quantidade, em massa, de compostos que podem ser devolatilizados. Mas, levando em consideração aos teores de cinzas, percebe-se que o valor encontrado está acima dos valores obtidos em outros trabalhos, uma vez que, altos teores de cinzas não são desejados, pois sucedem em baixos valores de PCS, além de que podem ocasionar perda de energia durante a queima e problemas com incrustações nos equipamentos (BORGES, 2015).

A Tabela 7, apresenta os teores de material volátil, carbono fixo e cinzas reportados na literatura do BCC.

Tabela 7. Teores de material volátil, carbono fixo e cinzas do BCC encontrados na literatura.

MV^{b.s} (%)	CF^{b.s} (%)	Z^{b.s} (%)	Autor
76,92	15,18	7,90	Este estudo (2021)
98,59	0,47	0,94	Vieira (2012)
83,66	13,15	3,20	Nhuchhen e Salam (2012)
76,10	6,90	9,60	Carrier et al. (2013)
66,40	14,80	18,80	Cieslinski (2014)
77,50	13,10	9,50	Marchese et al. (2018)
80,90	14,00	5,10	Spadim (2020)

b.s.: Base seca

Fonte: Elaboração Própria, 2021.

Como pode ter sido visto na tabela anterior, os valores obtidos no trabalho de Silva (2017), encontra-se dentro de uma faixa considerável em comparação com os trabalhos apresentados, no qual acaba dando uma maior confiabilidade aos dados obtidos. Os teores

de MV (76,92%) e CF (15,18%) encontrados para o BCC pelo o trabalho de Silva (2017), mostra a grande quantidade de compostos que podem ser devolatilizados, uma vez que, altos teores de MV torna o combustível sólido mais reativo, por conseguinte, acelera a capacidade dessa biomassa para entrar em combustão (MCKENDRY, 2002a).

Ademais, a respeito do teor de cinzas, de acordo com García et al. (2012), este valor encontrado no trabalho de Silva (2017) é admissível para processos de combustão, o qual precisam de baixos teores de cinzas, sendo estes abaixo de 10%. Visto que, as cinzas influenciam no processo térmico, pois diminui a sua eficiência, uma vez que, o excesso diminui o PCS do combustível e gera problemas de deposição no reator (DONATO et al., 2015).

5.2.2 Cálculo do poder calorífico superior (PCS) da BCF e do BCC

A Tabela 8 relata os valores dos PCS encontrados para a BCF e para o BCC, e sua comparação com dados de outras biomassas reportadas na literatura.

Tabela 8. Teores dos PCS da BCF, BCC e outras biomassas reportados na literatura, que utilizaram a análise imediata.

Biomassa	PCS (MJ/kg)	Autor
Borra de café (BCF)	18,34	Este estudo (2021)
Bagaço de cana-de-açúcar (BCC)	18,05	Este estudo (2021)
Casca de pinheiro	21,78	Nhuchhen & Salam (2012)
Resíduo de erva-mate	18,30	Marchese (2019)
Bagaço de malte	17,92	Marchese (2019)
Palha de milho	17,80	Nhuchhen & Salam (2012)
Resíduo de Limpeza do Pátio do Decantador de Madeira	17,05	Medeiros (2016)
Casca de arroz	14,50	Nhuchhen & Salam (2012)
Resíduos sólidos urbanos	5,63	Nhuchhen & Salam (2012)

Fonte: Elaboração Própria, 2021.

Nota-se através da tabela acima que os teores teóricos do PCS obtidos para o BCF é superior do que a biomassa BCC, isso tem a ver tanto com o teor de CF e MV encontrado na análise imediata, uma vez que, quanto maiores os teores de CF e menor o teor de MV,

maior será o PCS (SILVA, 2019).

Em relação aos valores encontrados pelos os outros autores na Tabela 8, observa-se que as biomassas BCF e BCC apresentaram teores superiores quando comparados com as demais biomassas, exceto para casca de pinheiro e resíduo de erva-mate que obtiveram 21,78 MJ.kg⁻¹ e 18,30 MJ.kg⁻¹, respectivamente. Logo, por meio desses resultados percebe-se que as biomassas BCF e BCC poderão ter uma boa aplicabilidade no seu aproveitamento para fins energéticos, dado que, os teores de PCS são comparáveis aos dos combustíveis tradicionais de biomassa.

5.2.3 Composição elementar das cinzas através fluorescência de raios X (FRX) da BCF e do BCC

A composição química elementar dos compostos inorgânicos presentes nas cinzas da BCF e do BCC, será apresentada na Tabela 9.

Tabela 9. Composição química elementar dos compostos inorgânicos presentes nas cinzas da BCF e do BCC, em base seca.

Compostos inorgânicos da BCF	Composição elementar das cinzas (%) da BCF	Compostos inorgânicos do BCC	Composição elementar das cinzas (%) do BCC
K ₂ O	53,33	SiO ₂	54,15
CaO	23,70	K ₂ O	13,70
MgO	7,20	MgO	6,55
SO ₃	5,25	SO ₃	5,91
P ₂ O ₅	2,81	P ₂ O ₅	5,67
Cl	2,73	CaO	5,34
SiO ₂	1,89	Al ₂ O ₃	4,08
Al ₂ O ₃	1,73	Fe ₂ O ₃	2,06
Fe ₂ O ₃	1,02	Na ₂ O	1,14
Outros*	0,32	Outros**	1,39

*: soma da porcentagem em massa dos compostos inorgânicos CuO, MnO, SrO, ZnO e Br

**: soma da porcentagem em massa dos compostos inorgânicos Cl, TiO₂, ZnO, MnO, CuO, NiO, BaO, Cr₂O₃, SrO, Rb₂O e ZrO₂

Fonte: Elaboração Própria, 2021 e adaptado de Silva, 2017.

É possível observar na Tabela 9 que a composição química das cinzas da BCF, há abundância dos óxidos de potássio (K₂O) e de cálcio (CaO), com respectivamente 53,33%

e 23,70% da massa total. A existência de potássio pode acarretar na diminuição da transferência de massa, pois facilita a deposição de cinzas nas caldeiras e/ou nos reatores de conversão térmica, devido a formação de compostos de menor temperatura de fusão. Dessa forma, processos de co-combustão com outra biomassa de maior temperatura de fusão das cinzas é preferível quando se deseja utilizar a BCF.

E com relação ao óxido de cálcio (CaO) que é o segundo elemento com maior concentração nas cinzas da BCF, como pode ser visto na Tabela 9, esse elemento é normalmente empregado como catalisador nas reações de pirólise, por causa da sua eficácia de desoxigenação de ácidos na forma de CO₂.

Com base nos resultados da análise da FRX mostrada na Tabela 9, percebe-se que o óxido de silício (SiO₂) é o componente mais abundante nas cinzas do BCC, representando 54,15% da massa total, no qual, pode estar associado a forma em que o material é armazenado. No entanto, conforme Fabbri, Torri e Baravelli (2007) o rendimento de líquido formado durante a pirólise da celulose é menor na presença de óxido de silício, quando comparado com os outros óxidos.

Nota-se também que o óxido de potássio (K₂O) é o segundo componente em maior concentração nas cinzas do BCC como foi visto na Tabela 9. Em processo de combustão o potássio, associado ao silício, apresenta um efeito negativo ao sistema, uma vez que, esses compostos podem reagir formando álcali silicatos, o qual fundem em baixas temperaturas (SILVA, 2017). Em contrapartida, no processo de pirólise, a presença de potássio promove a formação de compostos moleculares leves e diminui a formação de levoglucosano a partir da celulose (EOM, I. *et al.*, 2012).

5.3 Análise termogravimétrica (TG) e termogravimetria diferencial (DTG) da BCF e do BCC em atmosfera inerte e atmosfera oxidante

A Figura 12, mostra a sobreposição das curvas termogravimétricas (TG) e sua derivada (DTG) da biomassa BCF em função do tempo, em atmosfera inerte.

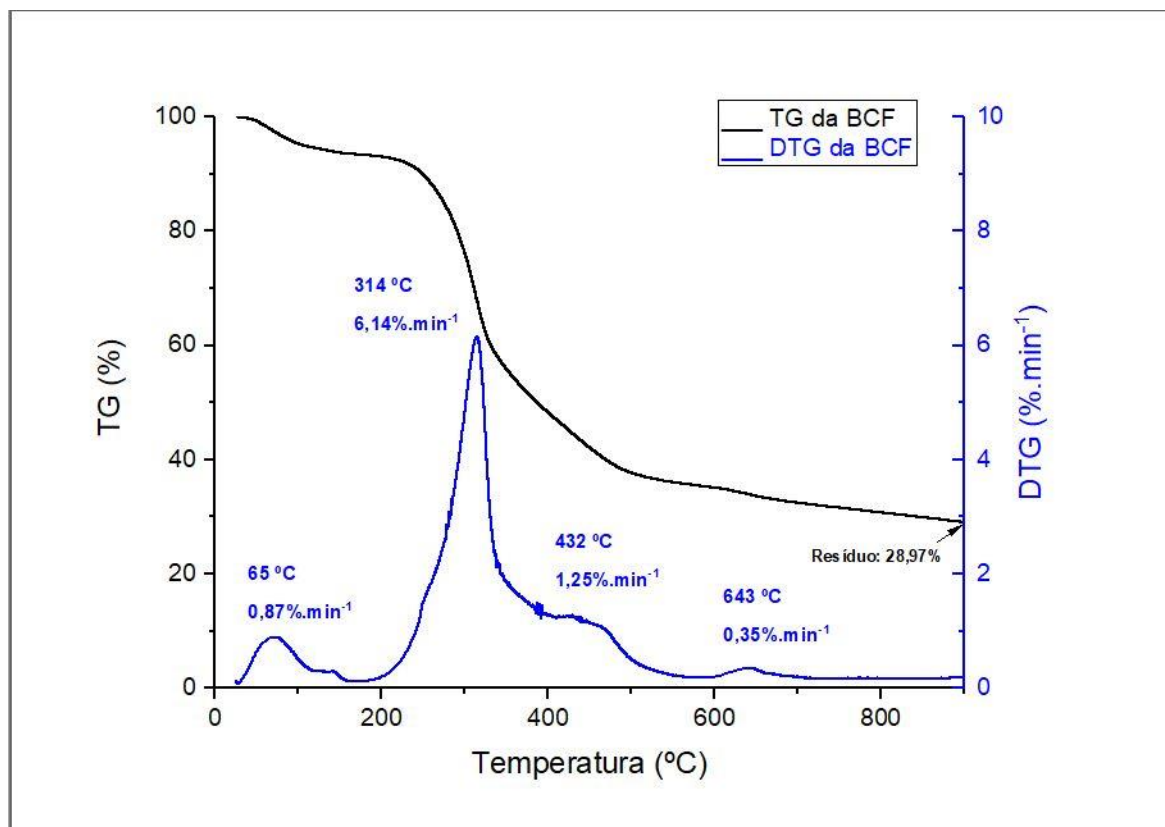


Figura 12. Curva (—) TG e (—) DTG de uma amostra da BCF a uma razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera inerte.
Fonte: Elaboração própria, 2021.

