



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

JAQUELINE GONDIM DE ALBUQUERQUE

CINÉTICA NÃO-ISOTÉRMICA DE GASEIFICAÇÃO COM CO₂
DO RESÍDUO DA ACEROLA

JOÃO PESSOA – PB

2020

JAQUELINE GONDIM DE ALBUQUERQUE

**CINÉTICA NÃO-ISOTÉRMICA DE GASEIFICAÇÃO COM CO₂ DO RESÍDUO
DA ACEROLA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do curso de Engenharia Química, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para a obtenção do Bacharelado em Engenharia Química.

Orientador:

Prof. Dr. Rennio Felix de Sena

Co-orientadora:

Prof^a. Dra. Silvia Layara Floriani Andersen

JOÃO PESSOA – PB

2020

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A345c Albuquerque, Jaqueline Gondim de.
CINÉTICA NÃO-ISOTÉRMICA DE GASEIFICAÇÃO COM CO₂ DO
RESÍDUO DA ACEROLA / Jaqueline Gondim de Albuquerque. -
João Pessoa, 2020.
52 f.

Orientação: Rennio Felix de Sena.
Coorientação: Silvia Layara Floriani Andersen.
TCC (Graduação) - UFPB/CT.

1. biomassa. 2. resíduo da acerola. 3. energia de
ativação. I. Sena, Rennio Felix de. II. Andersen,
Silvia Layara Floriani. III. Título.

UFPB/BSCT

CDU 66.01(043.2)

JAQUELINE GONDIM DE ALBUQUERQUE

**CINÉTICA NÃO-ISOTÉRMICA DE GASEIFICAÇÃO COM CO₂ DO RESÍDUO
DA ACEROLA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do curso de Engenharia Química, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para a obtenção do Bacharelado em Engenharia Química.

Data: 03/ 12/ 2020

Resultado: Aprovada

Banca Examinadora

Prof. Dr. Rennio Felix de Sena (Orientador)

Prof^a. Dra. Silvia Layara Floriani Andersen (Co-orientadora)

Prof^a Dra. Sharline Florentino de Melo Santos (Examinadora)

Prof^a Dra. Andrea Lopes de Oliveira Ferreira (Examinadora)

JOÃO PESSOA – PB

2020

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por colocar pessoas maravilhosas ao longo do meu caminho e por permitir que eu chegasse até este momento mesmo diante de tantos percalços.

Agradeço aos meus pais, Julia Maria de Melo Gondim e José Carlos de Albuquerque, pelo apoio incondicional e por me ensinarem desde cedo a importância da educação como agente de transformação em nossas vidas.

Agradeço à minha irmã, Juliana Gondim de Albuquerque, por celebrar minhas conquistas como se fossem as suas e por acreditar em mim, mesmo quando eu não acredito em mim mesma.

Agradeço ao meu irmão, José Carlos de Albuquerque Melo Júnior, pelas suas tentativas de me ensinar Cálculo e por estar sempre presente quando precisamos.

Agradeço aos meus amigos, Débora Évelyn, Grazielle Ribeiro, Jaquelyne Moraes, Jessica Isabelle, João Douglas e Tatyana Alexandre, por terem tornado essa jornada inesquecível. Hoje eu percebo que não é o lugar, são as pessoas, e que se valeu a pena, foi porque vocês estiveram presentes.

Agradeço aos meus colegas do Laboratório de Carvão Ativado, Wendell Venicio, Débora Évelyn e Alisson Cardoso, pelas tardes mais engraçadas, por terem me viciado em café e por despertarem em mim um sentimento que eu jamais pensei que teria em relação à UFPB: saudade.

Agradeço aos meus colegas de pesquisa, Alexandre Gurgel, Jean Constantino, Rafaella Gouveia e Sidney Júnior, por todo apoio, paciência e companheirismo.

Agradeço a todos os meus orientadores durante a graduação, prof.^a Dra. Sharline Florentino do CT, prof.^a Dra. Teresa Saldanha e prof. Dr. Luciano Farias do CCEN, prof.^a Dra. Silvia Layara do CEAR, prof.^a Dra. Julice Dutra e prof. Dr. Rennio Felix do CT, por terem contribuído de modo inigualável para a minha formação, influenciando minhas escolhas e assim permitindo que eu alcançasse voos cada vez maiores.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para este trabalho e a todos que tornaram o curso de Engenharia Química um pouco mais leve,

Muito obrigada!

RESUMO

O consumo de energia vem aumentando ao longo dos anos acompanhado pelo crescimento da população mundial. A dependência dos combustíveis fósseis precisa ser reduzida e a busca por fontes alternativas se tornou estratégica para diversificar a matriz energética de um país. Neste contexto, a biomassa surge como uma fonte potencial de energia, especialmente em países onde os resíduos agroindustriais são produzidos em larga escala. O Brasil possui uma economia majoritariamente agrícola e é referência mundial em energias renováveis, uma vez que quase metade da sua energia é obtida através de fontes alternativas. Este trabalho objetivou identificar as características físico-químicas e estudar a gaseificação com CO₂ do resíduo da acerola de modo a avaliar o seu potencial energético. A biomassa escolhida foi o resíduo da acerola (RA), doado por uma indústria local de polpa de frutas. Antes de iniciar as análises, a biomassa foi seca, triturada e peneirada. Em seguida, foram realizados vários testes para caracterizar o resíduo. A pirólise foi executada em uma taxa de aquecimento de 30°C/min até a temperatura de 900 °C, permanecendo nesta condição por 30 minutos. Com o *biochar*, a gaseificação foi realizada em analisador termogravimétrico (TGA/DTG) pelo método não-isotérmico sob uma atmosfera de CO₂. Os parâmetros cinéticos foram obtidos através do ajuste dos dados termogravimétricos conforme os modelos Homogêneo, de Núcleo Não-reagido e de Poros Aleatórios. Os resultados mostraram 2,48% de Z, 75,09% de MV e 19,02 MJ/kg de PCS, para o RA, que indicam o potencial de uso desta biomassa em processos de conversão termoquímica. Além disso, foram obtidas energias de ativação média de 325,49 kJ/mol, 240,78 kJ/mol e 243,73 kJ/mol para os modelos homogêneo, núcleo não-reagido e poros aleatórios, respectivamente. Estes valores favorecem a reatividade do processo. Portanto, o resíduo da acerola se apresenta como uma fonte de energia alternativa promissora.

Palavras-chave: biomassa, resíduo da acerola, energia de ativação.

ABSTRACT

Energy consumption has increased over the years along with the growth of the world population. The dependence on fossil fuels needs to be reduced and the search for alternative sources became strategic to diversify the energy matrix of a country. In this context, biomass arises as a potential source of energy especially in countries where agroindustrial wastes are produced on a large scale. Brazil has an economy mainly based on agriculture and it is a world reference when it comes to renewable energy, once it has almost half of its energy obtained from alternative sources. This study aimed to identify the physical and chemical properties and study the gasification of acerola waste using CO₂ in order to evaluate its potential as a source of energy. The biomass chosen was acerola waste (RA), donated by a local industry of fruit processing. Before starting the tests, the biomass was dried, crushed and sifted. Next, it was performed several tests to characterize the waste. The pyrolysis process was performed under a heating rate of 30°C/min from room temperature until 900°C, staying in this condition for 30 minutes. Then, gasification was performed into a thermogravimetric analyzer through a non-isothermal method under a gas flow of CO₂. Kinetic parameters were obtained by fitting the data from TG according to the Homogeneous, Unreacted Core, and Random Pore models. The results showed 2,48% of A, 75,09% of VM and 19,02 MJ/kg for HHV, which indicate the potential for using this waste in thermochemical conversion processes. In addition, average activation energies of 325,49 kJ/mol, 240,78 kJ/mol, and 243,73 kJ/mol were found for the Homogeneous, Unreacted Core, and Random Pore model, respectively. These values enable the reactivity to be high. Therefore, acerola waste presents itself as a promising alternative source of energy.

Keywords: biomass, acerola waste, activation energy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Molécula de celulose.....	14
Figura 2. Molécula de hemicelulose.	14
Figura 3. Molécula de lignina.	15
Figura 4. Diagrama esquemático com diferentes opções para a conversão da biomassa.....	18
Figura 5. Modelos cinéticos teóricos para a gaseificação de biomassa e carvão....	27
Figura 6. Diagrama esquemático da realização da metodologia.....	29
Figura 7. Curvas de TGA e DTG para o RA.....	41
Figura 8. Curvas de TGA e DTG para o RA.....	42
Figura 9. Comparação entre as curvas de DTG do <i>biochar</i> para diferentes taxas de aquecimento.....	43
Figura 10. Comparação entre as curvas de conversão para os dados experimentais e os calculados pelo modelo Homogêneo.....	45
Figura 11. Comparação entre as curvas de conversão para os dados experimentais e os calculados pelo modelo do Núcleo Não-Reagido.....	46
Figura 12. Comparação entre as curvas de conversão para os dados experimentais e os calculados pelo modelo dos Poros Aleatórios.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Porcentagem da fração inorgânica nas cinzas de diferentes biomassas....	16
Tabela 2. Comparação entre os rendimentos dos produtos da reação de pirólise e da reação de gaseificação.....	19
Tabela 3. Reações heterogêneas e homogêneas de gaseificação a 298K.....	22
Tabela 4. Modelos cinéticos teóricos para a gaseificação de carvão e biomassas....	36
Tabela 5. Caracterização físico-química do RA e respectivas cinzas.....	38
Tabela 6. Análise elementar do RA e seu <i>biochar</i>	40
Tabela 7. Parâmetros cinéticos encontrados para cada taxa de aquecimento pelo modelo Homogêneo.....	44
Tabela 8. Parâmetros cinéticos encontrados para cada taxa de aquecimento pelo modelo do Núcleo Não-Reagido.....	44
Tabela 9. Parâmetros cinéticos encontrados para cada taxa de aquecimento pelo modelo dos Poros Aleatórios.....	44
Tabela 10. Média dos parâmetros cinéticos e coeficiente de correlação não-linear da amostra RA.....	45

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	12
2.1. Objetivo geral	12
2.2. Objetivos Específicos.....	12
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
3.1. Biomassa.....	13
3.1.1. Composição química das biomassas	13
3.1.2. Influência da composição das biomassas.....	15
3.2. Processos termoquímicos.....	17
3.2.1. Pirólise	18
3.2.2. Combustão	19
3.2.3. Gaseificação	20
3.3. Técnicas de caracterização da biomassa	22
3.3.1. Análise Elementar	22
3.3.2. Análise Imediata.....	23
3.3.3. Poder Calorífico.....	24
3.3.4. Fluorescência de Raios-X.....	25
3.3.5. Análise Termogravimétrica.....	25
3.4. Cinética de gaseificação de biomassa.....	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1. Caracterização da biomassa.....	37
5.2. Gaseificação da biomassa	42
6. CONCLUSÕES	47
7. REFERÊNCIAS	48

1. INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial tem impulsionado o aumento na demanda por energia. Conseqüentemente, reduzir a dependência dos combustíveis fósseis e investir em fontes renováveis é imprescindível para a diversificação da matriz energética de um país. Nesse contexto, os resíduos sólidos se apresentam como uma fonte em potencial, uma vez que podem ser convertidos em energia por meio de diferentes rotas e sua conversão possibilita não apenas a geração de energia, mas também o aumento da vida útil dos aterros sanitários, já que os resíduos terão outra destinação.

Com uma economia com grande participação do setor agrícola, o Brasil produz uma grande quantidade de resíduos agroindustriais todos os anos, viabilizando o aproveitamento deste rejeito como fonte de energia. Segundo o Balanço Energético Nacional (BRASIL, 2020), 46,1% da nossa energia é oriunda de fontes renováveis, superando os 13,9% da média mundial. Além disso, 18,0% se refere a biomassa proveniente da cana-de-açúcar, atestando o potencial brasileiro para o uso da biomassa oriunda de resíduos agroindustriais como fonte energética.

