



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



ISABEL ALVES PIMENTA GABRIEL

**CINÉTICA DA GASEIFICAÇÃO COM CO₂ DE RESÍDUOS
SÓLIDOS DA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA**

JOÃO PESSOA - PB

2022

ISABEL ALVES PIMENTA GABRIEL

**CINÉTICA DA GASEIFICAÇÃO COM CO₂ DE RESÍDUOS SÓLIDOS DA
INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA**

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 em energias renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Prof^{ca}. Dr^a. Silvia Layara Floriani Andersen

Coorientador

Prof. Dr. Jean Constantino Gomes da Silva

João Pessoa – PB

2022

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

G118c Gabriel, Isabel Alves Pimenta.

Cinética da gaseificação com CO₂ de resíduos sólidos da indústria alimentícia / Isabel Alves Pimenta Gabriel. - João Pessoa, 2022.

110 f. : il.

Orientação: Silvia Layara Floriani Andersen.

Coorientação: Jean Constantino Gomes da Silva.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CEAR.

1. Biomassa. 2. Resíduos sólidos. 3. Conversão térmica. 4. Termogravimetria. 5. Cinética. I. Andersen, Silvia Layara Floriani. II. Silva, Jean Constantino Gomes da. III. 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 98 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 sexto dia do mês de agosto de dois mil e vinte e dois foi instalada a Banca de Defesa de Dissertação do Mestrado Acadêmico do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas, as 09h00, de forma remota meet.google.com/ayk-vnum-dea (Google Meet) que se submeteu a defesa pública de ISABEL ALVES PIMENTA GABRIEL, matrícula 20201011220, com o título “**CINÉTICA DA GASEIFICAÇÃO COM CO₂ DE RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA**”. A Comissão Examinadora esteve constituída pelos(as) professores(as): SILVIA LAYARA FLORIANI ANDERSEN (UFPB), JEAN CONSTANTINO GOMES DA SILVA (UFSC), 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: _As sugestões e recomendações da banca deverão ser realizadas.____

Membros da Banca Examinadora: *Silvia Layara Floriani Andersen*

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

Documento assinado digitalmente
gov.br JEAN CONSTANTINO GOMES DA SILVA
Data: 09/09/2022 10:49:54-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Documento assinado digitalmente
gov.br RENNIO FELIX DE SENA
Data: 07/09/2022 15:20:05-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. JEAN CONSTANTINO GOMES
DA SILVA (UFSC)
Coorientador(a)

Pollyana C. R. Fernandes

Prof. Dr. POLLYANA CAETANO RIBEIRO
FERNANDES
Examinador(a) Interno(a)

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

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, agradeço a Deus, por me manter sempre firme e determinada frente aos inúmeros obstáculos enfrentados.

Agradeço a minha família, por todo apoio e confiança, em especial ao meu pai, João Gabriel, que jamais mediu esforços por mim e que sempre acreditou que os estudos abrem portas inimagináveis. A minha mãe, Moema, por todo amor e carinho. A minha irmã, Regina Maria, que esteve sempre presente em todas as fases da minha vida e que vibra a cada conquista alcançada. Meu irmão, José Eduardo, por sempre garantir boas risadas e momentos especiais.

A minha querida orientadora, professora Dra. Silvia Layara, pela confiança, ensinamento e por estar sempre presente dedicando seu tempo, conhecimento e atenção.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Jean Constantino, por todas contribuições e conhecimentos repassados, e por estar sempre disposto a me auxiliar.

Ao técnico Jhonatas Wagner, do Laboratório de Materiais e Química Ambiental (LabMaQ/UFPB) por todo auxílio, ajuda e contribuição nas minhas análises. Ao técnico Alisson do Laboratório de Carvão Ativado (LCA/UFPB) por auxiliar no uso de alguns equipamentos para preparo da matéria prima.

À Sibeles e Priscila do Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL/UFRN) no Instituto de Química, pelo suporte nas análises de fluorescência de Raios X (FRX).

Aos professores Pollyana e Rennio por aceitarem fazer parte da banca avaliadora e por suas contribuições valorosas.

As minhas amigas Dalila, Sahyonara, Thaís e Nara que contribuíram para que esta caminhada fosse mais leve.