Observa-se na curva de perda de massa (TG) da BCF na Figura 12 que, a partir da temperatura ambiente até aproximadamente 150°C , houve uma perda de umidade residual de 6%, correspondendo ao processo de secagem.

A partir da faixa de temperatura de 150°C até perto dos 330°C , como pode ser notado na Figura 12, tem-se o processo de devolatilização (pirólise), na qual por meio da curva TG nota-se que ocorre perda de massa de 33% nessa região, que pode ser definida pela decomposição térmica da hemicelulose, onde de acordo com Braz (2014) a decomposição da hemicelulose acontece aproximadamente na temperatura de 300°C . Através da curva DTG nota-se a formação de um pequeno ombro na faixa de temperatura entre 150°C a 270°C , que pode estar relacionado com a decomposição principalmente da hemicelulose, uma vez que, a hemicelulose tem uma cadeia menor, no qual é decomposta de forma mais fácil do que a celulose (YANG et al., 2007).

Posteriormente, através da curva TG em torno de 330°C a 580°C , é visto que ocorre perda de massa de 25% nesse estágio, que pode ser definida pela decomposição térmica da celulose, no qual segundo Caliari et al. (2017) a decomposição da celulose

ocorre em torno de 250 °C a 600 °C. O pico de decomposição térmica na curva DTG, com uma alta velocidade de perda de massa ($6,14\%.\text{min}^{-1}$) encontra-se na temperatura de 314 °C e outro pico é notado nessa mesma região, sendo na temperatura de aproximadamente 432 °C com uma velocidade de perda de massa de $1,25.\text{min}^{-1}$.

Em 643 °C é verificado um pico de decomposição térmica na curva DTG, com velocidade de perda de massa ($0,35\%.\text{min}^{-1}$), no qual pode estar relacionado com a degradação da lignina e de outros materiais de maior peso molecular, segundo Dhyani e Bhaskar (2017) como é descrito na literatura, a lignina é o composto mais difícil de se decompor e ocorre entre a temperatura ambiente até aproximadamente 900 °C. Deste modo, a partir da curva TG na faixa de temperatura de 580 °C até 900 °C, observa-se que 6% da massa do material decompõe-se termicamente nesta região.

Por último, ao final de todo o processo aproximadamente 29% de resíduo (biochar) é gerado, visto que, o biochar é um material enriquecido com carbono que possui inúmeras utilidades, dentre elas o aproveitamento energético durante o processo de combustão (HOSSAIN *et al.*, 2016).

Uma vez que, no trabalho elaborado por Medeiros (2016) onde uma das análises feitas foi o estudo da decomposição térmica por meio da pirólise, foi observado no final do processo que foi gerado 52,92% de biochar de uma amostra de resíduo de limpeza do pátio do decantador de madeira, no qual esse teor pode ser caracterizado por um possível aumento da resistência na transferência de massa devido à alta concentração de carbono fixo, carbono esse visto como estável.

Na Figura 13, é apresentada a sobreposição das curvas TG e DTG da biomassa BCC em função do tempo, em atmosfera inerte.

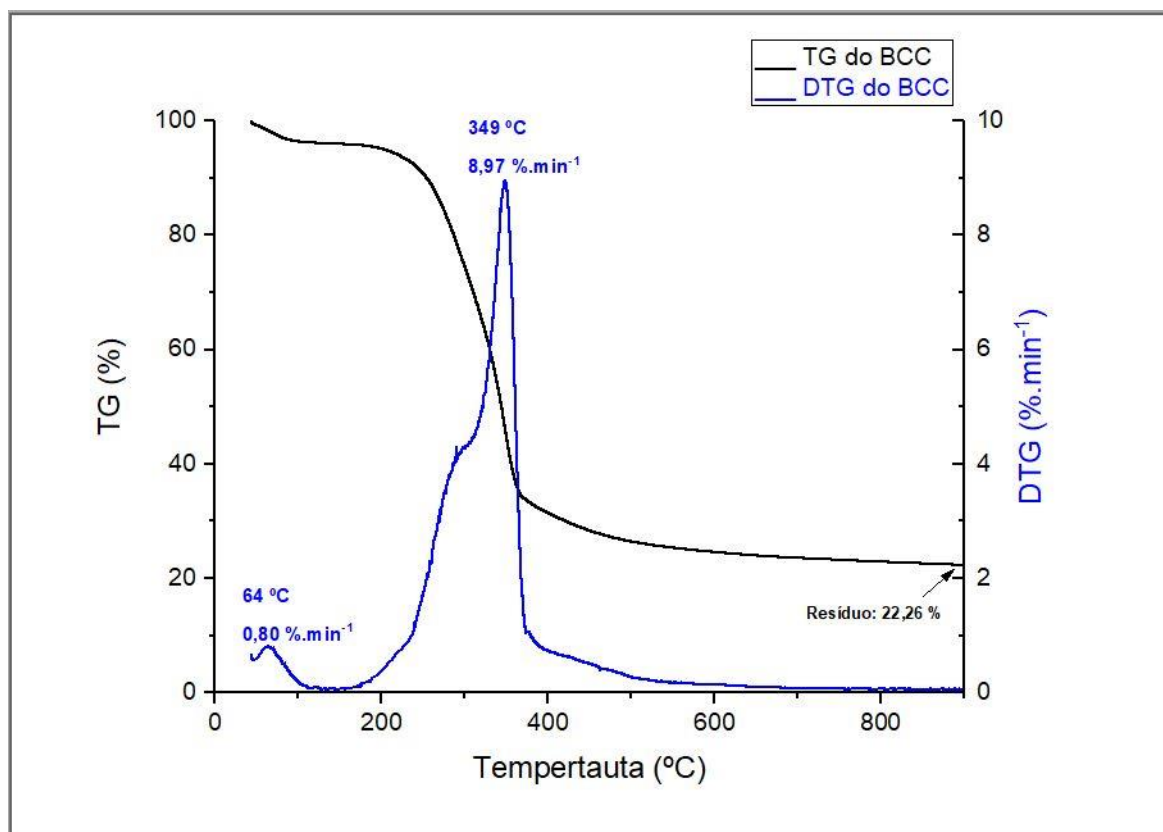


Figura 13. Curva (—) TG e (—) DTG de uma amostra de BCC a uma razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera inerte.
Fonte: Elaboração própria, 2021.

Percebe-se na curva TG do BCC na Figura 13, que em temperatura inferior à 150°C a amostra perdeu 4% de umidade residual (processo de secagem).

A princípio entre as temperaturas de 150°C a 320°C nota-se a presença de um ombro no pico na curva DTG, sendo este um possível pico de decomposição da hemicelulose e lignina, além da decomposição térmica de alguns extratos orgânicos presentes na amostra (CELEBI e KARATEPE, 2015). Conforme Yang *et al.* (2007) a decomposição da lignina em atmosfera inerte começa a baixas temperaturas e acontece de forma lenta sob uma grande faixa de temperatura, em contrapartida, a hemicelulose se decompõe rapidamente entre a região de temperatura de 220°C a 315°C , logo, nessa região há decomposição térmica majoritária da hemicelulose. No qual, a partir da curva TG entre as temperaturas observa-se que 30% da massa do material decompõe-se termicamente nesta região.

Em seguida, por volta de 320°C a 380°C aproximadamente, é verificado um pico de decomposição térmica na curva DTG, com uma velocidade de perda de massa de $8,97\%.\text{min}^{-1}$ em torno de 349°C . Essa área pode ser definida pela decomposição

majoritária das moléculas que constituem a celulose com perda de massa de 33%, onde de acordo com Yang *et al.* (2007) ocorre entre as temperaturas de 310 °C a 400 °C.

No final, depois da decomposição da celulose é possível observar que entre a faixa de 380 °C a 900 °C, pode ter acontecido a decomposição térmica da lignina, com perda de massa de 11%, visto que, a lignina é o último componente a ser oxidado completamente. Ao final de todo o processo aproximadamente 22% de resíduo (biochar) é produzido.

Quando as análises são feitas em atmosfera oxidante as perdas de massa, e o resultado da TG e DTG são relacionadas à liberação de umidade e material volátil, seguida de oxidação dos materiais voláteis mais pesados e do carbono fixo (LIRA; SILVA, 2015).

O resultado do comportamento dos resíduos em processo de combustão é apresentado na Figura 14. Onde é possível observar a sobreposição das curvas TG e DTG da biomassa BCF em função do tempo, em atmosfera oxidante.

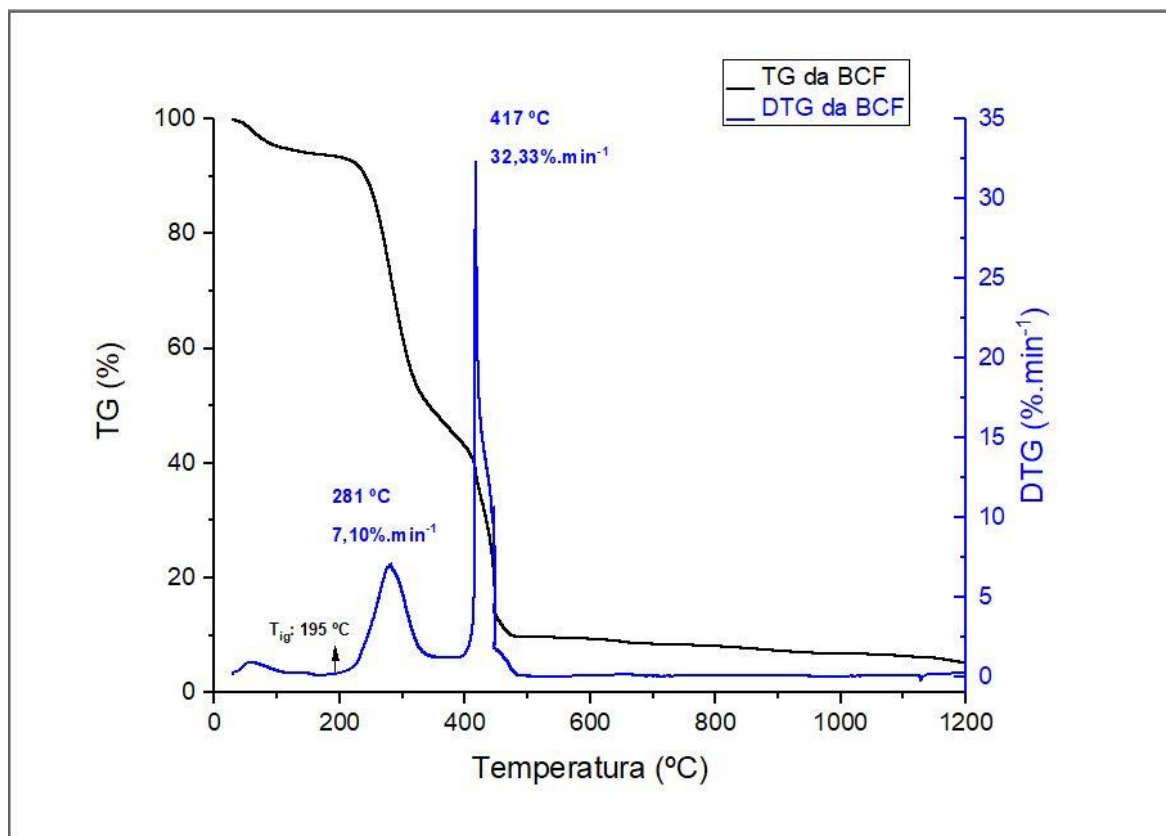


Figura 14. Curva de (—) TG e (—) DTG de uma amostra da BCF a uma razão de aquecimento 10°C.min⁻¹, em atmosfera oxidante.