O Brasil apresenta um grande cultivo de acerola (*Malpighia puniceifolia* L.), sendo produzidas cerca de 143.000 toneladas do fruto por ano. Rondônia se destaca como principal estado produtor, com pouco mais de 80.000 toneladas por ano sendo coletados. No entanto, o Nordeste ocupa as quatro posições seguintes dentre os maiores produtores. A Paraíba se encontra na quinta colocação, produzindo um pouco mais de 5.000 toneladas por ano (IBGE, 2017). Este resíduo não dispõe de um aproveitamento adequado conforme exigido pela Política Nacional de Resíduos de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010). Portanto, devem ser consideradas alternativas para o aproveitamento desta biomassa de modo a agregar valor ao resíduo e minimizar os impactos nos aterros sanitários.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este trabalho objetivou selecionar e caracterizar físico-quimicamente um resíduo agroindustrial com destaque na produção brasileira, além de estudar os parâmetros cinéticos necessários para a modelagem do processo de gaseificação, de modo a avaliar o potencial energético da biomassa escolhida.

2.2. Objetivos Específicos

- Selecionar o resíduo agroindustrial a ser estudado;
- Caracterizar o resíduo por meio da análise imediata, análise elementar, análise do poder calorífico superior (PCS) e análise de fluorescência de raios-X (FRX) das cinzas visando sua aplicação energética;
- Realizar a pirólise do resíduo, visando a obtenção do *biochar* para prosseguir com a gaseificação;
- Realizar análises termogravimétricas (TGA/DTG) com o *biochar* em diferentes taxas de aquecimento;
- Determinar a energia de ativação e o fator pré-exponencial através dos dados de perda de massa e modelos cinéticos disponíveis na literatura.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Biomassa

3.1.1. Composição química das biomassas

A biomassa é um termo que se refere a qualquer material orgânico, seja este derivado de plantas ou animais. Também pode ser definida como um complexo heterogêneo de matéria orgânica (ingredientes estruturais e minerais orgânicos) e, em menor grau, matéria inorgânica (VASSILEV *et al.*, 2010). É importante ressaltar que a biomassa inclui apenas espécies biológicas vivas ou mortas. Material orgânico transformado em carvão ou petróleo em decorrência de processos geológicos não é considerado biomassa.

A maior parte da biomassa é composta por lignocelulose. Seus principais constituintes são a celulose, a hemicelulose e a lignina que geralmente apresentam proporções variando entre 40-50, 20-40 e 10-25% do peso da biomassa, respectivamente (MCKENDRY, 2002). Essas variações são relativas ao tipo de biomassa estudado. No caso de plantas, a variação também depende da fase de crescimento, das condições do ambiente em que ela cresce e também do tipo de amostra coletado (folha, tronco ou raiz). Os compostos restantes consistem em ésteres de ácidos graxos, proteínas, óleos terpênicos e alguns compostos inorgânicos (MARTÍNEZ-MERINO *et al.*, 2013). A lignocelulose não é facilmente digerida por humanos, logo a biomassa lignocelulósica não está inserida na nossa cadeia alimentar. Assim, o seu uso para fins energéticos não configura uma ameaça ao fornecimento de comida para a população.

A celulose (Figura 1) é o composto orgânico mais comum na Terra, é o componente estrutural primário da parede celular da biomassa. É um carboidrato, sendo representada pela fórmula genérica $(C_6H_{10}O_5)_n$ e consistindo de uma longa cadeia de polímeros, com alto grau de polimerização e alto peso molecular (SANTOS, 2012). Possui uma estrutura cristalina de milhares de unidades que são constituídas por várias moléculas de glucose, sendo d-glucose a principal. Esta estrutura fornece a robustez necessária para que a celulose forme a parede da biomassa.

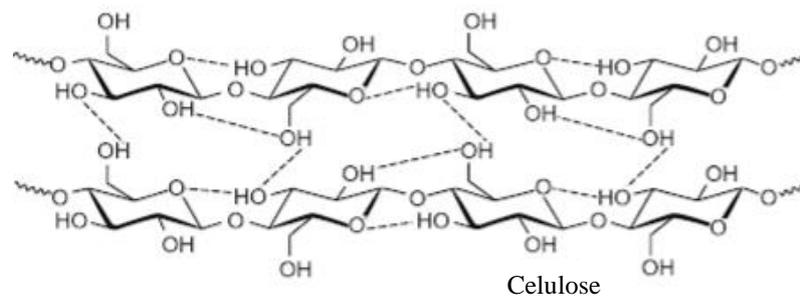


Figura 1. Molécula de celulose. Fonte: Martínez-Merino *et al.* (2013).

A hemicelulose (Figura 2) é outro constituinte da parede celular das plantas. Enquanto a celulose apresenta uma estrutura forte, cristalina e resistente a hidrólise, a hemicelulose possui uma estrutura amorfa de pouca robustez (VASSILEV *et al.*, 2012). Também é pertencente ao grupo dos carboidratos, mas com um menor grau de polimerização, podendo ser representada pela fórmula genérica $(C_5H_8O_4)_n$. Há uma variação significativa na composição e estrutura da hemicelulose em diferentes biomassas. A hemicelulose tende a liberar mais gases que a celulose. É solúvel em soluções alcalinas fracas e facilmente hidrolisada por um ácido ou base diluídos.

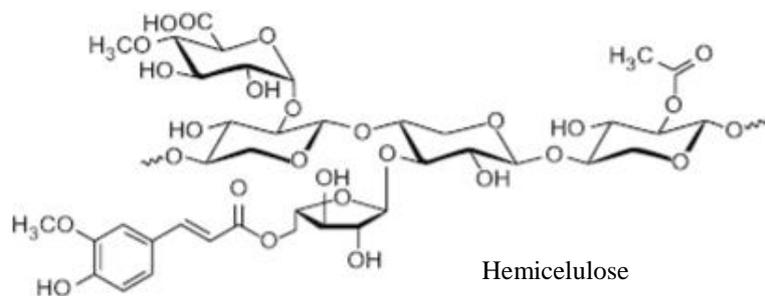


Figura 2. Molécula de hemicelulose. Fonte: Martínez-Merino *et al.* (2013).

A lignina (Figura 3) é um dos polímeros orgânicos mais abundantes no planeta, superada apenas pela celulose. Também compõe a parede celular das plantas e é responsável por conectar as fibras de celulose, o que assegura a estrutura da biomassa. As unidades monoméricas dominantes no polímero são anéis benzênicos. É altamente insolúvel, até mesmo em ácido sulfúrico (BASU, 2013).

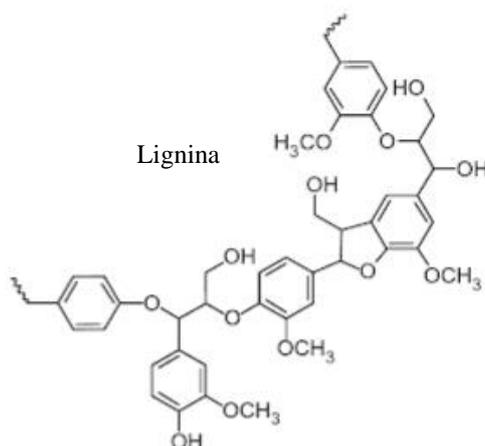


Figura 3. Molécula de lignina. Fonte: Martínez-Merino *et al.* (2013).

Os compostos orgânicos presentes em uma biomassa são constituídos por quatro elementos principais: carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. A celulose, a hemicelulose e a lignina constituem a maior fração da biomassa vegetal, todavia ainda há a presença de extratos orgânicos e materiais inorgânicos.

Os extratos orgânicos são compostos que podem ser extraídos da biomassa através da utilização de solventes polares (como água ou álcool) ou solventes apolares (como tolueno ou hexano). Alguns exemplos de extratos orgânicos incluem gorduras, ceras, proteínas, fenólicos, açúcares, resinas, óleos essenciais e outros. Eles podem atuar como agentes intermediários no metabolismo, reserva energética e combate aos insetos e micróbios (MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006).

3.1.2. Influência da composição das biomassas

A composição de elementos de maior abundância (> 1%) na biomassa costuma seguir a ordem: C > O > H > N > Ca e K, enquanto que elementos de menor proporção (0,1 – 1 %) podem ser encontrados na ordem: Si > Mg > Al > S > Fe > P > Cl > Na (VASSILEV *et al.*, 2010). A composição dos elementos inorgânicos tende a variar dependendo do tipo de biomassa. A proporção entre hidrogênio/carbono (H/C) e oxigênio/carbono (O/C) é maior para a biomassa em comparação com os combustíveis derivados de hidrocarbonetos. Altos valores de H/C e baixos valores de O/C indicam um maior poder calorífico, assim como a maior proporção de hidrogênio e oxigênio em biomassas gera um aumento no teor de materiais voláteis (48 – 86 % em base seca)

quando comparado aos combustíveis fósseis (12 – 68 % em base seca) (VASSILEV *et al.*, 2010).

Em processos de conversão termoquímica é fundamental conhecer a composição dos componentes inorgânicos da biomassa, uma vez que eles podem catalisar ou inibir a reação principal mesmo quando presente em baixas concentrações (DeGROOT e SHAFIZADEH, 1983). Resíduos oriundos da agricultura tendem a apresentar um alto teor de potássio em sua composição, pois absorvem material alcalino que se encontram em altas concentrações no solo; enquanto que biomassas provenientes da madeira e resíduos de madeira tendem a apresentar um maior teor de cálcio e silício (VASSILEV *et al.*, 2010). A Tabela 1 apresenta a comparação entre a composição inorgânica de resíduos procedentes da agricultura e resíduos procedentes da madeira e resíduos de madeira, conforme estudo realizado por Vassilev *et al.* (2010) ao analisarem dados de 52 variedades distintas de biomassa.

Tabela 1. Porcentagem da fração inorgânica nas cinzas de diferentes biomassas.

Óxidos	Madeira e resíduos de madeira^{a,b}	Resíduos da agricultura^{a,c}
SiO ₂	22,2	24,47
CaO	43,03	16,58
K ₂ O	10,75	28,25
P ₂ O ₅	3,48	7,27
Al ₂ O ₃	5,09	4,91
MgO	6,07	6,62
Fe ₂ O ₃	3,44	4,84
SO ₃	2,78	3,80
Na ₂ O	2,85	3,05
TiO ₃	0,29	0,22

^a% peso; ^bValores médios de 28 tipos de biomassas; ^cValores médios de 24 tipos de biomassas.

Fonte: Vassilev et al (2010).

Em reações de gaseificação, a presença de metais alcalinos (K, Na) e metais alcalinos terrosos (Ca, Mg) na biomassa aumenta a sua velocidade (ZHANG *et al.*, 2008). Enquanto que a presença de silício produz o efeito contrário ao promover a inibição da reação (DUPONT *et al.*, 2011). Um alto teor de metais alcalinos também pode ser indesejável, pois pode ocasionar a corrosão dos equipamentos, além de diminuir a

temperatura de fusão das cinzas, o que contribui para a formação de incrustações (LLORENTE e GARCIA, 2005).

Há correlações disponíveis na literatura que apontam a influência dos principais compostos inorgânicos presentes na biomassa para a formação de incrustações. Pronobis (2005) propôs uma razão base-ácida que considera a relação entre óxidos básicos e ácidos (Equação 1). Apesar de ter sido formulada para carvões, a correlação também pode ser utilizada para biomassas e seu valor é calculado com base nos resultados de uma análise de Fluorescência de Raio-X (FRX).

$$B / A_{(+P)} = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + P_2O_5}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \quad (1)$$

Os valores do índice $(B/A)_{(+P)}$ indicam:

- Valores abaixo de 0,75 implicam em altas temperaturas de fusão e baixa formação de escórias;
- Valores $\cong 0,75$ indicam menores temperaturas de fusão, entretanto com alto risco de formação de escórias;
- Valores entre 0,75 e 2,0, quanto maior o valor menor a temperatura de fusão;
- Valores acima de 2,0 não há dependência entre temperatura e a razão base-ácida.