À Universidade Federal da Paraíba (UFPB), principalmente, ao Centro de Energias Alternativas e Renováveis (CEAR) por fornecer suporte institucional e instalações para a realização do trabalho.

À Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba (FAPESQ), termo de outorga 046/2021 pelo apoio financeiro, possibilitando a realização e desenvolvimento desta pesquisa.

A PROPESQ/UFPB 03/2020 Projeto PVK13605-2020 pelo apoio financeiro.

“É justo que muito custe, aquilo que muito vale”

Santa Tereza D'Ávila

RESUMO

A conversão termoquímica de biomassa é um meio de destinação e aproveitamento de resíduos sólidos, principalmente os provenientes das agroindústrias. O objetivo desse estudo foi analisar as características de gaseificação dos resíduos da borra de café (BC), semente da goiaba (SG) e bagaço de caju (BCJ) em atmosferas de N₂ (pirólise) e CO₂ (gaseificação) além de observar a cinética do processo. Os materiais passaram pelo processo de pirólise seguida da gaseificação de forma contínua, sem a necessidade de retirada do material após serem pirolisados. A gaseificação foi estudada no modo isotérmico e dinâmico. Para a análise da gaseificação no modo isotérmico, o material foi aquecido em atmosfera inerte de N₂ com taxa de aquecimento de 20 °C/min e fluxo de 100 mL/min até atingir a temperatura de 875, 925 e 975 °C na qual, após essa temperatura foi acionado o gás CO₂. No processo dinâmico (não isotérmico), o agente gaseificante (CO₂) foi acionado desde o início da reação (temperatura ambiente) até atingir a temperatura de 1000 °C, com fluxo constante de 100 mL/min e taxas de aquecimento variando entre (10, 20, 30 e 40 °C/min). No processo de pirólise, os materiais a partir de temperaturas próximas a 600 °C começaram a se decompor lentamente, já na atmosfera de CO₂ o perfil de perda de massa foi muito próximo a pirólise abaixo de 600 °C. Em temperaturas mais elevadas, os materiais continuaram a reagir até o completo consumo de carbono do biocarvão. As biomassas analisadas mostraram ter um elevado poder calorífico quando comparadas a outras biomassas encontradas na literatura variando entre (19,2 e 22,7 MJ.kg⁻¹). O teor de materiais voláteis e o carbono fixo demonstraram que, há grande quantidade de compostos a serem devolatilizados e há pouca produção de cinzas, principalmente para a SG e BCJ. Para análise da cinética foram aplicados os modelos: homogêneo, de núcleo não reagido e de poros aleatórios para as três biomassas analisadas. Na cinética não isotérmica a energia de ativação variou entre 155,18 - 205,41 kJ.mol⁻¹ e o fator pré-exponencial entre 9,94x10⁵ - 6,49x10⁸ min⁻¹. As energias de ativação para o método isotérmico variaram entre 123,55 - 219,22 kJ.mol⁻¹ e o fator pré-exponencial entre 2,99x10⁵ - 2,62x10⁸ min⁻¹. Dessa forma, é possível constatar que as biomassas possuem boas características físico-químicas e que sua aplicabilidade para fins energéticos é possível, além de ser um aproveitamento mais adequado para os resíduos.

Palavras-chave: biomassa; resíduos sólidos; conversão térmica; termogravimetria; cinética.