Fonte: Elaboração própria, 2021.

Na Figura 14, percebe-se que as regiões com perda de massa foram representadas pelas etapas de secagem, devolatilização (pirólise) e oxidação (regiões habituais em processos de combustão) (LIRA; SILVA, 2015). A etapa de secagem deve-se à liberação

de umidade residual da amostra que ocorre em temperaturas inferiores a 150 °C, no qual foi de 6%.

Na faixa de temperatura de aproximadamente 150 °C a 350 °C, normalmente acontece a liberação do material volátil, pois de acordo com Fang et al. (2013) citam que a matéria volátil pode volatilizar, inflamar e queimar em menores temperaturas, no qual favorecem a ignição e a combustão. Por meio da curva TG a amostra teve uma perda de massa de 45%, e através da curva DTG a velocidade de perda de massa ($7,10\%.\text{min}^{-1}$) nesse estágio é máxima quando alcança 281 °C.

Além de que, foi identificada a temperatura ignição (Tig), visto que, é nessa temperatura que a umidade não existe e começa a queima da amostra (DEMIRBAS, 2005). Como também, é nessa temperatura que o pico de liberação do material volátil inicia. Logo, a partir da curva DTG nota-se que a Tig é aproximadamente 195 °C.

Por meio da curva TG entre as temperaturas de aproximadamente 350 °C a 475 °C, é visto que ocorre perda de massa de 39% nessa região, que pode ser definida pela decomposição térmica dos voláteis mais pesados e do carbono fixo. Conforme LIRA e SILVA (2015) os picos em temperaturas mais elevadas, acima de 400 °C, são possivelmente referentes à queima dos materiais voláteis de maior peso molecular e do carbono fixo. O pico de decomposição térmica na curva DTG, com velocidade de perda de massa de $32,33\%.\text{min}^{-1}$, encontra-se na temperatura de 417 °C.

E quanto as cinzas da biomassa BCF, verifica-se que a amostra apresentou estabilidade térmica acerca da temperatura de 475 °C, restando somente as cinzas no qual por meio da curva TG representou 16%.

Por meio da Figura 15, é apresentada a sobreposição das curvas TG e DTG da biomassa BCC em função do tempo, em atmosfera oxidante.

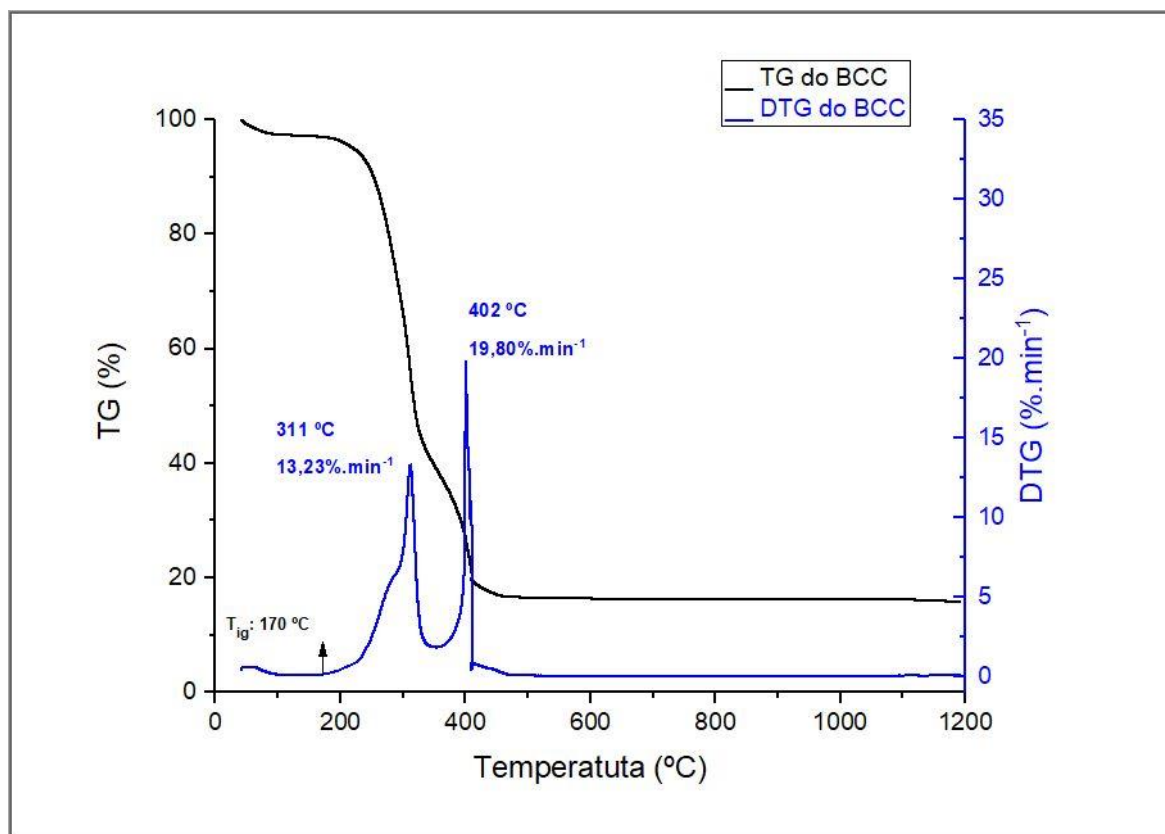


Figura 15. Curva de (—) TG e (—) DTG de uma amostra de BCC a uma razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera oxidante.

Fonte: Elaboração própria, 2021.

A Figura 15 mostra que a liberação de umidade residual da amostra acontece em temperaturas inferiores a 150°C , com perda de massa em torno de 3%. E a T_{ig} é aproximadamente 170°C .

Entre as temperaturas de 150°C a 350°C geralmente ocorre a decomposição térmica do material volátil, pois mediante da curva TG a amostra teve uma perda de massa de 57%, e por meio da curva DTG constata-se que a velocidade de perda de massa ($13,23\%.\text{min}^{-1}$) nessa região é máxima quando alcança 311°C .

Posteriormente, através da curva TG entre as temperaturas de aproximadamente 350°C a 450°C , é percebido uma perda de massa de 23% nessa região, que pode ser caracterizada pela decomposição do material volátil mais pesado e do carbono fixo residual. O pico de decomposição térmica na curva DTG, com velocidade de perda de massa de $19,80\%.\text{min}^{-1}$, encontra-se na temperatura de 402°C .

E com relação as cinzas da biomassa BCC, evidencia que na atmosfera oxidante, acima da temperatura de 450°C não é vista mais perda de massa, o que aponta que não há

nenhuma outra reação na amostra, ficando somente as cinzas no qual por meio da curva TG representou 16%.

Logo, observa-se que por meio das Figuras 12 e 13 que as amostras da BCF e do BCC apresentam diferentes proporções dos seus elementos, onde resulta em diferentes comportamentos no decorrer do processo de pirólise (RAVEENDRAN et al., 1996). Além do mais, a partir da faixa de temperatura de aproximadamente 150 °C, começou o processo de devolatilização (decomposição pirolítica) em ambas amostras (BCF e BCC), essa faixa abrange com a fase do desprendimento dos compostos voláteis, na qual ocorre a quebra das ligações químicas das moléculas dos principais compostos orgânicos que compõem a biomassa lignocelulósica (celulose, hemicelulose e lignina) gerando compostos mais leves (MARAFON et al., 2016).

Como também é notado que cada amostra de BCF e BCC (Figuras 14 e 15) em atmosfera oxidante exibiu um comportamento diferente com distintos números de picos referentes às perdas de massa quanto comparadas com as amostras em atmosfera inerte. E que em atmosfera oxidante houve uma estabilidade térmica das amostras em temperaturas inferiores a partir dos 450 °C a 475 °C, onde não ocorreu mais nenhuma reação nas amostras.

5.4 Estudo do comportamento da co-combustão da BCF e do BCC

A Figura 16, retrata sobre o processo de co-combustão, no qual é possível analisar a sobreposição das curvas TG e DTG das misturas de 25% de BCF com 75% de BCC em função do tempo.

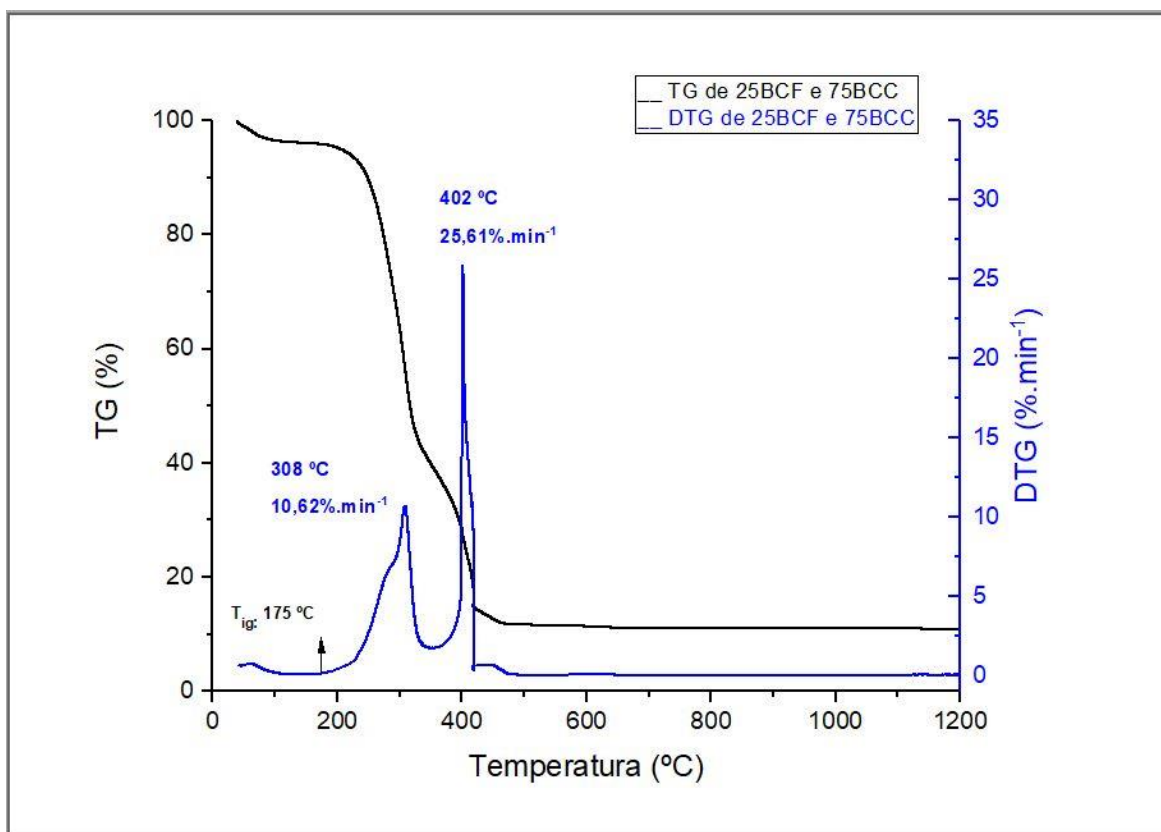


Figura 16. Curva de (—) TG e (—) DTG da co-combustão de 25 % de BCF com 75% de BCC a uma razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Fonte: Elaboração própria, 2021.