3.2. Processos termoquímicos

É de fundamental importância conhecer os processos existentes para a sua conversão energética. Há três rotas disponíveis: a química, a bioquímica e a termoquímica.

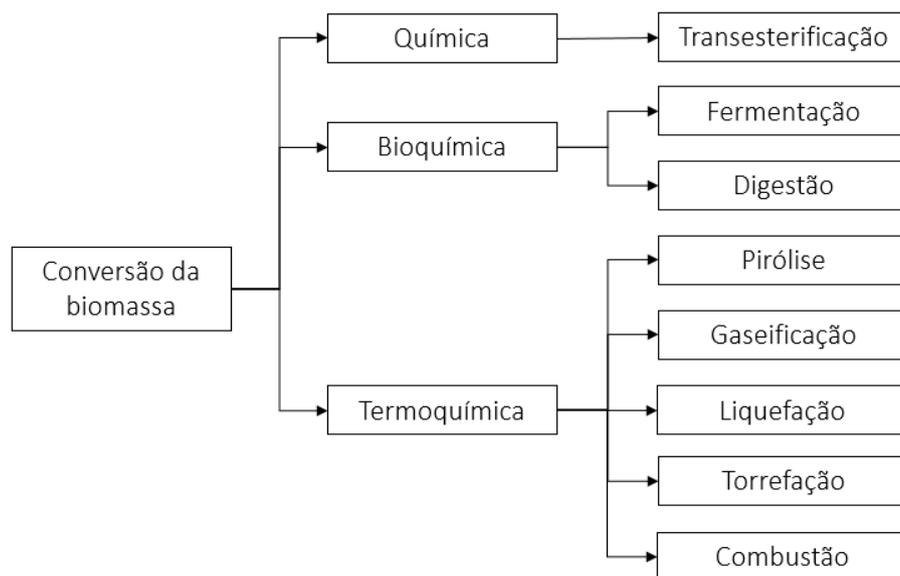


Figura 4. Diagrama esquemático com diferentes opções para a conversão da biomassa. Fonte: Adaptado de Basu (2013).

A conversão bioquímica permite a quebra de moléculas da biomassa através da utilização de bactérias ou enzimas. Este processo é bem mais lento que a conversão termoquímica, mas não exige muita energia externa para ser executado. Na conversão termoquímica, toda a biomassa é transformada em gases que podem ser usados diretamente ou na síntese de produtos químicos desejados (BASU, 2013). Dentre as rotas termoquímicas, destacam-se a pirólise, a combustão e a gaseificação.

3.2.1. Pirólise

A pirólise é definida como a degradação térmica de uma biomassa em uma atmosfera isenta de oxigênio, sendo geralmente composta por gás nitrogênio ou hélio (SINGH *et al.*, 2016). Seus produtos são gerados nos três estados físicos: sólido (char), líquido (bio-óleo) e gasoso, em que as porcentagens produzidas de cada estado variam de acordo com as características da biomassa, a escolha da temperatura, pressão, taxa de aquecimento, atmosfera do gás, tipo de reator, tempo de residência, tempo da reação, entre outros (Di BLASI, 2008).

É subdividida em pirólise rápida e lenta, em que a pirólise rápida ocorre em temperaturas altas ($\sim 500^{\circ}\text{C}$), durante um curto período de tempo (segundos) e produz principalmente o bio-óleo, enquanto que a pirólise lenta ocorre em temperaturas menores

(~400°C), durante um longo período de tempo (dias) e produz principalmente o char (SHARMA *et al.*, 2015). A Tabela 2 apresenta as condições desejadas para a maior obtenção de um produto em determinado estado físico (ZHANG, XU e CHAMPAGNE, 2010). Nota-se que as temperaturas e taxas de aquecimento mais baixas favorecem a produção do *char*. Porém, para que o produto líquido seja predominante, deve-se optar por altas taxas de aquecimento, curtos tempos de residência e temperaturas moderadas.

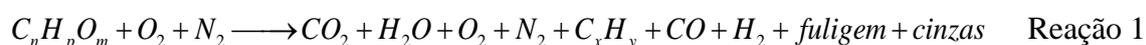
Tabela 2. Comparação entre os rendimentos dos produtos da reação de pirólise e da reação de gaseificação.

Modo	Condições	Líquido	Char	Gás
Rápido	Temperatura moderada (em torno de 773K); tempo de residência do vapor quente curto ~1s.	75%	12%	13%
Intermediário	Temperatura moderada (em torno de 773K), tempo de residência do vapor quente moderado 10-20s.	50%	20%	30%
Lenta (Carbonização)	Temperatura baixa (em torno de 673K), tempo de residência do sólido muito longo.	30%	35%	35%
Gaseificação	Alta temperatura (em torno de 1073K), tempo de residência do vapor e do sólido longo.	5%	10%	85%

Fonte: Zhang, Xu e Champagne (2010).

3.2.2. Combustão

A combustão é um dos processos termoquímicos mais antigos e utilizados. Se trata de uma reação exotérmica entre oxigênio e uma fonte de carbono, onde serão produzidas moléculas de água e dióxido de carbono. A complexidade das reações químicas e físicas envolvidas na transformação de matéria orgânica e inorgânica em diferentes estados físicos faz com que este processo não seja completamente descrito pela literatura, apesar de ser a reação mais utilizada no mundo (VASSILEV *et al.*, 2013). A química desta reação pode ser visualizada na Reação 1 a seguir:



Os hidrocarbonetos da biomassa e o oxigênio são majoritariamente convertidos em água e dióxido de carbono. Outros compostos são gerados em virtude da combustão incompleta da biomassa. Além disso, há a liberação de calor ao fim da reação, que será utilizado como energia para a realização de diferentes atividades e é, portanto, o principal objeto de interesse nesta reação (BASU, 2013). A utilização desta energia pode ser realizada através da geração de calor ou por meio da produção de eletricidade. Para transformar calor em energia elétrica, deve-se aquecer caldeiras para produzir vapor e utilizar este vapor para movimentar turbinas (DEMIRBAS, 2004).

Há uma diferença entre o valor energético da biomassa e de outros combustíveis quando utilizados na combustão. Jenkins *et al.* (1998) concluíram que a razão estequiométrica ar/combustível para hidrocarbonetos está entre 14 e 17, enquanto que para as biomassas este valor é reduzido para a faixa entre 4 e 7, uma vez que a biomassa apresenta uma maior quantidade de oxigênio em sua composição. A emissão de elementos como enxofre, nitrogênio ou cloro devido à combustão incompleta é preocupante da perspectiva ambiental, visto que estes compostos são nocivos à atmosfera. Assim, reduzir a liberação destes poluentes se faz necessário e pode ser realizada através de uma boa mistura entre o combustível e o ar, visando promover a combustão completa e, conseqüentemente, minimizar a emissão destes compostos. Desta forma, os combustíveis gasosos costumam produzir menos poluentes que os combustíveis líquidos que, por sua vez, produzem menos poluentes que os combustíveis sólidos (McGOWAN *et al.*, 2009).

3.2.3. Gaseificação

A gaseificação converte combustíveis fósseis ou não-fósseis em produtos químicos ou gases compostos principalmente por H_2 e CO , também conhecido como gás de síntese ou *syngas* (LORA *et al.*, 2008). Este processo também remove oxigênio da biomassa e aumenta a sua densidade energética, além de emitir menos gases de efeito estufa. Os produtos da gaseificação podem ser utilizados para a produção de vapor, hidrogênio, síntese de diversos compostos químicos, dependendo de sua composição e poder calorífico (ZHANG *et al.*, 2010).

Na combustão (Reação 2), busca-se uma reação completa, com o máximo de conversão dos reagentes, enquanto que a gaseificação (Reação 3) ocorre por meio de uma oxidação parcial, necessitando de uma quantidade menor de oxigênio para que o processo ocorra (PARTHASARATHY e NARAYANAN, 2014).



De acordo com Consuegra (2013), a oxidação parcial é realizada através da presença pobre de um agente oxidante, também chamado de agente de gaseificação. Este agente influencia diretamente na distribuição dos produtos, assim como na qualidade do gás produzido. Os principais agentes gaseificantes são: ar, oxigênio, vapor d'água, dióxido de carbono, hidrogênio ou uma mistura desses compostos. O processo de gaseificação segue quatro etapas (HUBER *et al.*, 2006):

- Secagem (100 – 200°C): diminuição da umidade presente na biomassa.
- Pirólise (200 – 500°C): degradação térmica do material em atmosfera inerte produzindo três frações de produtos: fração sólida (*biochar*), fração líquida (alcatrão e bio-óleo) e fração gasosa (gás rico em H₂ e CO).
- Oxidação parcial (800 – 1300°C): é utilizada uma quantidade estequiométrica menor do que a exigida para a combustão completa dos produtos da pirólise. A predominância de reações exotérmicas gera o calor necessário para a etapa de gaseificação.
- Gaseificação ou redução (500 – 1000°C): ocorre as reações entre os produtos gasosos (CO₂ e H₂O) e os resíduos sólidos para gerar os gases de interesse (H₂ e CO).

Diferentes reações a 298K presentes no processo de gaseificação são apresentadas na Tabela 3 (TEGGERS e JÜNTGEN, 1984 *apud* JOSÉ, 1989).

Tabela 3. Reações heterogêneas e homogêneas de gaseificação a 298K.

Tipo de reação	Reação	ΔH [kJ/mol]
Reações heterogêneas gás-sólido		
Heterogênea do gás de água	$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	+119
Boudouard	$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	+162
Hidrogenação	$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	-87
Combustão parcial	$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$	-123
Combustão completa	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-406
Reações homogêneas gás-gás		
Homogênea do gás de água (conversão de Shift)	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-42
Metanação	$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	-208

Fonte: Tegggers e Jüntgen (1984) *apud* José (1989).

3.3. Técnicas de caracterização da biomassa

O estudo de uma biomassa para produção de energia exige o conhecimento da sua composição e do seu potencial energético. Estes parâmetros podem ser obtidos através da realização de diferentes análises, tais como: análise elementar, análise imediata, análise termogravimétrica, Fluorescência de Raios-X (FRX) para a caracterização de suas cinzas e a determinação do poder calorífico da amostra.

3.3.1. Análise Elementar

A análise elementar expressa a composição da biomassa em termos de seus elementos primários, excetuando-se a umidade e os constituintes inorgânicos. Uma análise elementar típica pode ser descrita pela Equação 2:

$$C + H + O + N + S + Z + U = 100\% \quad (2)$$

Nesta fórmula, C, H, O, N e S são as porcentagens em massa de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, respectivamente. Nem todas as biomassas apresentarão enxofre em sua composição. A umidade e as cinzas da amostra são expressas separadamente por U e Z, respectivamente. Assim, o hidrogênio e o oxigênio da análise elementar se referem unicamente aos compostos orgânicos da biomassa e não incluem o hidrogênio e oxigênio presentes na umidade. A análise elementar é relativamente difícil e cara quando comparada a análise imediata. Ela é normatizada pela American Society for Testing and Materials (ASTM).

3.3.2. Análise Imediata

A análise imediata fornece a composição da biomassa em termos de umidade (U), materiais voláteis (MV), cinzas (Z) e carbono fixo (CF). É uma análise simples e acessível e também é regida pela ASTM. A umidade e as cinzas são as mesmas que aquelas contidas na análise elementar, porém o carbono fixo difere nestas análises, uma vez que o carbono fixo da análise imediata não inclui o carbono presente nos materiais voláteis.