ABSTRACT

The thermochemical conversion of biomass is a means of disposal and use of solid waste, mainly from agro-industries. The objective of this study was to analyze the gasification characteristics of residues from coffee grounds (BC), guava seed (SG) and cashew bagasse (BCJ) in N₂ (pyrolysis) and CO₂ (gasification) atmospheres, in addition to observing the kinetics of the process. The materials went through the process of pyrolysis followed by gasification in a continuous way, without the need to remove the material after being pyrolyzed. Gasification was studied in isothermal and dynamic mode. For the analysis of gasification in the isothermal mode, the material was heated in an inert atmosphere of N₂ with a heating rate of 20 °C/min and a flow of 100 mL/min until reaching the temperature of 875, 925 and 975 °C at which, after this temperature, CO₂ gas was activated. In the dynamic process (non-isothermal), the gasifying agent (CO₂) was activated from the beginning of the reaction (room temperature) until reaching a temperature of 1000 °C, with a constant flow of 100 mL/min and heating rates varying between (10, 20, 30 and 40°C/min). In the pyrolysis process, the materials from temperatures close to 600 °C began to decompose slowly, whereas in the CO₂ atmosphere the mass loss profile was very close to pyrolysis below 600 °C. At higher temperatures, the materials continued to react until the complete carbon consumption of the biochar. The analyzed biomasses showed a high calorific value when compared to other biomasses found in the literature ranging between (19.2 and 22.7 MJ.kg⁻¹). The content of volatile materials and fixed carbon showed that there is a large amount of compounds to be devolatilized and there is little ash production, mainly for SG and BCJ. To analyze the kinetics, the models were applied: homogeneous, unreacted core and random pores for the three analyzed biomasses. In the non-isothermal kinetics, the activation energy varied between 155.18 - 205.41 kJ.mol⁻¹ and the pre-exponential factor between 9.94x10⁵ - 6.49x10⁸ min⁻¹. The activation energies for the isothermal method ranged between 123.55 - 219.22 kJ.mol⁻¹ and the pre-exponential factor between 2.99x10⁵ - 2.62x10⁸ min⁻¹. In this way, it is possible to verify that biomasses have good physicochemical characteristics and that their applicability for energy purposes is possible, in addition to being a more suitable use for waste.

Keywords: biomass; solid waste; thermal conversion; thermogravimetry; kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Matriz Energética Mundial no ano de 2019.....	19
Figura 2 - Geração mundial de eletricidade a partir de biocombustíveis e resíduos entre 2000 e 2019	20
Figura 3 - Oferta Interna de Energia Elétrica no Brasil (2020).....	21
Figura 4 - Oferta Interna de Energia Elétrica no Brasil 2019 x 2020.....	22
Figura 5 - Emissões de CO ₂ associadas à matriz energética brasileira em Mt	23
Figura 6 - Fontes de biomassa	25
Figura 7 - Fórmula estrutural da celulose.....	26
Figura 8 - Ligações de hidrogênio inter e intramoleculares na celulose	26
Figura 9 - Fórmula estrutural da hemicelulose.....	27
Figura 10 - Macromolécula representativa da lignina	28
Figura 11 - Rotas tecnológicas de conversão energética.....	31
Figura 12 - Processo de pirólise em uma partícula de biomassa.....	33
Figura 13 - Modelos cinéticos para gaseificação de biomassas e carvão	48
Figura 14 - Curva de TG (--) e DTG (—) de uma amostra de BC com taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	65
Figura 15 - Curva de TG (--) e DTG (—) de uma amostra de SG com taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	67
Figura 16 - Curva de TG (--) e DTG (—) de uma amostra de BCJ com taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	68
Figura 17 - Processo de pirólise e gaseificação (A) e comportamento da gaseificação (B) da BC com taxa de aquecimento 10 °C.min ⁻¹	70
Figura 18 - Processo de pirólise e gaseificação (A) e comportamento da gaseificação (B) da SG com taxa de aquecimento 10 °C.min ⁻¹	72
Figura 19 - Processo de pirólise e gaseificação (A) e comportamento da gaseificação (B) do BCJ com taxa de aquecimento 10 °C.min ⁻¹	73
Figura 20 - Curvas de DTG da gaseificação com CO ₂ da BC (A); SG (B) e BCJ (C).....	75
Figura 21 - Curvas de conversão da gaseificação não isotérmica da BC pelo modelo homogêneo	77
Figura 22 - Curvas de conversão da gaseificação não isotérmica da SG pelo modelo homogêneo	79