A partir da Figura 16, nota-se que o processo de secagem se dá a temperaturas inferiores a 150°C . Entre o intervalo em torno de 150°C a 350°C há a decomposição do material volátil, que conforme a curva TG teve uma perda de 56% nessa etapa e velocidade de perda de massa ($10,62\%.\text{min}^{-1}$) na curva DTG é máxima quando atinge 308°C .

Em aproximadamente 175°C tem-se a T_{ig} . Através da curva TG por volta de 350°C a 480°C , há a decomposição térmica dos materiais voláteis mais pesados e do carbono fixo residual, com perda de massa de 28%. E em consoante com a curva DTG na temperatura de 402°C resulta em uma velocidade de perda de massa de $25,61\%.\text{min}^{-1}$.

E a partir da temperatura de 480°C até o final do processo, a amostra de 25% de BCF com 75% de BCC teve uma estabilidade térmica, na qual resultou em 11% de cinzas.

Já com relação à mistura ao processo de co-combustão de 50% de BCF com 50% de BCC, pode ser visto na Figura 17.

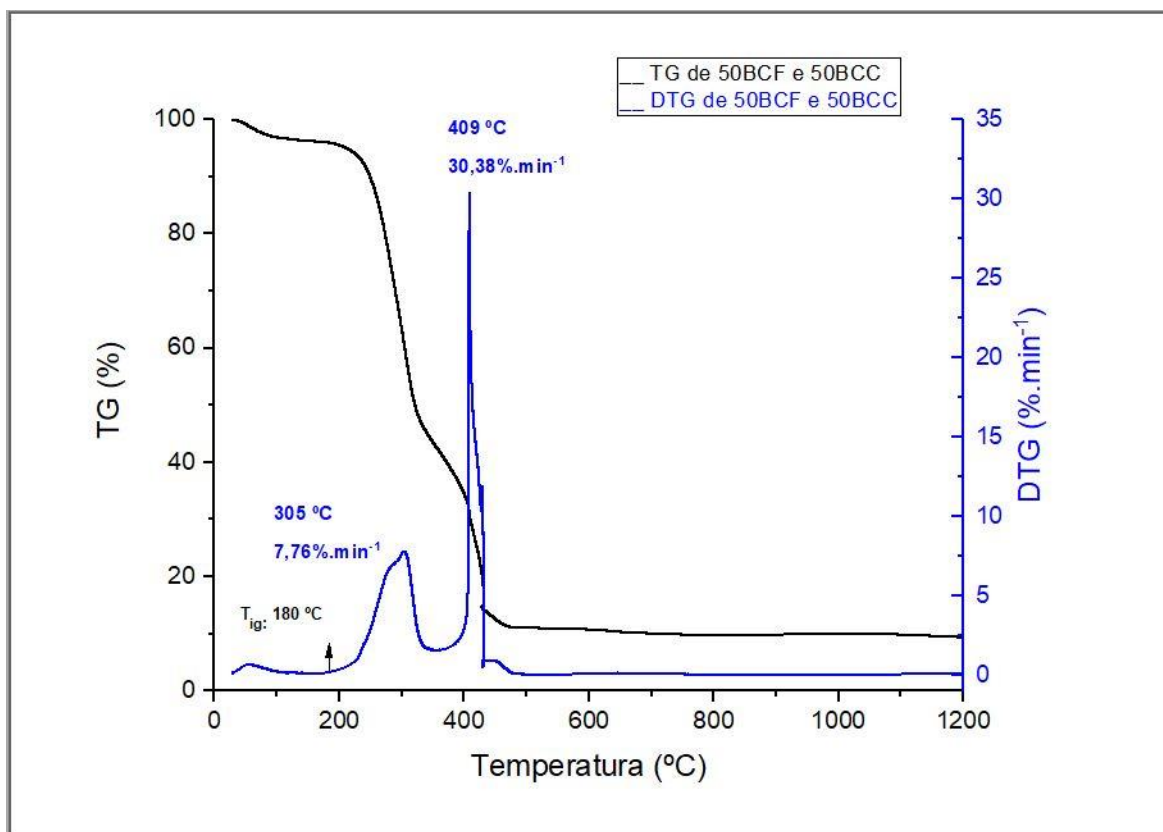


Figura 17. Curva de (—) TG e (—) DTG da co-combustão de 50% de BCF com 50% de BCC a uma razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.
Fonte: Elaboração própria, 2021.

Por meio da curva TG (Figura 17) enxerga-se que até a temperatura de 150°C a amostra de 50% de BCF com 50% de BCC teve perda de umidade residual de 4% e a T_{ig} é em aproximadamente 180°C .

A liberação de material volátil aconteceu na faixa de temperatura de 150°C a 350°C (Curva TG) com perda de massa de 53% nessa etapa e um pico é formado com velocidade de perda de massa de $7,76\%.\text{min}^{-1}$ quando atinge os 305°C (Curva DTG).

Por volta de 350°C a 480°C , tem-se uma perda de massa de 32% nessa região, que pode ser descrita como a decomposição dos voláteis mais pesados e do carbono fixo. Além disso, um segundo pico de decomposição térmica na curva DTG é formado na temperatura de 409°C , com uma alta velocidade de perda de massa ($30,38\%.\text{min}^{-1}$), que pode ser caracterizada como a degradação majoritária dos voláteis mais pesados, visto que, conforme Isaac e Bada (2020), a decomposição do material volátil de maior peso molecular da amostra de Carvão *run-of-mine* (ROM) aconteceu na faixa de temperatura dos 320°C a 434°C .

Desde que atingiu aproximadamente a temperatura de 480 °C até 1200 °C a mistura de 50% de BCF com 50% de BCC não ocorreu mais nenhuma reação na amostra e produziu 9% de cinzas ao final do processo.

E por fim, a Figura 18 apresenta o processo de co-combustão de 75% de BCF com 25% de BCC.

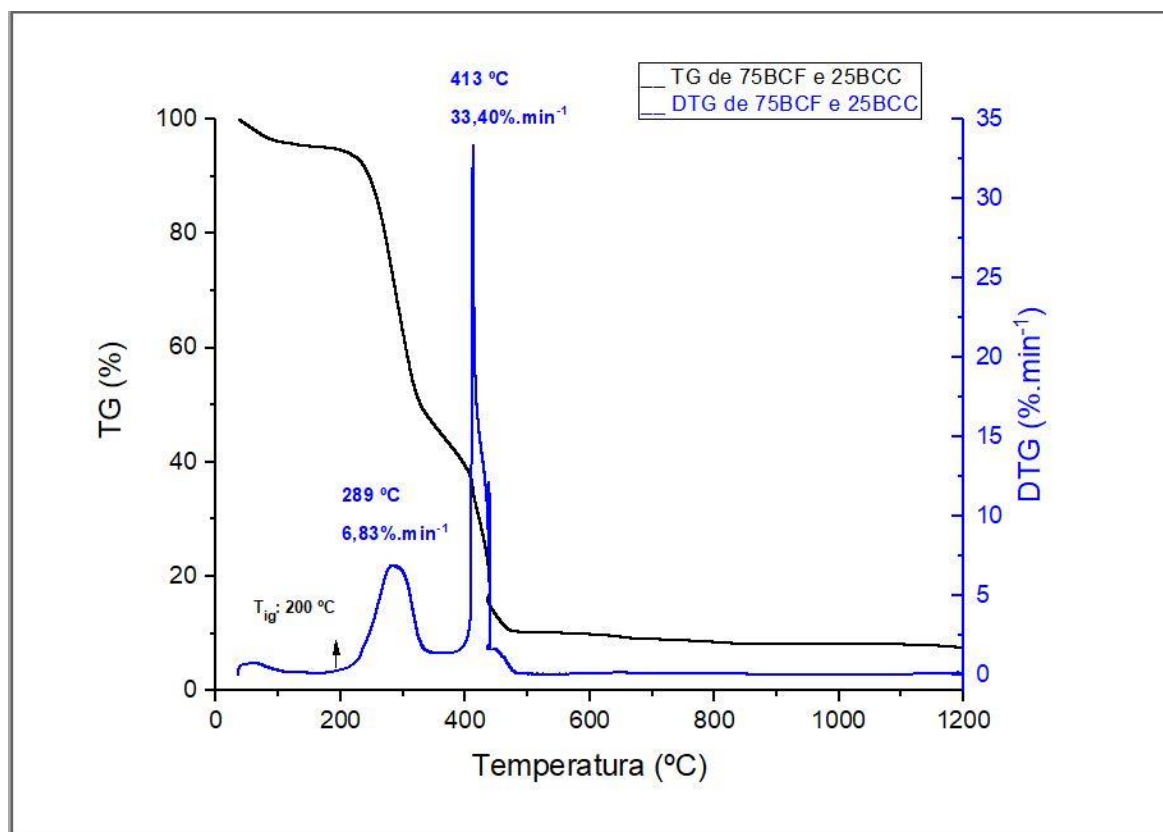


Figura 18. Curva de (—) TG e (—) DTG da co-combustão de 75% de BCF com 25% de BCC a uma razão de aquecimento 10°C.min⁻¹.

Fonte: Elaboração própria, 2021.

Na curva de TG (Figura 18), a amostra de 75% de BCF com 25% de BCC perdeu 5% de umidade residual, em temperatura inferior a 150 °C. Entre 150 °C a 350 °C ocorreu a decomposição de 49% do material volátil e a partir da curva DTG a velocidade de perda de massa de 6,83%.min⁻¹ ocorrendo a 289 °C. A T_{ig} é de aproximadamente 200 °C (Curva DTG).