O material volátil se refere ao vapor liberado quando a biomassa é aquecida e depende tanto da taxa de aquecimento quanto da temperatura estabelecida (BASU, 2013). Para a determinação do teor de voláteis, é utilizada a norma ASTM E872 que especifica que a amostra deverá ser aquecida em uma mufla a 950°C durante 7 minutos sob a ausência de oxigênio. Em seguida, deve-se fazer a diferença entre as massas inicial e final para calcular a porcentagem do material volátil. Quanto maior esta porcentagem, maior será a facilidade de queima da biomassa, visto que o teor de voláteis interfere na reatividade e consequente ignição da amostra (VIRMOND *et al.*, 2012).

As cinzas representam o material inorgânico contido na biomassa e são obtidas após a sua queima completa (BASU, 2013). Seus elementos primários consistem em sílica, alumínio, ferro e cálcio. Também podem apresentar pequenas quantidades de magnésio, titânio, sódio e potássio. A determinação das cinzas de uma biomassa é regida pela norma ASTM E1755 que estabelece a pesagem de 1 grama da amostra, seu aquecimento até 250°C a uma taxa de 10°C/min e permanência por 30 minutos. Posteriormente, deve-se elevar a temperatura até 575°C na mesma taxa de aquecimento e permanecer nessa condição até a queima completa. Em seguida, deve-se esperar o resfriamento da amostra para executar a sua pesagem e calcular o teor cinzas através da diferença entre a massa inicial e a massa final.

A quantidade de cinzas presente em uma biomassa geralmente é pequena, mas pode desempenhar um papel importante na sua caracterização, caso apresente compostos alcalinos como potássio ou haletos como o cloro, pois estes componentes se aglomeram e provocam corrosão em aquecedores e gaseificadores, diminuindo a eficiência da troca térmica ou até mesmo impedindo a continuidade do processo (VIRMOND *et al.*, 2012).

A biomassa geralmente apresenta um alto teor de umidade e esta é uma das suas características principais. A umidade influencia diretamente o gasto energético em processos de conversão térmica, uma vez que a energia requerida para a evaporação da água não é recuperada. Portanto, é importante que seus valores estejam alocados em uma faixa entre 10-30% (VIRMOND *et al.*, 2012). Sua determinação pode ser realizada através da secagem do material em estufa a 105°C, onde a porcentagem obtida é oriunda da diferença entre as massas inicial e final. O carbono fixo também é calculado por diferença, por meio da seguinte equação:

$$CF = 1 - U - MV - Z \quad (3)$$

Este parâmetro representa o carbono sólido contido na biomassa que permanece após a devolatilização (GARCÍA *et al.*, 2014). Em um processo de gaseificação, o teor de carbono fixo é de fundamental importância, visto que sua conversão em gases determina a velocidade da gaseificação e o seu rendimento e, uma vez que esta conversão é a reação mais lenta do processo, ela é utilizada para projetar o tamanho do gaseificador.

3.3.3. Poder Calorífico

O poder calorífico de uma biomassa normalmente é baixo quando comparado ao de combustíveis fósseis, especialmente em função do volume, pois a densidade do material costuma ser baixa. Este parâmetro é definido como a quantidade de energia liberada por unidade de massa ou unidade de volume do combustível. Caso inclua o calor latente de vaporização da água, trata-se do poder calorífico superior (PCS). Caso contrário, tem-se o poder calorífico inferior (PCI) (MCKENDRY, 2002). A relação entre ambos pode ser descrita pela equação:

$$PCI = PCS - h_g \left(\frac{9H + M}{100} \right) \quad (4)$$

Onde h_g , H e M são o calor latente de vaporização da água (2260 kJ/kg), a porcentagem de hidrogênio na amostra e o teor de umidade, respectivamente (BASU, 2013). O PCS pode ser obtido através de métodos experimentais ou de forma indireta, com base nos resultados das análises imediata ou elementar. A determinação experimental ocorre em uma bomba calorimétrica seguindo a norma da ASTM D5865-13. O método indireto requer a busca de modelos teóricos disponíveis na literatura. Em geral, os países europeus adotam o PCI como parâmetro de eficiência em um sistema térmico. Todavia, Canadá, Estados Unidos e vários outros países estabelecem o PCS como base.

3.3.4. Fluorescência de Raios-X

A análise de Fluorescência de Raios-X (FRX) utiliza as cinzas da biomassa a fim de detectar os seus componentes inorgânicos. Para tanto, uma fonte de radiação é utilizada no comprimento de onda característico de cada elemento. Esta análise fornece uma informação importante acerca da fusão das cinzas, uma vez que permite identificar como a conversão energética da biomassa influencia a formação de incrustações em caldeiras e reatores, já que a composição das cinzas e os parâmetros do sistema de conversão são fatores determinantes para tal ocorrência.

O conhecimento dos componentes minerais também é bastante relevante para reações de gaseificação, uma vez que compostos como K, Na e Ca atuam como catalisadores, aumentando a reatividade do processo (DUPONT, 2011).

3.3.5. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) permite observar a variação de massa do material em função do tempo ou temperatura quando a amostra é submetida a um ambiente com parâmetros controlados (SINGH *et al.*, 2016). Esta análise pode ser conduzida de três formas: isotérmica, semi-isotérmica e dinâmica (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002). A termogravimetria isotérmica ocorre quando a variação de massa da amostra é registrada em função do tempo a uma temperatura constante. Na análise semi-isotérmica, a amostra é aquecida a temperaturas constantes e a cada aumento, há a ocorrência de degraus. Por fim, a termogravimetria dinâmica permite o aquecimento da

amostra com variação de temperatura, sendo preferencial que esta variação ocorra de forma linear.

Através desta análise térmica, também é possível obter a função derivada da perda de massa ou termogravimetria derivada (DTG). A derivada fornece picos que ajudam a identificar a temperatura em que a velocidade de degradação da amostra é máxima (BOTTOM, 2008). Além disso, a área sob os picos da DTG é proporcional a perda de massa inerente a cada intervalo de tempo.

3.4. Cinética de gaseificação de biomassa

O processo de gaseificação com o *biochar* pode ser realizado com diferentes agentes gaseificantes, dentre eles: o vapor d'água e o dióxido de carbono. Da perspectiva industrial, a gaseificação com vapor d'água é preferida, pois a velocidade da reação e o poder calorífico do gás produzido são maiores (CONSUEGRA, 2013). Todavia, a gaseificação com dióxido de carbono é promissora devido aos níveis desse composto na atmosfera e à necessidade de redução das emissões.

De acordo com Di Blasi (2009), a reatividade do *biochar* é influenciada por fatores como: taxa de aquecimento, tempo de pirólise, temperatura e presença de materiais inorgânicos; além disso, selecionar altas taxas de aquecimento durante a pirólise proporciona a formação de um *biochar* com mais cavidades, ou seja, um maior número de sítios ativos que favorecem a difusão dos reagentes e, portanto, aumentam a reatividade do processo.

Para encontrar os parâmetros cinéticos de gaseificação do *biochar*, é necessário recorrer a modelos propostos na literatura (Figura 5). Os modelos são divididos em duas categorias: estruturais e não-estruturais. Os mais simples são os não-estruturais, uma vez que eles não consideram a estrutura da partícula. Enquanto que o modelo estrutural contempla as mudanças que ocorrem na estrutura da partícula no decorrer da reação.

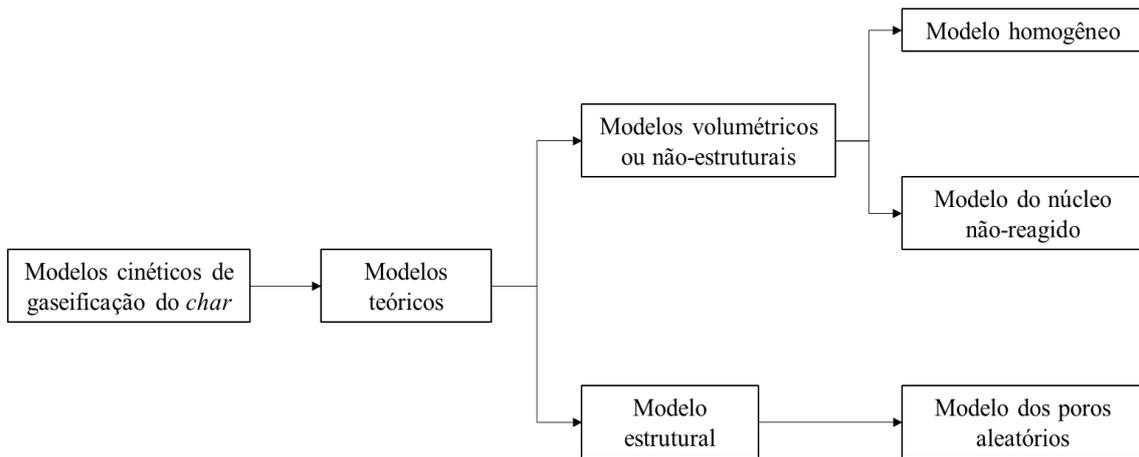


Figura 5. Modelos cinéticos teóricos para a gaseificação de biomassa e carvão.

Fonte: Adaptado de Consuegra (2013).

O modelo homogêneo assume que a reação irá ocorrer em todos os sítios ativos da partícula, tanto os externos quanto os internos, assim a área da superfície da reação se reduz linearmente com a conversão conforme expresso nas Equações 5-8 (FERMOSO *et al.*, 2010):

$$\frac{dX}{dt} = kF(X) \quad (5)$$

$$F(X) = 1 - X \quad (6)$$

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (7)$$

k: constante cinética da reação [1/s];

k₀: fator pré-exponencial [1/s];

E_a: energia de ativação [kJ/mol];

T: temperatura [K];

R: constante universal dos gases;

X_i: conversão: $\frac{m_0 - m_i}{m_0 - m_f}$;

T: tempo [s];

m_{0,i,i}: massa do *biochar* a um tempo inicial, final e no instante i, respectivamente.

Assim, a Equação 5 converte-se em:

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X) \quad (8)$$

O modelo do núcleo não-reagido assume que a partícula é composta por um conjunto de grãos não porosos, ou seja, a reação ocorrerá apenas na superfície destes grãos, assim a área da superfície e a velocidade da reação também diminui ao longo do processo, conforme observado na Equação 9 (LEVENSPIEL, 1999):

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X)^{\frac{2}{3}} \quad (9)$$

O modelo dos poros aleatórios assume uma mudança na estrutura da partícula ao longo da reação. A área disponível para a reação é reduzida devido à sobreposição dos poros à medida que a conversão aumenta, uma vez que há competição entre os poros em virtude do seu crescimento (FERMOSO et al., 2010). A equação de velocidade para este modelo é dada pelas equações 10 e 11:

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X)\sqrt{[1 - \psi \ln(1 - X)]} \quad (10)$$

$$\psi = \frac{4\pi L_0}{\rho_s S_0^2} \quad (11)$$

Em que:

ψ : parâmetro associado à estrutura do poro da amostra não-reagida, ou seja, quando $X=0$ [adimensional];

L_0 : comprimento dos poros [m/kg];

S_0 : área superficial dos poros [m²/kg];

ρ_s : densidade do sólido [kg/m³].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada neste trabalho pode ser vista no diagrama esquemático apresentado na Figura 6. De início, o Resíduo da Acerola (RA) foi obtido junto a uma unidade de processamento de polpa de frutas da cidade de João Pessoa – Paraíba. A preparação da amostra consistiu na sua secagem em uma estufa com circulação de ar a 105°C localizada no Laboratório de Materiais de Química Ambiental (LabMaQ) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Em seguida, o resíduo foi triturado em um moinho de facas (modelo SL-31, Solab) no Laboratório de Carvão Ativado (LCA), também da UFPB.