Figura 23 - Curvas de conversão da gaseificação não isotérmica do BCJ pelo modelo homogêneo	80
Figura 24 - Curvas de conversão da gaseificação não isotérmica da BC pelo modelo do núcleo não reagido	82
Figura 25 - Curvas de conversão da gaseificação não isotérmica da SG pelo modelo do núcleo não reagido	83
Figura 26 - Curvas de conversão da gaseificação não isotérmica do BCJ pelo modelo do núcleo não reagido.....	84
Figura 27 - Curvas de conversão da gaseificação não isotérmica da BC pelo modelo dos poros aleatórios.....	86
Figura 28 - Curvas de conversão da gaseificação não isotérmica da SG pelo modelo dos poros aleatórios.....	87
Figura 29 - Curvas de conversão da gaseificação não isotérmica do BCJ pelo modelo dos poros aleatórios.....	87
Figura 30 - Dados da gaseificação isotérmica da BC pelo modelo homogêneo (A), modelo de núcleo não reagido (B) e modelo dos poros aleatórios (C)	91
Figura 31 - Dados da gaseificação isotérmica da SG pelo modelo homogêneo (A); modelo do núcleo não reagido (B) e modelo dos poros aleatórios (C)	93
Figura 32 - Dados da gaseificação isotérmica do BCJ pelo modelo homogêneo (A), modelo de núcleo não reagido (B) e modelo dos poros aleatórios (C)	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise das proporções/peso dos componentes da biomassa.....	25
Tabela 2 - Características de diferentes processos de pirólise.....	35
Tabela 3 - Rendimento dos alguns processos de pirólise de madeira de base seca.....	35
Tabela 4 - Principais tipos de gaseificadores.....	37
Tabela 5 - Principais reações formadas por processo de gaseificação	38
Tabela 6 - Índices e indicação de faixa de probabilidade de formação de escória e incrustação	43
Tabela 7 - Equações propostas pelos autores Parikh et al., (2007), Shen et al., (2010) e Ghugare et al., (2014) para determinação da análise elementar (C, H e O).....	51
Tabela 8 - Modelos cinéticos teóricos para a gaseificação de biomassas	55
Tabela 9 - Análise imediata da BC, SG e BCJ	57
Tabela 10 - Análise elementar da BC, SG e BCJ	60
Tabela 11 - Composição química elementar dos compostos inorgânicos presentes nas cinzas da BC, SG e BCJ identificada via FRX, em base seca.....	61
Tabela 12 - Índices de escória e incrustação para as cinzas das biomassas	63
Tabela 13 - Poder Calorífico Superior das amostras de biomassa da BC, SG e BCJ em base seca	64
Tabela 14 - Parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo homogêneo da BC, SG e BCJ	81
Tabela 15 - Média dos parâmetros cinéticos e coeficiente de correlação não linear do modelo homogêneo da BC, SG e BCJ.....	81
Tabela 16 - Parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo do núcleo não reagido da BC, SG e BCJ	85
Tabela 17 - Média dos parâmetros cinéticos e coeficiente de correlação não linear do modelo de núcleo não reagido da BC, SG e BCJ	85
Tabela 18 - Parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo dos poros aleatórios da BC, SG e BCJ	88
Tabela 19 - Média dos parâmetros cinéticos e coeficiente de correlação não linear do modelo dos poros aleatórios da BC, SG e BCJ	89
Tabela 20 - Parâmetros cinéticos e coeficiente de correlação não linear da BC na faixa de conversão de 0,1 a 0,9 dos modelos homogêneo, núcleo não reagido e poros aleatórios	92

Tabela 21 - Parâmetros cinéticos e coeficiente de correlação não linear da SG na faixa de conversão de 0,1 a 0,9 dos modelos homogêneo, núcleo não reagido e poros aleatórios	94
Tabela 22 - Parâmetros cinéticos e coeficiente de correlação não linear do BCJ na faixa de conversão de 0,1 a 0,9 dos modelos homogêneo, núcleo não reagido e poros aleatórios	96
Tabela 23 - Dados da literatura dos parâmetros cinéticos da gaseificação	97