Verifica-se que no intervalo de 350 °C a 480 °C pode ter acontecido tanto a degradação dos materiais voláteis mais pesados quanto do carbono fixo residual, que conforme a curva TG a perda foi de 36% de massa da amostra. E através da curva DTG na temperatura de 413 °C um novo pico é formado. Segundo Magida et al. (2019) o carvão betuminoso apresentou decomposição semelhante à das microalgas, no qual em torno dos

315 °C a 629 °C houve a formação de um pico forte na curva DTG, onde este pico pode ser atribuído a devolatização e combustão simultânea do material volátil de maior peso molecular e do carbono fixo.

Constata-se ainda que a amostra de 75% de BCF com 25% de BCC submetida à atmosfera oxidante foi totalmente decomposta até os 480 °C quando atingiu estabilidade térmica, restando-lhe apenas cinzas, com um percentual de 7% (Curva TG).

Portanto, após as análises das Figuras 16, 17 e 18 pode-se perceber que ambas proporções de misturas de BCF com BCC apresentam valores distintos de Tig que variam entre 175 °C a 200 °C, sendo que a mistura de 25% de BCF com 75% de BCC é a mais fácil de inflamar em relação as outras misturas, visto que, essa proporção teve a menor Tig, no qual, de acordo com Isaac e Bada (2020) na co-combustão de RDF com os dois carvões sul-africanos usados no estudo, notaram que as amostras de RDF são mais reativas do que as amostras de carvão, pois elas se inflamam e queimam a uma temperatura mais baixa. Além disso, a maior perda de massa acontece em ambas amostras em aproximadamente 150 °C a 350 °C. A mistura de 25% de BCF com 75% de BCC é apontada como a mais reativa, visto que, teve a maior taxa de perda de massa a uma menor temperatura com $25\%.\text{min}^{-1}$ a 402 °C. E a mistura de 75% de BCF com 25% de BCC foi a que produziu menor quantidade de cinzas (7%) no qual pode ser indicador de que houve uma grande oxidação do material da amostra, onde segundo Borges (2015) a presença de baixo teor de cinzas pode se referir a uma boa aplicabilidade de biomassas em processos termoquímicos de conversão energética.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi possível ter uma visão geral como são abordados os artigos sobre o processo de co-combustão de biomassas e os parâmetros cinéticos, além de que, foi possível verificar a utilização da borra de café (BCF) e do bagaço de cana-de-açúcar (BCC) para fins energéticos utilizando o processo de co-combustão. A utilização de resíduos sólidos como fonte de energia é uma opção, que além de dar um destino a esses resíduos, irá contribuir para reduzir a disposição em aterros sanitários ou industriais.

Por meio do estudo bibliométrico dos bancos de dados *Web of Science* e *Science Direct*, foi observado que na maioria dos estudos realizaram a co-combustão entre biomassas com carvão e que com a co-combustão o valor da energia de ativação (E_a) foi menor do que a combustão de cada resíduo individualmente, além de que, a co-combustão pode melhorar as características de combustão.

Os resultados da análise imediata indicaram que os teores de material volátil encontrados tanto para as amostras de BCF como BCC com 69,25% e 76,92%, respectivamente, como os do carbono fixo da BCF (20,70%) e do BCC (15,18%), indicaram que há uma grande quantidade de compostos que podem ser devolatilizados, o que torna o combustível sólido mais reativo.

Com relação aos valores obtidos do PCS da BCF (18,34 MJ.kg⁻¹) e do BCC (18,05 MJ.kg⁻¹), notou-se que os valores encontrados são comparáveis aos dos combustíveis tradicionais de biomassa que já foram utilizadas para fins energéticos. No entanto, deve-se levar em conta as cinzas com altos teores de K₂O, visto que, ambas amostras (BCF e BCC) apresentaram presença desse composto inorgânico, podendo acarretar em problemas de incrustações no equipamento durante o processo de conversão térmica.

E a partir das análises termogravimétricas percebe-se que o início da degradação da BCF e do BCC ocorreu na faixa dos 150 °C, além de que, na atmosfera oxidante teve uma estabilidade térmica das amostras em temperaturas inferiores (a partir dos 450 °C). Com relação ao processo de co-combustão, observou-se que a maior perda de massa acontece em aproximadamente 150 °C a 350 °C em todas as misturas, e a mistura de 25% de BCF com 75% de BCC foi a mais reativa seja pela Tig (175 °C) ser a menor entre elas e por ter tido a maior taxa de perda de massa a uma menor temperatura com 25%.min⁻¹ a 402°C. Já

a mistura de 75% de BCF com 25% de BCC foi a que gerou menos cinzas (7%), o que pode estar associado a uma grande oxidação que o material teve durante o processo.

Desse modo, percebe-se que as biomassas BCF e BCC e as misturas de 25% de BCF com 75% de BCC, 50% de BCF com 50% de BCC e 75% de BCF com 25% de BCC, poderão ter uma boa aplicabilidade no seu aproveitamento para fins energéticos nos processos de combustão. Além disso, o processo de co-combustão é uma alternativa promissora, visto que, contribui na redução do uso de combustíveis fósseis, uma vez que há uma grande disponibilidade de resíduos (biomassas) para serem utilizados simultaneamente, como também pelo baixo teor de cinzas que é produzido se comparado com a combustão dos resíduos de forma isolada.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar a análise elementar da borra de café (BCF) e do bagaço de cana-de-açúcar (BCC);
- Analisar o poder calorífico através da bomba calorimétrica e verificar com os resultados obtidos pelos cálculos;
- Estudar a cinética do processo de combustão e co-combustão das biomassas estudadas;
- Realizar a co-combustão com outras biomassas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABUELNUOR, A. A. A. Characteristics of biomass in flameless combustion: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**: 33, p. 363- 370, 2014.

AKHTAR, A.; KREPL, V.; IVANOVA, T. A Combined Overview of Combustion, Pyrolysis, and Gasification of Biomass. **Energy Fuels**, v. 32, p. 7294–7318. Julho 2018.

ALVARENGA, L. M. **Pirólise de resíduos de embalagens cartonadas e seus componentes puros: uma avaliação cinética**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2013.

ÁLVAREZ, A; PIZARRO, C.; GARCÍA, R.; BUENO, J.L.; LAVÍN, A.G. Determination of kinetic parameters for biomass combustion. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 36–43, 2016.

ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; FILHO, V. F. S.; ALVES, R. F.; GALDINO, W. V. A.; ANDERSEN, S. L. F.; SENA, R. F. Determination of the Bioenergy Potential of Brazilian Pine-Fruit Shell via Pyrolysis Kinetics, Thermodynamic Study, and Evolved Gas Analysis. **Bioenergy Research**, v. 12, n. 1, p. 168–183, 2019.

AL-SHEMMERI, T. T.; YEDLA, R.; WARDLE, D. Thermal Characteristics of Various Biomass Fuels in a Small Scale Biomass Combustor. **Applied Thermal Engineering**, v. 85, p. 243–251, 2015.

ANDRIĆ, I. et al. Environmental performance assessment of retrofitting existing coal fired power plants to co-firing with biomass: carbon footprint and emergy approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 103, p. 13–27, set. 2015.

ANEEL (Brasil). **Atlas de energia elétrica**. 2. ed. Brasília, DF: 2005. Disponível em: < [http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa\(2\).pdf](http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa(2).pdf) >. Acesso em: 10 jan. 2020.

ARENALES RIVERA, J.; PÉREZ LÓPEZ, V.; RAMOS CASADO, R.; SÁNCHEZ HERVÁS, J.M. Thermal degradation of paper industry wastes from a recovered paper mill using TGA. Characterization and gasification test. **Waste Management**. 47, 225–235, 2016.

ASSUMPÇÃO, S. M. N. **Pré-tratamento químico combinado do bagaço da cana visando a produção de etanol de segunda geração**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia, 2015.

ASTM E1755-01, **Método de Teste Padrão para Cinzas em Biomassa**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2001.

ASTM D3176-89(2002), **Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1989.

ASTM E871-82(2013), **Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

ASTM E872-82(2019), **Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.

ASTM D5865 / D5865M-19, **Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.

ÁVILA, I. et al. Use of a fluidized bed combustor and thermogravimetric analyzer for the study of coal ignition temperature. **Applied Thermal Engineering**, v. 114, 2017.

ÁVILA, I. **Avanços nas pesquisas em combustão e mitigação de emissões na geração de energia: sistematização crítica da produção científica**. Tese (Livre-Docência) – Universidade Estadual de Paulista, Guaratinguetá, 2018.

BASU, P. **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory**. 2ª. ed. Burlington: Academic Press. p. 551. 2013.

BATISTA JÚNIOR, R. **Pirólise da Borra de Café: Cinética Química e Operação em Leito Fixo**. 2017. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação Rede Mineira de Química, Universidade Federal do Triângulo Mineiro - UFTM, Uberaba, MG, 2017.

BHUIYAN, A. A.; BLICBLAU, A. S.; NASER, J. Co-firing of biomass and slagging in industrial furnace: A review on modelling approach. **Journal of the Energy Institute**, v. 90, n. 6, p. 838–854, dez. 2017.

BÓREL, L. D. M. S. **Estudo de aplicação da pirólise rápida em leito de jorro para valorização de resíduos agroindustriais**. 2018. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia UFU, Uberlândia, MG, 2018.

BORGES, A. C. P. **Caracterização energética do cavaco de eucalyptus grandis “in natura” e torrefeito**. 2015. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Industrial, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

BORGES, R. S. M. **Estudo da combustão de briquetes aditivados numa salamandra**. 2020. 132f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia do Porto, Portugal, 2020.

BOUMANCHAR, I. et al. Investigation of (co)-combustion kinetics of biomass, coal and municipal solid wastes. **Waste Management**, v. 97, p. 10–18, 2019.

BRASIL, Lei nº 12.305 de 02 de agosto de 2010. **Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)**. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 23 mai. 2020.

BRAZ, C. E. M. **Caracterização de biomassa lignocelulósica para uso em processos térmicos de geração de energia**. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

BRIDGWATER, A. V. Pyrolysis of biomass. In *Biomass Power for the World: Transformations to Effective Use*; **Pan Stanford Publishing** Pte. Ltd.; pp 473–513, 2015.

BURATTI, C. et al. Thermogravimetric analysis of the behavior of sub-bituminous coal and cellulosic ethanol residue during co-combustion. **Bioresource Technology**, v. 186, p. 154–162, jun. 2015.

CABEZA, A. et al. Autocatalytic kinetic model for thermogravimetric analysis and composition estimation of biomass and polymeric fractions. **Fuel**, v. 148, p. 212–225, may 2015.

CAI, Z.; MA, X.; FANG, S.; YU, Z.; LIN, Y. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of eucalyptus residues and paper mill sludge. **Applied Thermal Engineering**: 106, p. 938-943, 2016.

CAI, J.; HE, Y.; YU, X.; BANKS, S. W.; ZHANG, X.; YU, Y.; LIU, R.; BRIDGWATER, A. V. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, n. 1, p. 309–322, 2017.