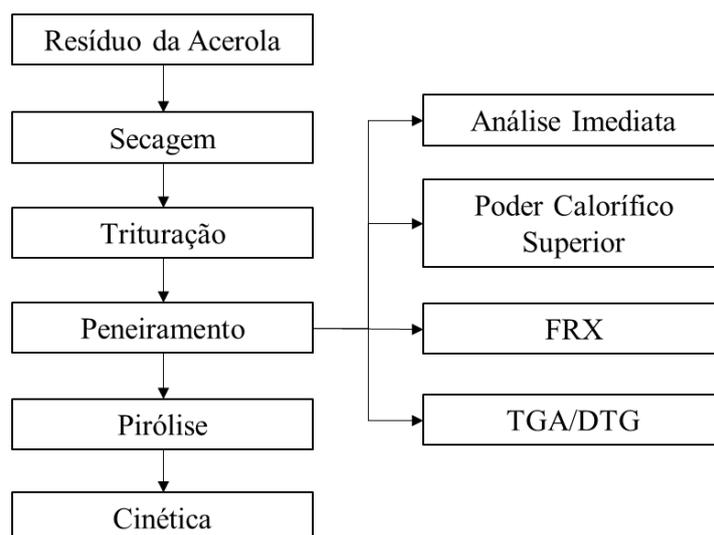


Figura 6. Diagrama esquemático da realização da metodologia.

Após a trituração, foi realizada a separação granulométrica em uma peneira com abertura de 149 μm (100 mesh). Em seguida, foi realizada a análise imediata para os parâmetros de cinzas (Z), material volátil (MV) e carbono fixo (CF).

4.1. Caracterização e Pirólise

A determinação das cinzas de uma biomassa foi feita através da pesagem de 1 grama da amostra. Em seguida, foi aquecida até 250 °C a uma taxa de 10 °C/min e permaneceu nesta temperatura por 30 minutos. Posteriormente, a temperatura foi elevada até 575 °C na mesma taxa de aquecimento e permaneceu nesta condição até a queima completa. Após o resfriamento da amostra, ela foi pesada e o teor cinzas foi calculado através da diferença entre a massa inicial e a massa final. Este método segue a norma da ASTM E1755.

Para a determinação do teor de voláteis, a amostra foi aquecida em uma mufla a 950 °C durante 7 minutos sob a ausência de oxigênio. Em seguida, foi calculada a diferença entre as massas inicial e final afim de obter a porcentagem do material volátil, conforme a norma da ASTM E872. Quanto maior esta porcentagem, maior será a facilidade de queima da biomassa, visto que o teor de voláteis interfere na reatividade e consequente ignição da amostra. O carbono fixo também é calculado por diferença, por meio da Equação 12:

$$CF = 1 - MV - Z \quad (12)$$

O PCS pode ser obtido através de métodos experimentais ou de forma indireta, com base nos resultados das análises imediata ou elementar. A determinação experimental ocorreu em uma bomba calorimétrica seguindo a norma da ASTM D5865-13. Deste modo, o PCS foi determinado utilizando uma bomba calorimétrica IKA, modelo C200, conforme procedimento descrito na norma citada.

A análise de FRX foi realizada pelo modo quali-quantitativo em espectrômetro modelo FRX 1800, de marca Shimadzu. A análise elementar expressa a composição da biomassa em termos de seus elementos primários, excetuando-se a umidade e os constituintes inorgânicos. Uma análise elementar típica pode ser descrita pela Equação 14:

$$C + H + O + N + S + Z + U = 100\% \quad (14)$$

Na Equação 3, C, H, O, N e S são as porcentagens em peso de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, respectivamente. A umidade e as cinzas da amostra são expressas separadamente por U e Z, respectivamente. Assim, o hidrogênio e o oxigênio da análise elementar se referem unicamente aos compostos orgânicos da biomassa e não incluem o hidrogênio e oxigênio presentes na umidade. A análise elementar foi realizada em um equipamento, localizado na central analítica do departamento de Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), da marca Perkin Elmer, modelo 2400 Series II CHNS/O utilizando o reagente EA6000. Na execução da análise, a amostra é queimada completamente e os gases resultantes desta queima são analisados com o auxílio de um cromatógrafo.

Após a determinação das características da biomassa *in natura*, foi realizada a pirólise em um forno elétrico rotativo da marca CHINO. O RA foi pesado em um cadinho de porcelana, sendo este preenchido até quase a sua borda e tampado antes de ser colocado no forno, de modo a evitar o contato da amostra com o oxigênio presente no ar durante o processo de degradação térmica. A pirólise foi feita sob um fluxo constante de nitrogênio (pureza mínima 99,996%) em uma taxa de aquecimento de 30 °C/min, da temperatura ambiente até 900 °C. Em 900°C, permaneceu sob aquecimento nesta temperatura durante 30 minutos. Todo o processo levou cerca de 1 hora. Após o resfriamento da amostra, o *biochar* foi pesado e seu rendimento foi calculado através da diferença entre a massa final e a massa inicial.

A análise termogravimétrica (TGA/DTG) foi realizada no Laboratório de Carvão Ativado da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) utilizando o equipamento da marca TA, modelo Q-50. Foram realizadas análises de caracterização para o RA *in natura* e o seu *biochar*, sob atmosfera inerte (N₂, pureza mínima 99,996%) com fluxo constante de 100 mL/min, em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min iniciando da temperatura ambiente até 900 °C para o RA e da temperatura ambiente até 980 °C para o *biochar*, com uma isoterma de 15 minutos ao fim e uma massa de aproximadamente 10 mg para o RA e 5 mg para o *biochar*.

4.2. Gaseificação

Para a gaseificação do *biochar*, diferentes taxas de aquecimento foram avaliadas (10, 20, 30 e 40 °C/min) da temperatura ambiente até 980 °C, com uma isoterma de 15 minutos em 980°C, sob um fluxo constante de 100 mL/min de CO₂, com massa de aproximadamente 5 mg. Antes do início do aquecimento, a amostra foi submetida a uma isoterma em temperatura ambiente sob atmosfera inerte (N₂, pureza mínima 99,996%) a um fluxo constante de 100 mL/min durante o período de 1 hora, de modo a expurgar qualquer vestígio de oxigênio presente no forno.

De posse dos dados de perda de massa, tempo e temperatura obtidos a partir das análises termogravimétricas, foram utilizados os modelos homogêneo (FERMOSO *et al.*, 2010), de núcleo não-reagido (LEVENSPIEL, 1999) e de poros aleatórios (FERMOSO *et al.*, 2010) para a determinação dos parâmetros cinéticos. Uma reação gás-sólido tem sua velocidade representada pela Equação 15:

$$\frac{dX}{dt} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} F(X) \quad (15)$$

Seja considerada a taxa de aquecimento (β) como:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (16)$$

Substituindo a Equação 16 na Equação 15, obtém-se a seguinte expressão para a velocidade:

$$\frac{dX}{dT} \frac{\beta}{F(X)} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (17)$$

Assim, integra-se a Equação 17 em termos da conversão (X) e da temperatura (T):

$$\int_{X_0}^X \frac{dX}{F(X)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (18)$$

A integração do termo dependente da temperatura pode ser feita empregando a expansão em série de Taylor:

$$\int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \approx \frac{RT^2}{E_a} \left[1 + \frac{2!}{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} + \frac{3!}{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)^2} + \dots \right]_{T_0}^T \quad (19)$$

É possível aproximar a solução desta expansão em série. Alguns autores (MIURA e SILVESTON, 1989; FERMOSO *et al.*, 2010) suprimem a expansão a partir do seu segundo termo, considerando temperaturas acima de 1000 K e energias de ativação acima de 120 kJ/mol. Esta aproximação deve ser utilizada apenas em taxas de aquecimento constantes e com uma temperatura inicial (T_0) baixa. A equação 19 se torna:

$$\int_{X_0}^X \frac{dX}{F(X)} = \frac{k_0}{\beta} \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (20)$$

Na gaseificação, há a ocorrência de uma reação gás-sólido e um dos modelos cinéticos mais comuns na literatura é o modelo homogêneo (ou volumétrico). Durante a reação, a conversão (X) varia de acordo com a temperatura (T) e com o tempo (t) e, por se tratar de um método não-isotérmico, a temperatura também varia com o tempo. A

Equação 21 apresenta o modelo homogêneo a partir da aproximação realizada na Equação 20:

$$\int_{x_0}^X \frac{dX}{(1-X)} = \frac{k_0}{\beta} \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (21)$$

Ao integrar a Equação 21 da conversão zero até a conversão X e isolar o termo da conversão, obtém-se a Equação 22:

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{k_0}{\beta} \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}}\right) \quad (22)$$

A partir da Equação 20, pode-se substituir o termo F(X) para adequar-se ao Modelo do Núcleo Não-Reagido. Assim, a Equação 20 converte-se em:

$$\int_{x_0}^X \frac{dX}{(1-X)^{2/3}} = \frac{k_0}{\beta} \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (23)$$

Ao integrar a Equação 23 da conversão zero até a conversão X e isolar o termo da conversão, obtém-se a Equação 24:

$$X = 1 - \left(1 - \exp\left(-\frac{k_0}{3\beta} \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}}\right)\right)^3 \quad (24)$$

A partir da Equação 20, pode-se substituir o termo F(X) para adequar-se ao Modelo dos Poros Aleatórios. Assim, a Equação 20 converte-se em:

$$\int_{X_0}^X \frac{dX}{(1-X)[1-\psi \ln(1-X)]^{1/2}} = \frac{k_0}{\beta} \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (25)$$

Ao integrar a Equação 25 da conversão zero até a conversão X e isolar o termo da conversão, obtém-se a Equação 26:

$$X = 1 - \exp \left[\frac{1}{\psi} - \frac{1}{\psi} \left(1 + \frac{\psi}{2} \left(\frac{k_0}{\beta} \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}} \right) \right)^2 \right] \quad (26)$$

A Tabela 4 mostra um resumo dos modelos cinéticos e suas respectivas equações:

Tabela 4. Modelos cinéticos teóricos para a gaseificação de carvão e biomassas.

Modelos	Equações
Homogêneo	$X = 1 - \exp \left(-\frac{k_0}{\beta} \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}} \right)$
Núcleo Não-Reagido	$X = 1 - \left(1 - \exp \left(-\frac{k_0}{3\beta} \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}} \right) \right)^3$
Poros Aleatórios	$X = 1 - \exp \left[\frac{1}{\psi} - \frac{1}{\psi} \left(1 + \frac{\psi}{2} \left(\frac{k_0}{\beta} \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}} \right) \right)^2 \right]$

As equações da Tabela 4 permitem estimar a conversão em função dos dados de temperatura. Para tanto, é necessário determinar a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (k_0). O cálculo destes parâmetros será realizado através do emprego do método dos mínimos quadrados para ajuste não-linear. A função objetivo pode ser escrita como a Equação 27 e deve ser minimizada para a obtenção dos valores desejados.

$$FObj. = \sum_{i=1}^N (X_{\text{exp},i} - X_{\text{calc},i})^2 \quad (27)$$

O coeficiente de correlação não-linear para o ajuste dos dados experimentais pode ser calculado a partir das Equações 28, 29 e 30:

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad (28)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^N (X_{\text{exp},i} - X_{\text{calc},i})^2 \quad (29)$$

$$SST = \sum_{i=1}^N (X_{\text{exp},i} - \bar{X})^2 \quad (30)$$

Em que:

R^2 : coeficiente de correlação;

SST : soma dos erros totais;

SSE : soma dos erros;

X_i : conversão experimental à temperatura T_i ;

$X_{\text{calc},i}$: conversão calculada à temperatura T_i ;

\bar{X} : média da conversão;

N : número de dados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da biomassa

Os resultados obtidos para a análise imediata, para análise de FRX das cinzas e para o cálculo da razão base-ácida da amostra RA estão dispostos na Tabela 5:

Tabela 5. Caracterização físico-química do RA e respectivas cinzas.