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- ASTM** – American Society for Testing and Materials
- BC** – Borra de café
- BEN** - Balanço Energético Nacional
- BCJ** – Bagaço do caju
- Biochar** – Resíduo sólido da pirólise
- CF** – Carbono Fixo
- DTG** – Termogravimetria Derivada
- EPE** - Empresa de Pesquisa Energética
- FRX** – Fluorescência de Raios X
- IEA** – International Energy Agency
- LabMaQ** – Laboratório de Materiais e Química Ambiental
- LCA** – Laboratório de Carvão Ativado
- OIE** - Oferta Interna de Energia
- PCI** - Poder Calorífico Inferior
- PCS** – Poder Calorífico Superior
- RS** – Resíduos Sólidos
- SG** – Semente da goiaba
- MH** – Modelo Homogêneo
- MNNR** – Modelo do Núcleo Não Reagido
- MPA** – Modelo de Poros Aleatórios
- MV** – Material Volátil
- R** – Constante universal dos gases
- T** – Temperatura
- t** – Tempo
- TGA** – Análise termogravimétrica
- U** – Umidade
- Z** – Cinzas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVOS.....	18
2.1	Objetivo geral	18
2.2	Objetivos específicos	18
3	REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1	Matriz Energética.....	19
3.1.1	Biomassa.....	24
3.2	Resíduos sólidos industriais.....	28
3.2.1	Borra de café.....	29
3.2.2	Semente da goiaba	30
3.2.3	Bagaço do caju.....	30
3.3	Processo de termo conversão para aproveitamento energético.....	31
3.3.1	Combustão	31
3.3.2	Pirólise	32
3.3.3	Gaseificação.....	36
3.3.4	Pirólise e Gaseificação com CO ₂	39
3.4	Caracterização da biomassa para fins energéticos	41
3.4.1	Análise imediata	41
3.4.2	Análise elementar	41
3.4.3	Fluorescência de Raios X	42
3.4.4	Análise do poder calorífico.....	44
3.4.5	Análise termogravimétrica (TGA).....	45
3.5	Cinética da gaseificação.....	46
4	MATERIAL E MÉTODOS	50
4.1	Preparo da matéria prima	50

4.2	Análise Imediata	50
4.3	Análise Elementar	51
4.4	Análise do poder calorífico	52
4.5	Composição Química das Cinzas via Fluorescência de Raios X (FRX)	52
4.6	Análise termogravimétrica (TGA)	52
4.7	Estudo dos parâmetros cinéticos	53
5	RESULTADOS	57
5.1	Análise Imediata	57
5.2	Análise Elementar	59
5.3	Fluorescência de Raios – FRX.....	61
5.4	Poder Calorífico	64
5.5	Análise Termogravimétrica – TGA	65
5.6	Análise da Pirólise e Gaseificação	69
5.7	Análise Cinética da Gaseificação pelo Método Não Isotérmico	74
5.7.1	Modelo Homogêneo	76
5.7.2	Modelo do Núcleo Não Reagido	82
5.7.3	Modelo dos Poros Aleatórios	85
5.8	Análise Cinética da Gaseificação pelo Método Isotérmico	90
6	CONCLUSÃO	98
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
	REFERÊNCIAS	100

1 INTRODUÇÃO

Com o decorrer dos anos, a produção de resíduos cresce de forma acelerada, o que ocasiona em inúmeros impactos e poluição do solo, água e ar. A grande concentração desses resíduos é um dos maiores desafios enfrentados atualmente em diversos países, sendo a solução baseada em técnicas viáveis socialmente, economicamente e ambientalmente. A partir da análise do poder calorífico e da composição elementar dos resíduos sólidos é possível observar a sua utilidade como combustível. Essas características são importantes para o estudo e investigação das emissões gasosas, os quais são submetidos a tecnologias de conversão de energia, como a gaseificação (ABDEL-SHAFY *et al.*, 2018). Dentre esses resíduos que são produzidos, a biomassa, em particular as lignocelulósicas, podem ser aproveitadas como uma fonte promissora de energia renovável (POCHA *et al.*, 2022).

Resíduos de biomassa agroindustrial normalmente são compostos por raízes, caules, folhas, cascas ou sementes de frutas que normalmente são descartados, queimados ou destinado para consumo animal (TRIPATHI *et al.*, 2019). Os resíduos da borra de café, semente da goiaba e bagaço do caju são compostos valiosos que podem ser convertidos em energia, além de ser uma destinação ambientalmente adequada.

A recuperação energética de biomassas provenientes de processos industriais é uma alternativa proveitosa de forma a reciclar os resíduos e realizar a prática de conservação ambiental, sendo que, o uso da biomassa desses resíduos não afeta negativamente as técnicas agrícolas além de ofertar beneficemente novas rotas econômicas e geração de renda e emprego, contribuindo para a produção de energia por meio desses materiais residuais (SILVA *et al.*, 2018).