CAI, H.; ZOU, H.; LIU, J.; XIE, W.; KUO, J.; BUYUKADA, M.; EVRENDILEK, F. Thermal degradations and processes of waste tea and tea leaves via TG-FTIR: Combustion performances, kinetics, thermodynamics, products and optimization. **Bioresource Technology**, v. 268, n. August, p. 715–725, 2018.

CALIARI, Í. P.; BARBOSA, M. H. P.; FERREIRA, S. O.; TEÓFILO, R. F. Estimation of cellulose crystallinity of sugarcane biomass using near infrared spectroscopy and multivariate analysis methods. **Carbohydrate Polymers**, 158, p. 20–28, 2017.

CANETTIERI, E. V. et al. Physicochemical and thermal characteristics of sugarcane straw and its cellulignin. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 40, p. 1–13, 2018.

CARRIER, M. et al. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 298–307, 2011.

CARRIER, M., JOUBERT, J.-E., DANJE, S., HUGO, T., GÖRGENS, J., & KNOETZE, J. (HANSIE). Impact of the lignocellulosic material on fast pyrolysis yields and product quality. **Bioresource Technology**, v. 150, p. 129–138, dez. 2013.

CELEBI, M. C.; KARATEPE, N. An investigation of thermal decomposition behavior of hazelnut shells. **International Journal of Green Energy**: 12, p. 93-97, 2015.

CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, v. 82, p. 1051-1063, 2002.

CHEN, N.; REN, J.; YE, Z.; XU, Q.; LIU, J.; SUN, S. Kinetics of coffee industrial residue pyrolysis using distributed activation energy model and components separation of bio-oil by sequencing temperature raising pyrolysis. **Bioresource Technology**, 221, p. 534-540, 2016.

CHEN, J. et al. Investigation of co-combustion characteristics of sewage sludge and coffee grounds mixtures using thermogravimetric analysis coupled to artificial neural networks modeling. **Bioresource Technology**, v. 225, p. 234-245, 2017.

CHEN, C. et al. Co-Combustion Characteristics and Kinetics of Microalgae *Chlorella Vulgaris* and Coal through TGA. **Combustion Science and Technology**, v. 192, n. 1, p. 26-45, 2020.

CHOI, Y. S.; CHOI, S. K.; KIM, S. J.; JEONG, Y. W.; SOYSA, R.; RAHMAN, T. Fast pyrolysis of coffee ground in a Tilted-Slide Reactor and Characteristics of Biocrude oil. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, 36, p. 655-661, 2017.

CIESLINSKI, J. E. F. **Estudo da emissão e do controle dos gases e particulados provenientes da queima da biomassa**. 157p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, 2014.

COELHO, G. O. **Desenvolvimento e caracterização de filmes biopoliméricos compostos majoritariamente por galactomananas recuperadas da borra de café**. 2019. 149f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

CONAB. **Boletim da safra de cana-de-açúcar**. 2018. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar>> Acesso em: Set 2020.

CONAB. **Série Histórica das Safras**. 2021. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras>. Acesso em: Jul 2021.

DA SILVA, J. C. G.; ANDERSEN, S. L. F.; COSTA, R. L.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J. Bioenergetic potential of Ponkan peel waste (*Citrus reticulata*) pyrolysis by kinetic modelling and product characterization. **Biomass and Bioenergy**, v. 131, n. November, p. 1-9, 2019.

DAL-BÓ, V. **Potencialidades para o aproveitamento de biomassa de casca de café robusta para a geração de energia**. 2016. 136f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Energia, Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2016.

DENARI, G.B. CAVALHEIRO, E.T.G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos: IQSC, 2012.

DE MELLO, F. M. **Controle nebuloso (“fuzzy”) aplicado à combustão em caldeiras a bagaço de cana**. 2018. 107f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.

DEMIRBAS, A. Calculation of higher heating values of biomass fuels. **Fuel**: 76, n. 5, p. 431- 434, 1997.

DEMIRBAS, A. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. **Progress in Energy and Combustion Science**: 31, p. 171-192, 2005.

DE SALES, C.A.V.B.; MAYA, D.M.Y.; LORA, E.E.S.; JAÉN, R.L.; REYES, A.M.M.; GONZÁLEZ, A.M. Experimental study on biomass (*Eucalyptus* spp.) gasification in a two stage downdraft reactor by using mixtures of air, saturated steam and oxygen as gasifying agents. **Energy Convers Management** 145:314–323, 2017.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, p. 1-22, 2017.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. Kinetic Analysis of Biomass Pyrolysis. In: KHANAL, T. B. et al. (Eds.). **Waste Biorefinery**. Ed. Elsevier. p. 39–83, 2018.

DONATO, D. B.; SILVA, C. M. S. da; MAGALHAES, M. A. de; ARAÚJO JÚNIOR, A.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R. Propriedades de briquetes obtidos de finos de carvão vegetal. **Revista Ciência da Madeira**, v. 6, n. 2, set. 2015.

DOYLE. Estimating Isothermal Life from Thermogravimetric Data. *Applied Polymer Science*, v. VI, n. 24, p. 639–642, 1962.

DURÁN, C. A. A.; TSUKUI, A.; SANTOS, F. K. F; MARTINEZ, S. T.; BIZZO, H. R.; REZENDE, C. M. Café: Aspectos Gerais e seu Aproveitamento para além da Bebida. **Revista Virtual Química**, vol. 9, nº 1, p. 107-134, 2017.

DUTRA, C. V.; GOMES, C. V. A Fluorescência de Raio-X na Geologia. In: FORMOSO, M. L. L., et al. **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 1984. Cap. 3, p. 84-120.

EICHLER, P.; TOLEDO, M.; MACHADO, G; LEON, S; NUNES, T.; FARIA, D.; GOMES, F.; SANTOS, F. **Potencial energético da biomassa florestal**. In: 4º. Anuário Brasileiro das Indústrias de Biomassa e Energias Renováveis, 2016.

EL-SAYED, S. A.; MOSTAFA, M. E. Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG). **Energy Conversion and Management**, v. 85, p. 165-172, 2014.

ENGİN, B.; ATAĞÜL, H. Air and oxy-fuel combustion kinetics of low rank lignites. **Journal of the Energy Institute**, v. 91, n. 2, p. 311–322, abr. 2018.

EPE. 2018. **Papel da Biomassa na Expansão da Geração de Energia Elétrica**. 2018. 26f. Empresa de Pesquisa Energética, Rio de Janeiro, 2008.

EPE. 2021. **Balanco Energético Nacional** (ano-base 2020). Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2021>>. Acesso em: 01 set 2021.

FABBRI, D.; TORRI, C.; BARAVELLI, V. Effect of zeolites and nanopowder metal oxides on the distribution of chiral anhydrosugars evolved from pyrolysis of cellulose: An analytical study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 80, p. 24-29, 2007.

FANG, X.; *et al.* A weighted average global process model based on two stage kinetic scheme for biomass combustion. **Biomass and Bioenergy**: 48, p. 43-50, 2013.

FERMOSO, J.; MASEK, O. Thermochemical decomposition of coffee ground Residues by TG-MS: a kinetic study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 130, p. 358-367, 2017.

FERNANDES, E. *et al.* Sugar and ethanol production process from sugarcane. In: MURPHY R. Sugarcane: production systems, uses and economic importance. Nova Iorque: **Nova Science Publishers**, p. 193-216, 2017.

FERNANDES, E. S. **Efeito da granulometria no pré-tratamento ácido, acessibilidade, superfície exposta da lignina e sacarificação enzimática do bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Ciências Biológicas, Universidade Estadual de Paulista, São Paulo, 2018.

FILHO, V. F. N. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios x por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF)**. [S.l.]: Raios-X, UFC, 1999. Disponível em: <http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2012/10/EDXRF_TXRF.pdf>. Acesso em: 30 jun. 2021.

FISCHER, A.; DU, S.; VALLA, J. A.; BOLLAS, G. M. The effect of temperature, heating rate and ZSM-5 catalyst on the product selectivity of the fast pyrolysis of spent coffee grounds. **RSC Advances**, 5, p. 29252-29261, 2015.

GALINA, N. R. *et al.* Comparative study on combustion and oxy-fuel combustion environments using mixtures of coal with sugarcane bagasse and biomass sorghum bagasse by the thermogravimetric analysis. **Journal of the Energy Institute**, 2018.

GARCÍA, R. *et al.* Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**, v. 103, p. 249–258, 2012.

GARCÍA, R. *et al.* Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data. **Fuel**, v. 117, p. 1139–1147, 2014.

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; ÁLVAREZ, A.; LAVIN, A. G.; BUENO, J. L. Study of biomass combustion wastes. **Fuel**: 148, p. 152-159, 2015.

GARCIA-MARAVER, A.; PEREZ-JIMENEZ, J.A.; SERRANO-BERNARDO, F.; ZAMORANO, M. Determination and comparison of combustion kinetics parameters of agricultural biomass from olive trees. **Renewable Energy** 83, 897–904, 2015.

GUO, F. ; He, Y.; HASSANPOUR, A.; GARDY, J.; ZHONG, Z. Thermogravimetric analysis on the co-combustion of biomass pellets with lignite and bituminous coal. **Energy**, v. 197, p. 1–9, 2020.

HASCHKE, M. **Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy: Instrumentation and Applications**. 1ª. ed. [S.l.]: Springer, v. 55, 2014.

HERBERT, G. M. J.; KRISHNAN, A. U. Quantifying environmental performance of biomass energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 292–308, 2016.

HOSSAIN, M. A.; *et al.* Prospect of hydrogen production from oil palm biomass by thermochemical process. A review. **International Journal of Hydrogen Energy**: xxx, p. 1-19, 2016.

HOU, S.; HUANG, W.; LIN, T. Co-combustion of fast pyrolysis Bio-oil derived from coffee bean residue and diesel in an Oil-Fired Furnace. **Applied Sciences**, 7, p. 1085, 2017.

HU, S., MA, X., LIN, Y., YU, Z. E FANG, S. Análise termogravimétrica da co-combustão de lamas de fábricas de papel e resíduos sólidos urbanos. *Energ. Convers. Gerir.*, 99, 112 - 118. 2015. doi: 10.1016 / j. enconman.2015.

HUGOT, E. **Handbook of cane sugar engineering**. 3ª ed. Elsevier. 1986.

HUIDOBRO, J. A.; IGLESIAS, I.; ALFONSO, B. F.; ESPINA, A.; TROBAJO, C.; GARCIA, J. R. Reducing the effects of noise in the calculation of activation energy by the Friedman method. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 151, p. 146–152, 2016.

ICO, 2018. Total production by all exporting countries 2018. **International Coffee Organization**. Disponível em: <<http://www.ico.org/prices/po-production.pdf>> Acesso em: 08 mar. 2020.