Amostra	RA
Cinzas^{*,a}	2,48±0,16
Material Volátil^{*,a}	75,09±0,40
Carbono Fixo^{*,a,b}	22,43±0,00
PCS* (MJ.kg⁻¹)	19,02±0,07
Composição das cinzas^{*,a}	
P₂O₅	28,23
K₂O	25,30
CaO	22,98
SO₃	8,56
MgO	6,11
Fe₂O₃	3,04
TiO₂	2,92
SiO₂	1,64
Cl	0,70
ZnO	0,49
Razão base-ácida para as biomassas	
B/A_(+P)	18,75

*base seca, ^a% mássica, ^bvalor obtido por diferença.

A amostra de RA apresentou um valor baixo para o teor de cinzas, sendo este de 2,48±0,16%. Segundo García *et al.* (2012), valores de cinzas abaixo de 10% são aceitáveis para processos de combustão. Tsamba *et al.* (2007) obteve um valor similar para o teor de cinzas da casca da castanha com óleo em base seca, sendo este de 1,9%. Este resultado também favorece a utilização da biomassa em processos de conversão termoquímicos, uma vez que um alto teor de cinzas promove a incrustação dos equipamentos e eleva os custos de operação (SAIT *et al.*, 2012).

O teor de materiais voláteis foi significativo, o RA apresentou um valor de $75,09 \pm 0,40\%$, semelhante ao encontrado por Tsamba *et al.* (2007) para a casca da castanha de caju (81,8%). Um alto teor de material volátil demonstra a grande quantidade de gases que podem ser liberados durante o processo de queima (GARCÍA *et al.*, 2012).

O valor obtido para o carbono fixo foi de 22,43%. Tsamba *et al.* (2007) encontrou um valor próximo para a casca da castanha de caju em base seca, sendo este de 16,3%. O teor de carbono fixo presente em uma biomassa associado ao teor de material volátil indica a quantidade de compostos que podem ser devolatilizados, sendo estes proporcionais a capacidade da biomassa em entrar em ignição (MCKENDRY, 2002). Além disso, há uma associação entre os valores de material volátil e carbono fixo, eles são inversamente proporcionais (CORTON *et al.*, 2016).

O PCS encontrado para o RA corresponde a $19,02 \pm 0,07$ MJ/kg. Este valor é próximo ao reportado na literatura para outras biomassas comumente utilizadas em processos de conversão termoquímica. Sahoo e Ram (2016) obtiveram um valor de 17,73 MJ/kg para o bagaço de cana, enquanto García *et al.* (2012) caracterizaram dezenas de biomassas e encontraram valores de 18,88 MJ/kg e 15,90 MJ/kg para a casca do coco e a casca do arroz, respectivamente. No entanto, ao compararmos o valor do PCS destas biomassas com os valores obtidos para combustíveis fósseis sólidos, fica evidente a diferença significativa entre eles, uma vez que Channiwala e Parikh (2002) encontraram um valor de 34,39 MJ/kg para o carvão vegetal.

Para a análise de FRX, foi observado na amostra, um alto teor de P_2O_5 (28,23%), K_2O (25,30%) e CaO (22,98%). Há ainda a presença de SO_3 e MgO , com 8,56% e 6,11%, respectivamente. Segundo Dupont (2011), o alto teor de potássio e cálcio favorece a reação de gaseificação, uma vez que esses componentes podem atuar como catalisadores, assim como o silício pode atuar como um inibidor, logo o baixo teor de SiO_2 (1,64%) também favorece o processo. Segundo Abraham *et al.* (2013), a presença de metais alcalinos, metais alcalinos-terrosos e enxofre indica uma propensão à ocorrência de incrustações das cinzas. Com base nos valores encontrados para a composição das cinzas, foi calculada a razão base-ácida pela relação de Pronobis (2005). Foi encontrado o valor de 18,75 para o RA. Ainda segundo Pronobis (2005), não há nenhuma dependência entre a razão base-ácida e a temperatura de fusão das cinzas para valores superiores a 2, logo nada se pode afirmar. Tavares (2016) também obteve um valor superior a 2 para a razão base-ácida da casca da castanha de caju, sendo este de 23,58.

A Tabela 6 apresenta os dados obtidos na análise elementar do RA e do seu *biochar*:

Tabela 6. Análise elementar do RA e seu *biochar*.

Análise Elementar (%)^a				
Amostras	C	H	N	S
RA	47,66	6,00	2,27	1,15
Biochar do RA	60,19	1,27	2,81	0,33

^abase seca

Os resultados da análise elementar apontam uma maior concentração de carbono na amostra do *biochar* e uma diminuição na porcentagem de hidrogênio quando comparada com a amostra do RA. Isso ocorre devido às reações de desidratação, descarboxilação e descarbonilação quando a biomassa é pirolisada em altas temperaturas (HU *et al.*, 2008). A diminuição na proporção H/C favorece o aumento do valor energético do *biochar* devido ao maior conteúdo energético presente nas ligações carbono-hidrogênio (MCKENDRY, 2002).

As análises termogravimétricas de caracterização foram realizadas para ambas as amostras (RA e *biochar*) numa taxa de aquecimento de 10 °C/min sob uma atmosfera inerte (N₂). As curvas podem ser observadas nas Figuras 7 e 8, respectivamente.

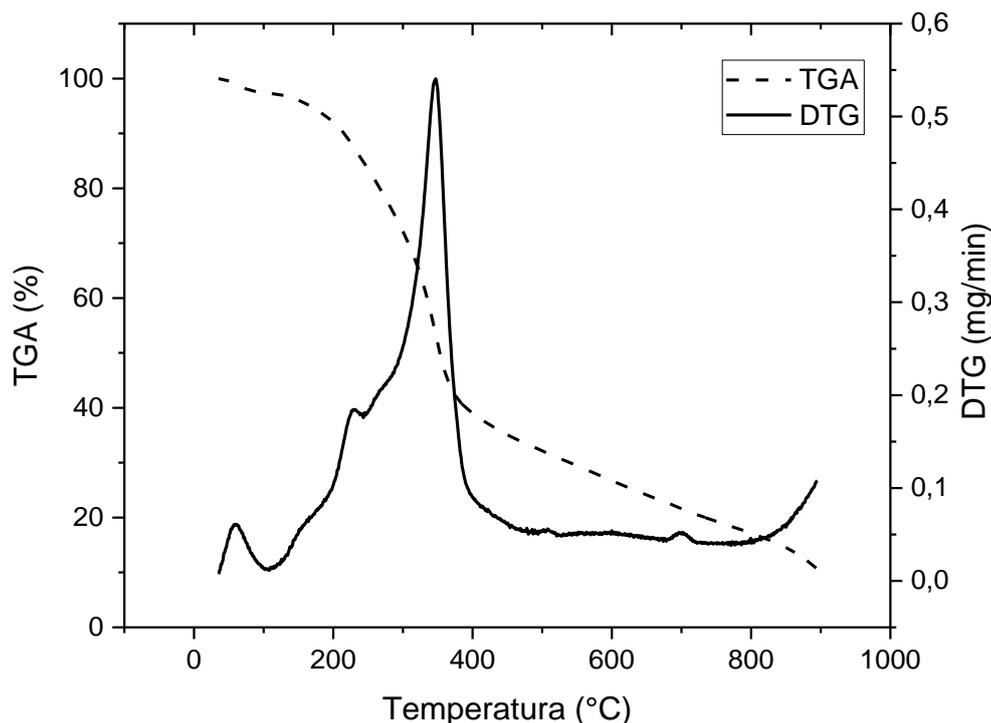


Figura 7. Curvas de TGA e DTG para o RA.

Entre 30°C e 100°C ocorre uma perda de massa equivalente a 2,92% (0,29 mg). Esta perda está relacionada a eliminação de água residual. Neste estágio, a velocidade de perda de massa é máxima na temperatura de 61°C (0,060 mg/min). A partir de 150 °C inicia-se o processo de devolatilização dos principais compostos orgânicos. É observado que entre 150 °C e 400 °C ocorre a maior perda de massa, sendo esta de 54,43% (5,37 mg). Há vários picos nessa região, sendo o maior deles na temperatura de 347 °C que apresenta uma velocidade máxima de 0,54 mg/min. Ao fim do processo, 10,09% (0,99 mg) de resíduo é gerado referente ao *biochar*. Próximo a 800 °C, a curva de DTG volta a subir, indicando a possível volatilização da lignina residual (BURHENNE *et al.*, 2013). A Figura 8 mostra as curvas de TGA e DTG para o *biochar* do RA a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min:

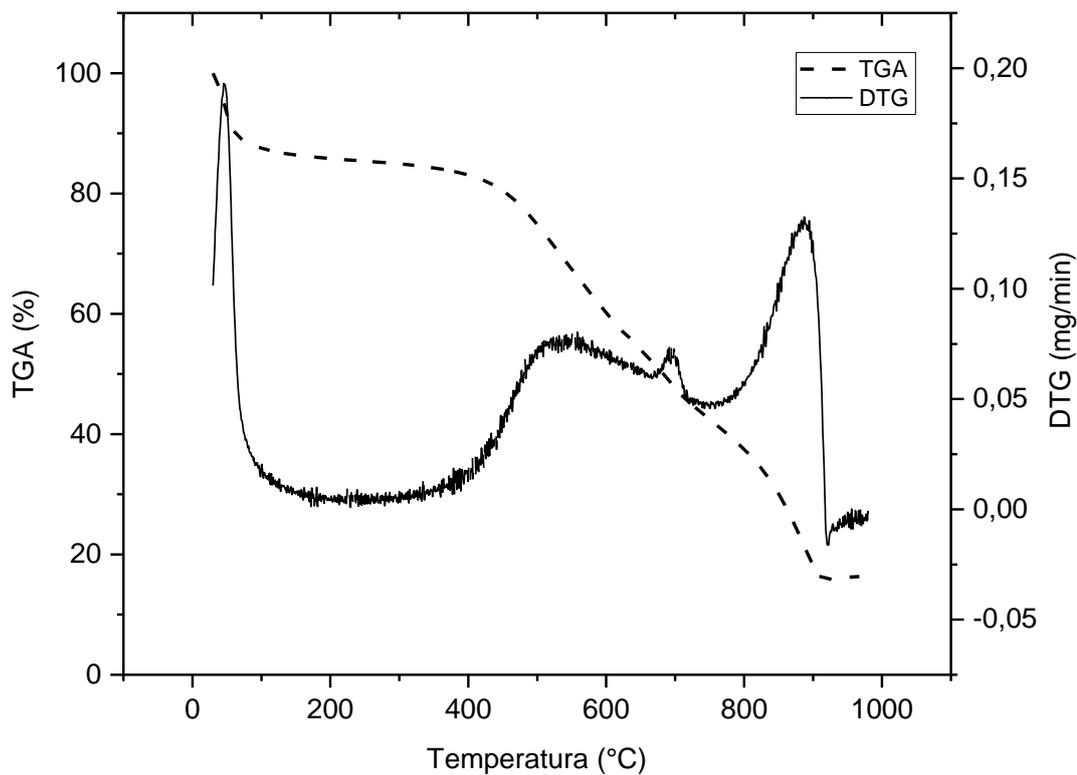


Figura 8. Curvas de TGA e DTG para o RA.

São observadas três principais perdas de massa para o *biochar*: 13,81% (0,71 mg) referente à perda de umidade residual entre 30°C e 100°C com um pico de velocidade máxima na temperatura de 45,4 °C (0,19 mg/min), 44,86% (2,30 mg) referente à decomposição do material volátil de menor peso molecular entre as temperaturas de 400 °C e 800 °C, faixa em que ocorre a maior perda de massa e onde há uma velocidade máxima de 0,08 mg/min na temperatura de 695,4°C e 21,45% (1,10 mg) referente decomposição do material volátil de maior peso molecular. Ao fim do processo, 17,24% (0,88 mg) de resíduo é gerado referente ao carbono fixo.