De modo a investir em energias renováveis como meio de substituição por fontes não renováveis, a biomassa, está se tornando um combustível cada vez mais atraente, porque é uma fonte de energia renovável e neutra em carbono (NAQVI *et al.*, 2018). Essa fonte energética é conhecida por ser neutra em CO₂ devido a liberação de dióxido de carbono durante a combustão ser semelhante a quantidade de CO₂ absorvida por plantas durante o seu ciclo de vida. É possível encontrar a biomassa em diversos meios e formas, desde florestas, resíduos de alimentos, resíduos de origem animal, industrial e municipal (PAGE *et al.*, 2019; NAQVI *et al.*, 2018).

O estudo e as técnicas de análises laboratoriais são primordiais para a realização de experimentos que buscam a sustentabilidade como alvo. Durante a caracterização da biomassa

é possível extrair informações sobre o pré-tratamento, bem como a conversão e diversos conhecimentos sobre o seu uso (MENG *et al.*, 2019; RODRIGUES *et al.*, 2022).

A conversão da biomassa em biocombustível pode ser dada por processos bioquímicos e termoquímicos. Os principais produtos obtidos pela rota bioquímica é o etanol e o biogás. Já nos processos termoquímicos, os gases, por meio da gaseificação e líquidos (pirólise) são os principais compostos formados, dos quais, são meios valiosos para a destinação e aproveitamento dos resíduos sólidos, principalmente os provenientes das agroindústrias (KARGBO *et al.*, 2021).

O processo de pirólise é caracterizado pela degradação termoquímica de compostos orgânicos em atmosfera inerte formando combustíveis sólidos (biochar), líquidos (bio-óleo) e gasosos (CHAN *et al.*, 2019). Por se tratar de um processo endotérmico, requer fonte de energia externa para que a reação ocorra satisfatoriamente. Já gaseificação ocorre por meio da conversão termoquímica da biomassa em um combustível gasoso, por meio da oxidação parcial a temperaturas superiores as da pirólise. Nesse processo é necessário um agente gaseificante, podendo ser o ar, vapor de água, oxigênio ou uma mistura desses gases, tendo como produto o H_2 , CO, CO_2 , CH_4 e N_2 (ALNOUSS *et al.*, 2020; SHAHBAZ *et al.*, 2017). Como resultado da reação do carbono com o CO_2 a elevadas temperaturas, pode ocorrer a formação de gases que tem diversas aplicações na indústria química e na geração de energia (BUCZYNSKI *et al.*, 2018).

Diante das adversidades expostas, e propondo desenvolver medidas de auxiliar no estudo de formas de obtenção de energia limpa, a técnica por meio da termogravimetria é uma proposta de análise de materiais (biomassa) em uma atmosfera controlada, sendo possível então observar sua perda de massa e temperatura durante o processo juntamente com as rotas termoquímicas.

O presente trabalho tem como objetivo o estudo da gaseificação com CO_2 de resíduos sólidos industriais utilizando a termogravimetria tendo em vista as propriedades físico-químicas, parâmetros cinéticos a fim de poder contribuir em estudos com enfoque ambiental para uso de fontes renováveis.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar os processos da gaseificação com CO_2 e os parâmetros cinéticos utilizando a técnica de termogravimetria de resíduos sólidos da borra de café, semente da goiaba e bagaço de caju, oriundos do processamento da indústria de alimentos. Além disso, realizar a caracterização das propriedades físico-químicas destes resíduos.

2.2 Objetivos específicos

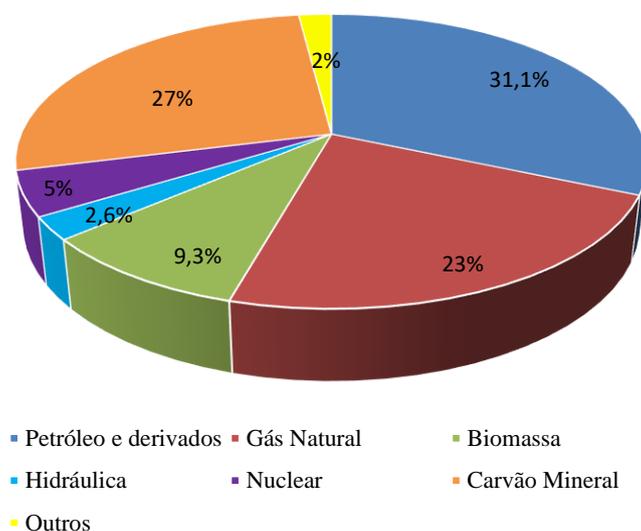
- Caracterizar físico-quimicamente os resíduos sólidos da borra de café, bagaço de caju e semente da goiaba através da análise imediata, elementar, poder calorífico, fluorescência de Raios X (FRX) e termogravimetria (TGA);
- Compreender o processo de pirólise seguida de gaseificação em um único procedimento com o CO_2 ;
- Estudar o processo de pirólise e gaseificação dos resíduos;
- Determinar os parâmetros cinéticos da gaseificação no modo isotérmico e dinâmico (não isotérmico).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Matriz Energética