IDRIS, S. S.; RAHMAN, M. A.; ISMAIL, K. Combustion characteristics of Malaysian oil palm biomass, sub-bituminous coal and their respective blends via thermogravimetric analysis (TGA). **Bioresource Technology**, v. 123, p. 581-591, 2012.

ISAAC, K.; BADA, S. O. The co-combustion performance and reaction kinetics of refuse derived fuels with South African high ash coal. **Heliyon**, v. 6, n. 1, p. e03309, 2020.

ISWA, 2017. ISWA key issue paper on waste prevention, waste minimization and resource management. **International Solid Waste Association**. Disponível em: <<https://www.iswa.org> /> Acesso em: 24 mai. 2020.

JAIN, A. A.; MEHRA, A.; RANADE, V. V. Processing of TGA data: Analysis of isoconversional and model fitting methods. **Fuel**, v. 165, p. 490–498, 2016.

JAMAL, Y.; KIM, M.; PARK, H. S. Isothermal combustion kinetics of synthetic refuse plastic fuel (RPF) blends by thermogravimetric analysis. **Applied Thermal Engineering**, v. 104, p. 16–23, 2016.

JANKOVIC, B. The kinetic modeling of the non-isothermal pyrolysis of Brazilian oil shale : Application of the Weibull probability mixture model. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 111, p. 25–36, 2013.

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

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**, v. 92, n. 10, p. 1876–1882, 2014.

JUNG, SUK-JUN; KIM, SEUNG-HYUN.; CHUNG, ILL-MIN. Comparison of lignin, cellulose, and hemicellulose contents for biofuels utilization among 4 types of lignocellulosic crops. **Biomass and Bioenergy**, 83, p. 322-327, 2015.

JUNGA, R. et al. Experimental tests of co-combustion of laying hens manure with coal by using thermogravimetric analysis. **Renewable Energy**, v. 111, p. 245–255, 2017.

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

KARKANIA, V.; FANARA, E.; ZABANIOTOU, A. Review of sustainable biomass pellets production – A study for agricultural residues pellets Market in Greece. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 3, p. 1426-1436, 2012.

KELKAR, S.; SAFFRON, C. M.; CHAI, L.; BOOVE, J.; STUECKEN, T. R.; GAREDREW, M.; LI, Z.; KRIEGEL, R. M. Pyrolysis of spent coffee grounds using a screw-conveyor reactor. **Fuel Processing Technology**, 137, p. 170-178, 2015.

KELLOCK, M.; RAHIKAINEN, J.; MARJAMAA, K.; KRUUS, K. Lignin-derived inhibition of monocomponent cellulases and a xylanase in the hydrolysis of lignocellulosics. **Bioresource Technology**, 232, p. 183-191, 2016.

KHAN, A. S.; MAN, Z.; BUSTAM, M. A.; KAIT, C. F.; ULLAH, Z.; SARWONO, A.; WILFRED, C. D. Pyrolysis Kinetics of 1-Propyronitrile Imidazolium Trifluoroacetate Ionic Liquid using Thermogravimetric Analysis. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 1332–1339, 2016.

LAMAS, C. F. S. **Estudo da hidrólise enzimática dos hidratos de carbono da borra de café com vista à produção de bioetanol**. 2019. 57f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Portugal, 2019.

LI, X. G.; LV, Y.; MA, B. G.; JIAN, S. W.; TAN, H. B. Thermogravimetric investigation on co-combustion characteristics of tobacco residue and high-ash anthracite coal, **Bioresource Technology**, v. 102, p. 9783-9787, 2011.

LI, X.; STREZOV, V.; KAN, T. Energy recovery potential analysis of spent coffee grounds pyrolysis products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 110, p. 79-87, 2014.

LIM, A. C. R. et al. Kinetic Analysis of Rice Husk Pyrolysis Using Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) Method. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 1247–1251, 2016.

LIMA, P. M. **Estudo como corretivo orgânico de misturas de composto de RSU com borras de café**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrônômica, Universidade de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, 2016.

LIN, Y. et al. The investigation of co-combustion of sewage sludge and oil shale using thermogravimetric analysis. **Thermochimica Acta**, v. 653, n. April, p. 71–78, 2017.

LIRA, J. O. B.; SILVA, K. C. G. DA. **Estudo Das Características De Combustão De Resíduos Sólidos Da Região Nordeste Utilizando Análise Termogravimétrica**. p. 8661–8669, 2015.

LIU, Y.; TU, Q.; KNOTHE, G.; LU, M. Direct transesterification of spent coffee grounds for biodiesel production. **Fuel**, 199, p. 157-161, 2017.

LOPES, F. C. R. **Análise cinética da decomposição térmica do resíduo da semente do guaraná (*paullinia cupana*) em atmosfera oxidante**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas – Campinas, 2016.

LOPES, F. C. R.; TANNOS, K.; RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J. Combustion reaction kinetics of guarana seed residue applying isoconversional methods and consecutive reaction scheme. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 392–402, 2016.

LÓPEZ-GONZÁLEZ, D.; FERNANDEZ-LOPEZ, M.; VALVERDE, J.L.; SANCHEZ-SILVA, L. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis on combustion of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 562–574, 2013.

LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J. **Biocombustíveis**. Rio de Janeiro: Interciência. 1200 p., 2012.

LU, J. J.; CHEN, W. H. Investigation on the ignition and burnout temperatures of bamboo and sugarcane bagasse by thermogravimetric analysis. **Applied Energy**, v.160, p.49-57, 2015.

LUZ, F. C.; CORDINER, S.; MANNI, A.; MULONE, V.; ROCCO, V. Analysis of residual biomass fast pyrolysis at laboratory scale: experimental and numerical evaluation of spent coffee powders energy content. **Energy procedia**, 105, p. 817-822, 2017.

MA, Y.; GUAN, Y.; ZHANG, K.; XU, G.; YANG, Y.; STEVENSON, P. Dependency of the combustion behavior of energy grass and three other types of biomass upon lignocellulosic composition. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, 2018.

MARCHESE, L.; SOUZA, F. B. de; SOARES, D.; DOMENICO, M. D. **Avaliação do potencial combustível de biomassas residuais por termogravimetria**. 6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, 2018.

MAGDZIARZ, A.; WILK, M. Thermal characteristics of the combustion process of biomass and sewage sludge. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 114, n. 2, p. 519–529, 2013.

MAGIDA, N. E. et al. Co-combustion Characteristics of coal-Scenedesmus Microalgae Blends and Their Resulting Ash. **Combustion Science and Technology**, v. 193, n. 3, p. 419–436, 2019.

MAGNAGO, R. F. et al. Combustível Sólido a Partir De Biomassa Residual De Borra De Café, Casca De Arroz E Casca De Batata. **MIX Sustentável**, v. 5, n. 2, p. 43–53, 2019.

MAIA, A.A.D.; DE MORAIS, L.C. Kinetic parameters of red pepper waste as biomass to solid biofuel. **Bioresource Technology**. 204, 157–163, 2016.

MAIOLI, C.G. **Conversão termoquímica em leito fixo: características, modelagem e implementação do solver biomass gasification foam**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória – Espírito Santo, 2016.

MAKARICHI, L.; JUTIDAMRONGPHN, W.; TECHATO, K. The Evolution of waste-to-energy incineration: A review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**. v. 91, p. 812-821, 2018.

MARAFON, A. C et al. **Uso da biomassa para a geração de energia**. 2016. 28f. Embrapa Tabuleiros Costeiros, Aracaju, 2016.

MARCHESE, L. **Pirólise de bagaço de malte e resíduo de erva-mate: caracterização e estudo cinético por métodos isoconversionais**. Trabalho de conclusão de curso. Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, 2019.

MARTIN, A.R.; MARTINS, M.A.; DA SILVA, O.R.R.F.; MATTOSO, L.H.C. Studies on the thermal properties of sisal fiber and its constituents. **Thermochim Acta**. 506:14–9; 2010.

MARTÍNEZ-MERINO, V. et al. Chapter 5-Biomass sources for hydrogen production. In: Gandía LM, Arzamendi G, Dieguez PM, editors. **Renewable hydrogen technologies**. Amsterdam: Elsevier; p. 87-110; 2013.

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

MEDEIROS, C. M. **Caracterização físico-química de resíduos sólidos da indústria de celulose e papel para fins energéticos**. 80f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Energias Alternativas e Renováveis, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

MENDONÇA JÚNIOR, A. V. **Conversão térmica e termocatalítica da biomassa utilizando materiais mesoporosos para a obtenção de hidrocarbonetos**. 2018. 89f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

METHACANON, P.; WEERAWATSOPHON, U.; SUMRANSIN, N.; PRAHSARN, C.; BERGADO, D.T. Properties and potential application of the selected natural fibers as limited life geotextiles. **Carbohydr Polym**. 82:1090–6. 2010.

MIRANDA, M. R. S. **Investigação da pirólise de biomassas do cerrado para aplicação à sistemas de gaseificação estagiada**. 188P. Tese (Doutorado) – Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2017.

MOINE, E. C.; TANGARFA, M.; KHACHANI, M.; HAMIDI, A. E.; HALIM, M.; ARSALANE, S. Thermal oxidation study of Moroccan oil shale: A new approach to non-isothermal kinetics based on deconvolution procedure. **Fuel**, v. 180, p. 529–537, 2016.

MOLINO, A.; CHIANESE, S.; MUSMARRA, D. Biomass gasification technology: The state of the art overview. **J. Energy Chem**. 25, 10–25, 2016.

MONTOYA, J. I. et al. Bio-oil production from Colombian bagasse by fast pyrolysis in a fluidized bed: An experimental study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 112, p. 379–387, 2015.

MORÓN, W.; RYBAK, W. NO_x and SO₂ emissions of coals, biomass and their blends under different oxy-fuel atmospheres. **Atmospheric Environment**, v. 116, p. 65–71, 2015.

MORTARI, D. A.; ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P. M. Co-Firing Study of Sugar Cane Bagasse and Coal Applying Thermogravimetric Analysis and Kinetic. In: International Congress of Mechanical Engineering - COBEM, 22. **Anais**.Ribeirão Preto. p. 3831–3837. 2013.

MORTARI, D. A.; PEREIRA, F. M.; CRNKOVIC, P. M. Experimental investigation of the carbon dioxide effect on the devolatilization and combustion of a coal and sugarcane bagasse. **Energy**, v. 204, p. 117824, 2020.

MOUSTAFA, H.; GUIZANI, C.; DUPONT, C.; MARTIN, V.; JEGUIRIM, M.; DUFRESNE, A. Utilization of Torrefied Coffee Grounds as Reinforcing Agent To Produce High-Quality Biodegradable PBAT Composites for Food Packaging Applications. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 5, 1906-1916, 2017.

MUELLER, A.; HAUSTEIN, H.D.; STOESSER, P.; KREITZBERG, T.; KNEER, R.; KOLB, T. Gasification kinetics of biomass- and fossil-based fuels: comparison study using fluidized bed and thermogravimetric analysis. **Energy Fuels**, 29:6717–23, 2015.