5.2. Gaseificação do *biochar*

A Figura 9 compara as curvas de DTG da gaseificação do *biochar* realizadas sob uma atmosfera de CO_2 em diferentes taxas de aquecimento. É possível notar que todos os picos se encontram na faixa de temperatura entre $750\text{ }^\circ\text{C}$ e $980\text{ }^\circ\text{C}$. Ou seja, a maior perda de massa ocorre nessa região, conseqüentemente, a reação de gaseificação é predominante neste domínio. Selecionou-se então esta faixa de temperatura para calcular os parâmetros cinéticos.

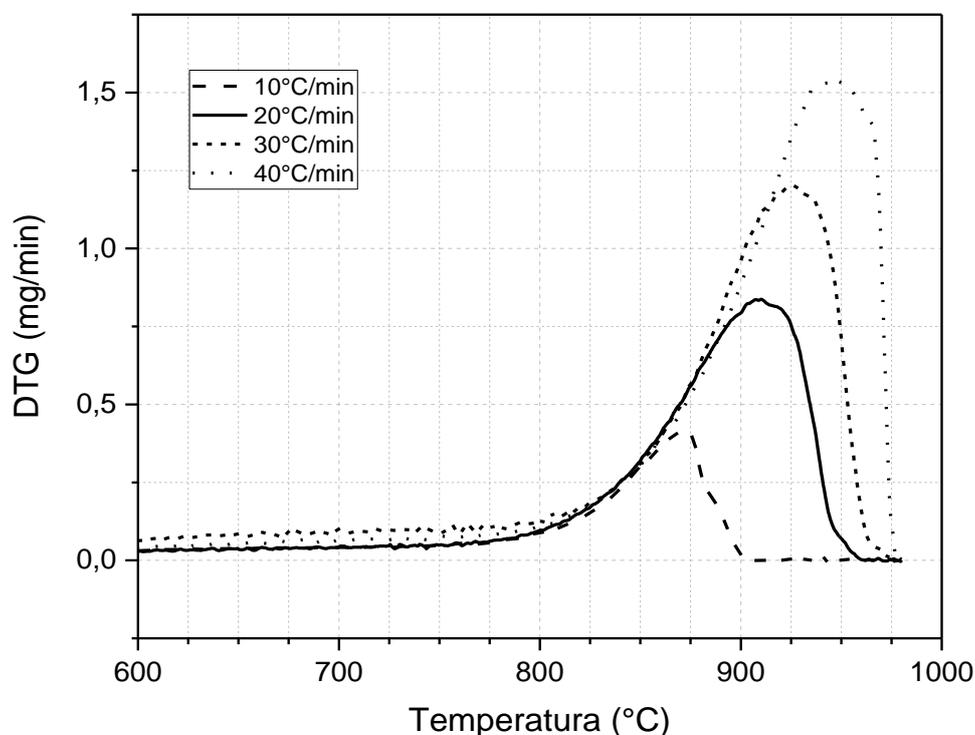


Figura 9. Comparação entre as curvas de DTG do *biochar* para diferentes taxas de aquecimento.

A determinação dos parâmetros cinéticos ocorreu de acordo com os modelos Homogêneo (ou Volumétrico), do Núcleo Não-Reagido e dos Poros Aleatórios utilizando as taxas de aquecimento de 10, 20, 30 e $40^\circ\text{C}/\text{min}$. Os valores referentes à energia de ativação, fator pré-exponencial e coeficiente de correlação não-linear encontrados para

cada taxa de aquecimento e cada modelo são apresentados nas Tabelas 7 – 9, enquanto que os valores médios encontrados para cada um desses parâmetros são apresentados na Tabela 10:

Tabela 7. Parâmetros cinéticos encontrados para cada taxa de aquecimento pelo modelo Homogêneo.

Modelo Homogêneo			
Taxa (°C/min)	E_a (kJ/mol)	k₀ (min⁻¹)	R²
10	359,47	1,17x10 ¹⁶	0,9980
20	329,06	2,29x10 ¹⁴	0,9990
30	311,05	3,49x10 ¹³	0,9960
40	302,39	1,02x10 ¹³	0,9950
Média	325,49	2,99x10 ¹⁵	0,9970

Tabela 8. Parâmetros cinéticos encontrados para cada taxa de aquecimento pelo modelo do Núcleo Não-Reagido.

Modelo do Núcleo Não-Reagido			
Taxa (°C/min)	E_a (kJ/mol)	k₀ (min⁻¹)	R²
10	170,10	7,68x10 ⁶	0,9460
20	256,31	8,39x10 ¹⁰	0,9972
30	269,56	3,77x10 ¹¹	0,9988
40	267,16	2,30x10 ¹¹	0,9984
Média	240,78	1,73x10 ¹¹	0,9851

Tabela 9. Parâmetros cinéticos encontrados para cada taxa de aquecimento pelo modelo dos Poros Aleatórios.

Modelo dos Poros Aleatórios			
Taxa (°C/min)	E_a (kJ/mol)	k₀ (min⁻¹)	R²
10	252,83	5,11x10 ¹⁰	0,9993
20	252,48	4,38x10 ¹⁰	0,9998
30	231,99	5,19x10 ⁹	0,9990
40	236,13	7,09x10 ⁹	0,9981
Média	243,36	2,69x10 ¹⁰	0,9991

Tabela 10. Média dos parâmetros cinéticos e coeficiente de correlação não-linear da amostra RA.

Média dos parâmetros cinéticos			
Modelo	E_a (kJ/mol)	k_0 (min ⁻¹)	R^2
Homogêneo	325,49	$2,99 \times 10^{15}$	0,9970
Núcleo Não-Reagido	240,78	$1,73 \times 10^{11}$	0,9851
Poros Aleatórios	243,36	$2,68 \times 10^{10}$	0,9991

A Figura 10 compara as curvas de conversão obtidas a partir dos dados experimentais e as curvas de conversão que foram calculadas pelo modelo Homogêneo. É possível notar a sobreposição que ocorre entre elas, algo que é corroborado pelos coeficientes de correlação não-linear apresentados nas Tabelas 7 e 10.

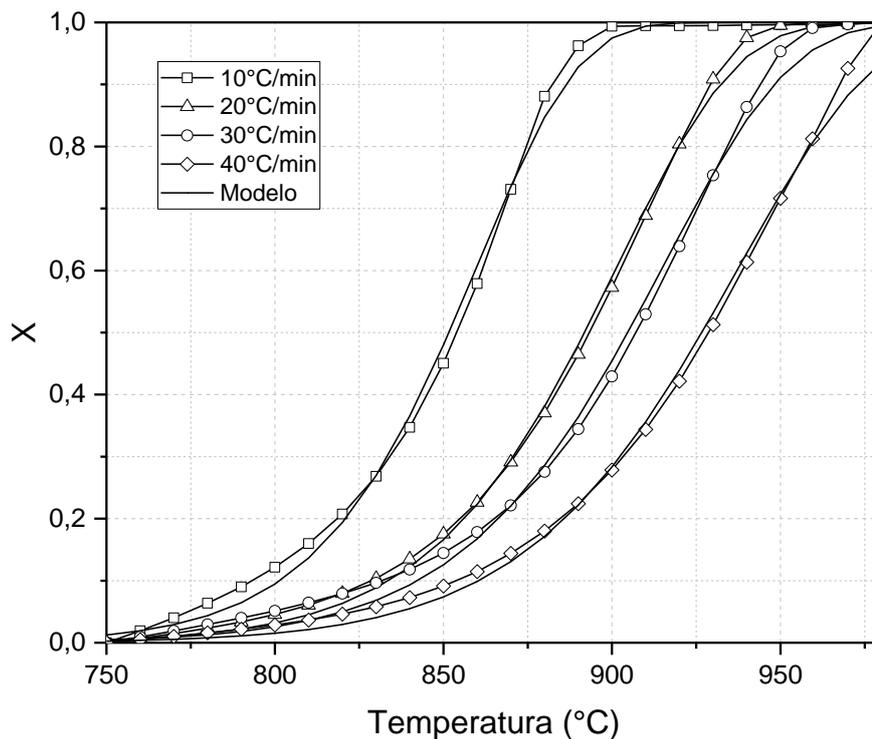


Figura 10. Comparação entre as curvas de conversão para os dados experimentais e os calculados pelo modelo Homogêneo.

A Figura 11 compara as curvas de conversão obtidas a partir dos dados experimentais e as curvas de conversão que foram calculadas pelo modelo do Núcleo Não-Reagido. É possível notar a sobreposição que ocorre entre elas para as taxas de aquecimento de 20, 30 e 40°C/min. No entanto, não houve um bom ajuste do modelo à taxa de aquecimento de 10°C/min. Além da percepção visual, o coeficiente de correlação não-linear apresentado na Tabela 8 é de 0,9460 e fica abaixo dos coeficientes para as demais taxas de aquecimento.

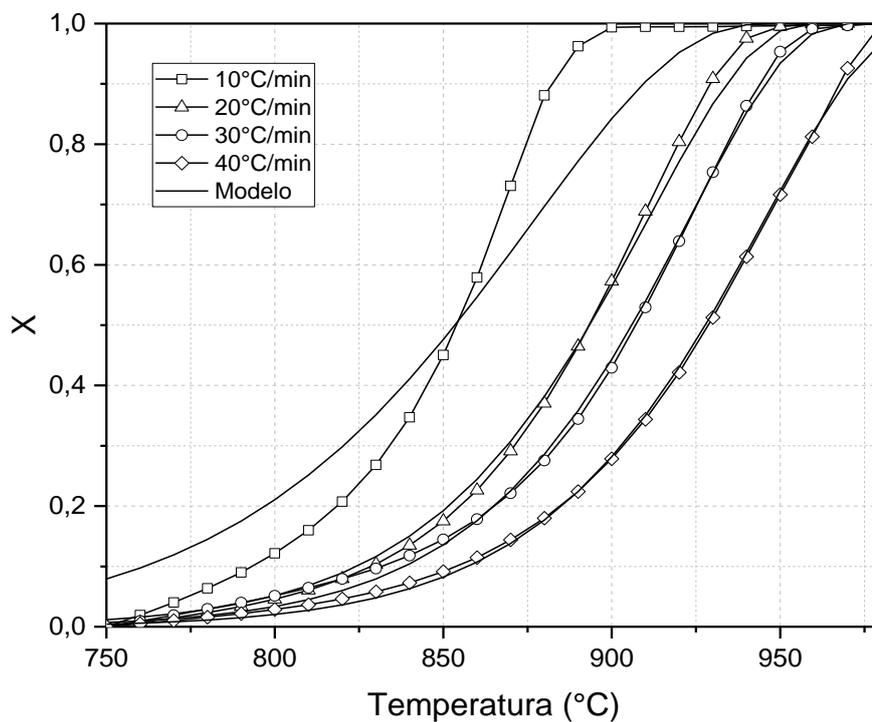


Figura 11. Comparação entre as curvas de conversão para os dados experimentais e os calculados pelo modelo do Núcleo Não-Reagido.

A Figura 12 compara as curvas de conversão obtidas a partir dos dados experimentais e as curvas de conversão que foram calculadas pelo modelo dos Poros Aleatórios. É possível notar a sobreposição que ocorre entre elas, algo que é corroborado pelos coeficientes de correlação não-linear apresentados nas Tabelas 9 e 10.