MU, T. A.; KIM, J.; KIM, S. S. Fast Pyrolysis of Spent Coffee Waste and Oak Wood Chips in a Micro-tubular Reactor. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, 37, p. 1186-1194, 2015.

NETO, S. H. **Estudo de compatibilidade fármaco/excipiente e de estabilidade do prednicarbato por meio de técnicas termoanalíticas, e encapsulação do fármaco em sílica mesoporosa do tipo SBA-15**. 2010. 206 f. Tese (Doutorado) - Na Área de Produção e Controle Farmacêuticos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

NORTON, G. A. A review of the derivative thermogravimetric technique (burning profile) for fuel combustion studies. **Thermochimica Acta**, v. 214, p. 171-182, 1993.

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

OLIVEIRA, T. J. P. **Pirólise rápida de casca de soja: desenvolvimento do reator de leito fluidizado, análise do bio-óleo produzido e do vapor obtido da pirólise analítica**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). 212p. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG. 2015.

ORELLANA, B. B. M. A. **Utilização de resíduos de biomassa do Distrito Federal para fins energéticos**. 2019. 202f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais, Universidade de Brasília, Brasília, 2019.

OSMAN, A. I.; ABDELKADER, A.; JOHNSTON, C. R.; MORGAN, K.; ROONEY, D. W. Thermal Investigation and Kinetic Modeling of Lignocellulosic Biomass Combustion for Energy Production and Other Applications. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 42, p. 12119–12130, 2017.

ÖZSIN, G.; PÜTÜN, A. E. Kinetics and evolved gas analysis for pyrolysis of food processing wastes using TGA/MS/FT-IR. **Waste Management**, 64, 315–326. 2017.

PARK, Y. K. et al. Effects of operation conditions on pyrolysis characteristics of agricultural residues. **Renewable Energy**, 42, p. 125-130. 2012.

PARK, J. M. et al. Thermogravimetric study for the co-combustion of coal and dried sewage sludge. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 8, p. 2204–2210, 2017.

PANEPINTO, D.; RIGGIO, V. A.; CAMPO, G.; CERUTTI, A.; COMOGLIO, C.; ZANETTI, M. C. Analysis of two treatment technologies for coffee roasting matrixes: combustion and anaerobic digestion. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 21, n. 3, p. 685–694, 2019.

PEREZ-PIMIENTA, J. A.; LOPEZ-ORTEGA, M.G.; CHAVEZ-CARVAYAR, J.A.; VARANASI, P.; STAVILA, V.; CHENG G, et al. Characterization of agave bagasse as a function of ionic liquid pretreatment. **Biomass- Bioenerg.** 75: 180–8; 2015.

PHILIPPI, A. J.; DOS REIS, L. B. **Energia e Sustentabilidade**. Barueri: Manole, 2016. 1021 p. Coleção Ambiental. V. 19. 2016.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. **Fuel**, v. 75, p. 987-998, 1996.

RENDEIRO, G. et al. **Combustão e Gasificação de Biomassa Sólida: Soluções Energéticas para a Amazônia**. 192f. Ministério de Minas e Energia, Brasília, 2008.

RENDEIRO, G. **Geração de Energia Elétrica em Localidades Isoladas na Amazônia Utilizando Biomassa como Recurso Energético**. 2011. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Pará UFPA, Belém, PA, 2011.

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

RUAN, M. et al. Co-combustion kinetics and synergistic characteristics of sewage sludge and spent coffee grounds. **Heat Transfer Research**, v. 52, n. 5, p. 79–94, 2021.

RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; BARONI, E. DE G.; TINOCO-NAVARRO, L. K.; TANNOS, K. **Modeling the kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis**. In: Innovative Solutions in Fluid-Particle Systems and Renewable Energy Management, TANNOS, K. ed IGI Global 2015.

SAHU, S. G. et al. Thermogravimetric assessment of combustion characteristics of blends of a coal with different biomass chars. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 3, p. 369–378, 2010.

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

SAINI, Jitendra Kumar et al. Cellulase adsorption on lignin: A roadblock for economic hydrolysis of biomass. **Renewable Energy**, v. 98, p. 29–42, 2016.

SANTOS, C. P. S. **Estoque de energia da madeira de espécies florestais da Caatinga e análise técnica de sua utilização na queima de cerâmica vermelha.** 2019. 80f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Macaíba, 2019.

SANTOS, J. R. S. **Caracterização de resíduos madeireiros reprocessados para uso energético.** 2020. 87f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Recursos Florestais, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2020.

SANTOS, L. A. et al. Potencial energético da biomassa de cana-de-açúcar em uma usina sucroenergética. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, Três Corações, v. 14, n. 2, p. 1101-1108, 2016.

SHEN, D.; JIN, W.; HU, J; XIAO, R.; LUO, K. An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: Structures, pathways and interactions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 51, p. 761-774, 2015.

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

SILVA, S. I. S. **Biomassa para geração de energia: Eucalipto, Cana-Energia e Bagaço de - açúcar.** Monografia (Tecnologia em Produção Sucroalcooleira) – Universidade Federal da Paraíba, 2016.

SILVA, J. C. G. **Estudo dos parâmetros cinéticos da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar.** 2017. 118f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017.

SILVA, M. **Estudo da queima de briquetes de biomassa numa salamandra.** Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Porto, Portugal, 2018.

SILVA, F. T. M. **Valorização da madeira *eucalyptus* sp. via pirólise: caracterização e rendimentos dos produtos.** 2019. 152f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

SIPRA, A.T.; GAO, N.; SARWAR, H. Municipal solid waste (MSW) pyrolysis for bio-fuel production: A review of effects of MSW components and catalysts. **Fuel Process. Technol.** v. 175, p. 131-147, 2018.

SOMORIN, T. O.; ADESOLA, S.; KOLAWOLE, A. State-level assessment of the waste-to-energy potential (via incineration) of municipal solid wastes in Nigeria. **Journal of Cleaner Production.** v. 164, p. 804-815, 2017.

SPADIM, EMANUEL RANGEL. **Desenvolvimento de dispositivo automático para determinação do índice de combustão de briquetes.** 2020. 67f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2020.

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

TANG, Y. T.; MA, X. Q.; WANG, Z. H.; WU, Z.; YU, Q. H. A study of the thermal degradation of six typical municipal waste components in CO₂ and N₂ atmospheres using TGA-FTIR. **Thermochim.** 657, 12–19. 2017.

TORRES, M. et al. Assessment of Uruguayan Oil Shales: physicochemical, thermal and morphological characterization. **Fuel**, v. 234, n. July, p. 347–357, 2018.

VASSILEV, S. V. et al. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. **Fuel**, v. 105, p. 40–76, mar. 2013.

VASSILEV, S. V.; VASSILEVA, C. G.; VASSILEV, V. S. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview. **Fuel**, v. 158, p. 330–350, 2015.

VAROL, M.; ATIMTAY, A. T.; BAY, B.; OLGUN, H. Investigation of co-combustion characteristics of low quality lignite coals and biomass with thermogravimetric analysis. **Thermochimica Acta**, v. 510, p. 195–201, 2010.

VAZ JUNIOR, S. **Análise química da biomassa**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia. p. 196, 2015.

VIEIRA, A. C. **Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas**. 2012, 56 f Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura): Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2012.

VYAZOVKIN, S. et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, p. 1–19, 2011.

VYAZOVKIN, S. **Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Process**. [S.l.]: Springer, 2015.

WANG, Q. et al. Interactions and kinetic analysis of oil shale semi-coke with cornstalk during co-combustion. **Applied Energy**, v. 88, n. 6, p. 2080–2087, 2011.

WANG, X. et al. Kinetics investigation on the combustion of waste capsicum stalks in Western China using thermogravimetric analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 109, n. 1, p. 403–412, 2012.

WANG, G. et al. Thermal behavior and kinetic analysis of co-combustion of waste biomass/low rank coal blends. **Energy Conversion and Management**, v. 124, p. 414–426, 2016.

WANG, C. et al. The thermal behavior and kinetics of co-combustion between sewage sludge and wheat straw. **Fuel Processing Technology**, v. 189, n. October 2018, p. 1–14, 2019.

WANG, Z. et al. Study on combustion characteristics and the migration of heavy metals during the co-combustion of oil sludge char and microalgae residue. **Renewable Energy**, v. 151, n. xxxx, p. 648–658, 2020a.

WANG, C. et al. Thermogravimetric investigation on co-combustion characteristics and kinetics of antibiotic filter residue and vegetal biomass. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, n. 0123456789, 2020b.

WANG, C. et al. Thermal Characteristics, Kinetics, and Volatility of Co-Combustion of Sewage Sludge and Rice Husk. **Bioenergy Research**, 2020c.

WATSON, J.; ZHANG, Y.; SI, B.; CHEN, W. T.; DE SOUZA, R. Gasification of biowaste: A critical review and outlooks. **Renewable Sustainable Energy Rev.** 83, 1–17, 2018.

WEI, Y. et al. Experimental investigation on the oxy-fuel co-combustion behavior of anthracite coal and spent coffee grounds. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 124, n. 3, p. 1651–1660, 2016.

YANG, H. *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781–1788, 2007.

YANG, L.; NAZARI, L.; YUAN, Z.; CORSCADDEN, K.; XU, C.; HE, Q. Hydrothermal liquefaction of spent coffee grounds in water medium for bio-oil production. **Biomass and Bioenergy**, 86, p. 191-198, 2016.

YURDAKUL, S. Determination of co-combustion properties and thermal kinetics of poultry litter/coal blends using thermogravimetry. **Renewable Energy**, v. 89, p. 215–223, 2016.

XIE, Z.; MA, X. The thermal behaviour of the co-combustion between paper sludge and rice straw. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 611–618, 2013.

XIE, C. et al. Quantifying thermal decomposition regimes of textile dyeing sludge, pomelo peel, and their blends. **Renewable Energy**, v. 122, p. 55–64, 2018a.

XIE, W. et al. Assessing thermal behaviors and kinetics of (co-)combustion of textile dyeing sludge and sugarcane bagasse. **Applied Thermal Engineering**, v. 131, p. 874–883, 2018b.

ZANARDINI, M. H. **Cinética da conversão térmica na pirólise de compósitos de polietileno/alumínio**. 2019. 83f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2019.

ZHANG, Y.; ZHENG, Y.; YANG, M.; SONG, Y. Effect of fuel origin on synergy during cogasification of biomass and coal in CO₂. **Bioresour Technol**; 200:789–94; 2016.

ZHAO, R. et al. Experimental study on co-combustion of low rank coal semicoke and oil sludge by TG-FTIR. **Waste Management**, v. 116, p. 91–99, 2020.

ZHOU, C. et al. Investigation on thermal and trace element characteristics during co-combustion biomass with coal gangue. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 454–462, 8 nov. 2015.

ZHOU, C. et al. Co-combustion of bituminous coal and biomass fuel blends: Thermochemical characterization, potential utilization and environmental advantage. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 418–427, 2016.