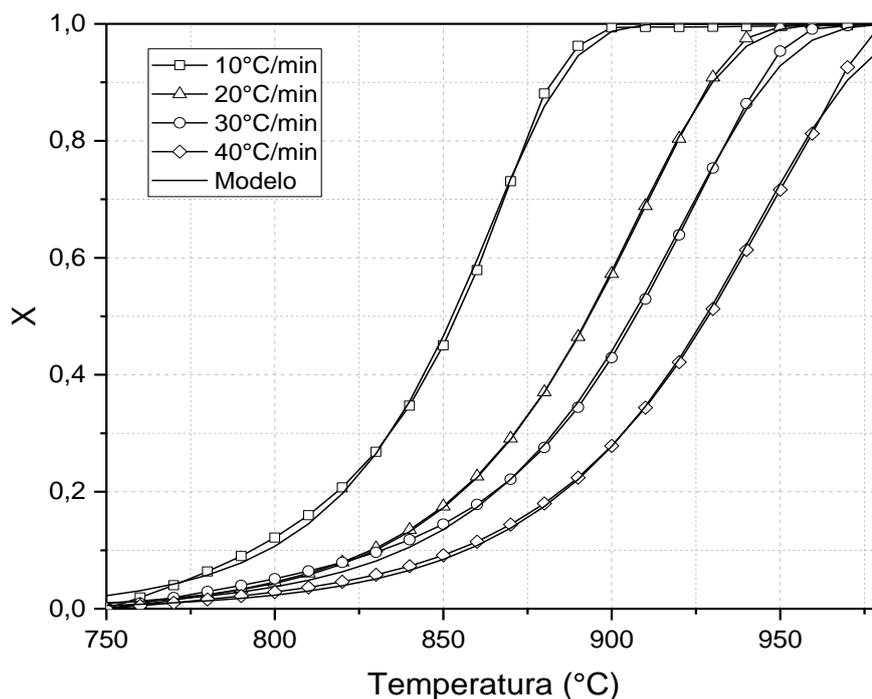


Figura 12. Comparação entre as curvas de conversão para os dados experimentais e os calculados pelo modelo dos Poros Aleatórios.

A energia de ativação média obtida para o RA foi de 325,49 kJ/mol conforme o modelo Homogêneo, 240,78 kJ/mol de acordo com o modelo do Núcleo Não-Reagido e 243,73 kJ/mol através do modelo dos Poros Aleatórios. Wang *et al.* (2015) encontrou energias de ativação 280,4 kJ/mol e 300,8 kJ/mol para o talo de trigo e a serragem de pinho, respectivamente, utilizando o modelo Homogêneo para a cinética não-isotérmica. Para estas mesmas amostras, Wang *et al.* (2015) encontrou energias de ativação de 258,9 kJ/mol e 254,7 kJ/mol utilizando o modelo do Núcleo Não-Reagido e valores de 236,4 kJ/mol e 239,3 kJ/mol pelo modelo dos Poros Aleatórios. Ainda segundo Wang *et al.* (2015), os valores altos para a energia de ativação podem ser atribuídos à alta temperatura de pirólise e à duração do processo.

6. CONCLUSÕES

O resíduo da acerola (RA) apresenta potencial para uso em processos de conversão termoquímica devido ao seu baixo teor de cinzas (2,48%), alto teor de voláteis (75,09%) e poder calorífico superior elevado (19,02 MJ/kg). As curvas termogravimétricas (DTG) de gaseificação para as quatro taxas de aquecimento indicaram a faixa de temperatura onde ocorre a maior perda de massa, dado que os picos da DTG se concentram nesta região (750-980 °C). Esta faixa foi utilizada para determinar a energia de ativação através de uma cinética não-isotérmica utilizando os modelos Homogêneo, de Núcleo Não-Reagido e de Poros Aleatórios.

As energias de ativação foram encontradas para cada taxa de aquecimento a partir destes três modelos e a média foi determinada. Assim, obteve-se uma energia de ativação média para o RA de 325,29 kJ/mol pelo modelo Homogêneo, 240,78 kJ/mol pelo modelo do Núcleo Não-Reagido e 243,73 kJ/mol pelo modelo dos Poros Aleatórios. Estes valores são moderados e favorecem a reatividade do processo de gaseificação.

7. REFERÊNCIAS

ABRAHAM, R.; *et al.* Physicochemical characterization and possible applications of the waste biomass ash from oleoresin industries of India. **Fuel**: 109, p. 366–372, 2013.

ASTM. D5865-13 - Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke, 2013. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D5865-13>>. Acesso em julho de 2019.

ASTM. E1755 - Test Method for Ash in Biomass, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1520/e1755-01>>. Acesso em julho de 2019.

ASTM. E872 - Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, 1998. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1520/e0872>>. Acesso em julho de 2019.

BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis: practical design and theory**. 2^a. ed. Burlington: Academic Press, 2013. 365 p.

BRASIL. IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo Agro - Acerola**. 2017. Disponível em: <https://censos.ibge.gov.br/agro/2017/templates/censo_agro/resultadosagro/agricultura.html?localidade=0&tema=76215>. Acesso em julho de 2019.

_____. Lei Federal nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Diário Oficial da União, Brasília, 3 ago. 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm>. Acesso em julho de 2019.

_____. Ministério de Minas e Energia. **Balanco Energético Nacional**. 2020. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-479/topico-521/Relato%CC%81rio%20Si%CC%81ntese%20BEN%202020-ab%202019_Final.pdf>. Acesso em novembro de 2020.

BOTTOM, R. Thermogravimetric Analysis. In: GABBOTT, P. **Principles and Applications of Thermal Analysis**. Singapura: Blackwell, 2008. Cap. 3, p. 88-118.

- BURHENNE, L.; MESSMER, J.; AICHER, T.; LABORIE, M. P. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 177–184, 2013.
- 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.
- CORTON, J. Expanding the biomass resource: sustainable oil production via fast pyrolysis of low input high diversity biomass and the potential integration of thermochemical and biological conversion routes. **Applied Energy**: 177, p. 852-862, 2016.
- CONSUEGRA, A. S. A. **Cinética da gaseificação do bagaço de laranja e serragem de madeira com CO₂**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2013.
- DeGROOT, W. F. e SHAFIZADEH, F. Influence of inorganic additives on oxygen chemisorption on cellulosic chars. **Carbon**, 21 (1), 61-67, 1983.
- DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 30, p. 219–230, 2004.
- DI BLASI, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, 34 (1), 47-90, 2008.
- DUPONT, C.; NOCQUET, T.; DA COSTA JR, J. A. e VERNETOURNON, C. Kinetic modelling of steam gasification of various woody biomass chars: Influence of inorganic elements. **Bioresource Technology**, 102 (20), 9743-9748, 2011.
- FERMOSO, J.; GIL, M. V.; PEVIDA, C.; PIS, J. J. e RUBIERA, F. Kinetic models comparison for non-isothermal steam gasification of coal–biomass blend chars. **Chemical Engineering Journal**, 161 (1–2), 276-284, 2010.
- GARCÍA, R.; *et al.* Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**: 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.

- HU, S.; XIANG, J.; SUN, L.; XU, M.; QIU, J. e FU, P. Characterization of char from rapid pyrolysis of rice husk. **Fuel Processing Technology**, 89 (11), 1096-1105, 2008.
- HUBER, G., IBORRA, SARA, e CORMA AVELINO. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. **Chemical Reviews**, 106 (9), 4044-4098, 2006.
- JENKINS, B. M.; BAXTER, L. L.; MILES JR, T. R. e MILES, T. R. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, 54 (1-3), 17-46, 1998.
- JOSÉ, H.J. ZurReaktivität von Koksenaus Santa CatarinaSteinkohle, Brasilien, bei der Vergasungmit Wasserdampf und Kohlendioxid. Von der Mathematisch – NaturwissenschaftlichenFakultät – Fachbereich 1 – der RheinischWestfälischenTechnischenHochschule Aachen des Akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften, 03.Juli 1989.
- LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1999, 668.
- LORA, E.; *et al.* Gaseificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. In: CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S.; GOMEZ, O. **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Unicamp, 2008.
- LLORENTE, M. J. F. e GARCÍA, J. E. C. Comparing methods for predicting the sintering of biomass ash in combustion. **Fuel**, 84 (14-15), 1893-1900, 2005.
- 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; 2013. p. 87-110.
- MCGOWAN, T. F.; BROWN, M. L.; BULPITT, W. S. e WALSH, J. L. **Biomass and Alternate Fuel Systems: An Engineering and Economic Guide**. New Jersey:Wiley-AIChE, 2009, 280p.
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, 2002.
- MIURA, K. e SILVESTON, P. L. Analysis of gas-solid reactions by use of a temperature-programmed reaction technique. **Energy & Fuels**, 3 (2), 243-249, 1989.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 848-889, 2006.

MOTHÉ, C.G. e AZEVEDO, A.D., **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Editora, 2002.

PARTHASARATHY, P; NARAYANAN, S. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield - A review. **Renewable Energy**, v. 66, p. 570-579, 2014.

PRONOBIS, M. Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations. **Biomass and Bioenergy** v. 28, p. 375-383, 2005.

SAIT, H. H.; *et al.* Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**: 118, p. 382-389, 2012.

SAHOO, A.; RAM, D. K. Gasifier performance and energy analysis for fluidized bed gasification of sugarcane bagasse. **Energy**, v. 90, p. 1420-1425, 2016.

SANTOS, J. R. S. **Estudo da biomassa torrada de resíduos florestais de eucalipto e bagaço de cana-de-açúcar para fins energéticos**. 2012, 85 f. Dissertação (Mestre em Ciências): Escola Superior de Agricultura, Piracicaba, 2012.

SEKINE, Y., ISHIKAWA, K., KIKUCHI, E., 2006. Reactivity and structural change of coal char during steam gasification. **Fuel** 85, 122–126.

SHANG, J.Y., EDUARDO, E.W., 1984. Kinetic and FTIR studies of the sodium catalyzed steam gasification of coal char. **Fuel** 63, 1640–1649.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1081-1096, 2015.

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

SINGH, R.; *et al.* Thallada Bhaskar Strategies for selection of thermo-chemical processes for the valorisation of biomass. **Renewable Energy**: xxx, p. 1-12, 2016

TAVARES, P. T. **Caracterização física e química de resíduos sólidos da cajucultura e avaliação do potencial energético em processos de conversão térmica**. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2016.

TEGGERS, H.; JÜNTGEN, H. Stand der kohlevergasung zur erzeugung von brenngas und synthesesgas. **Erdöl und Kohle –ErdgasPetrochemie vereinigt mit Brennstoffchemie**, 37, 163, 1984.

TSAMBA, A. J.; *et al.* Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells. **Fuel Process Technology**: 87, p. 523-30, 2006.

TSAMBA, A. J.; *et al.* Cashew nut shells pyrolysis: individual gas evolution rates and yields. **Energy and Fuels**: 21, p. 2357-2362, 2007.

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

VASSILEV, S. V.; *et al.* An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter. **The Science and Technology of Fuel and Energy**: 112, p. 391-449, 2013.

VIRMOND, E.; *et al.* Characterisation of agroindustrial solid residues as biofuels and potential application in thermochemical processes. **Waste Management**: 32, p. 1952-1961, 2012.

WANG, G.; *et al.* Study on CO₂ gasification properties and kinetics of biomass chars and anthracite char. **Bioresource Technology**, v. 177, p. 66-73, 2015.

YAO, F. *et al.* Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 90-98, 2008.

ZHANG, Y.; ASHIZAWA, M.; KAJITANI, S. e MIURA, K. Proposal of a semi-empirical kinetic model to reconcile with gasification reactivity profiles of biomass chars. **Fuel**, 87 (4–5), 475-481, 2008.

ZHANG, L.; XU, C. e CHAMPAGNE, P. Overview of recent advances in thermochemical conversion of biomass. **Energy Conversion and Management**, 51 (5), 969-982, 2010