Mundialmente, a matriz energética ainda é predominantemente composta por fontes não renováveis, ocupando mais de 85% de sua totalidade, conforme explícito na Figura 1 (*International Energy Agency IEA, 2021*). De acordo com Schneider *et al.*, (2011) organizações internacionais vêm discutindo e propondo medidas e incentivos à políticas públicas com a finalidade de gerar concorrência das energias renováveis em relação as convencionais, objetivando atender as demandas energéticas sem afetar o meio ambiente utilizando fontes renováveis e neutras em carbono, dessa forma, muitos países estão adotando tecnologias de energia renovável e verde bem como a implementação de políticas que auxiliem na redução do carbono.

Figura 1 - Matriz Energética Mundial no ano de 2019



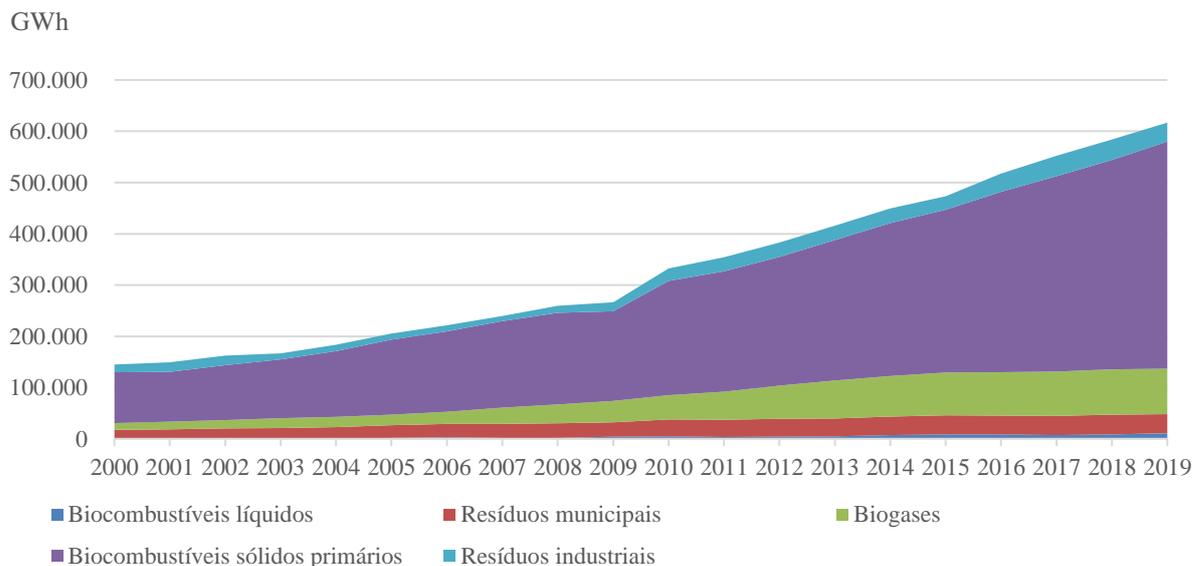
Fonte: Adaptado do IEA, 2021

Dessa forma, o uso da biomassa e seus produtos - biocombustíveis e resíduos vem se tornando fortes aliados para a propagação dessa fonte tão valorosa, visto que, essa é uma fonte de emissão neutra de carbono, pois acaba liberando a mesma quantidade de CO₂ que consome durante a fotossíntese e seu ciclo de vida, funcionando com o princípio de fixação de carbono (ASGHAR *et al.*, 2021).

Técnicas bioquímicas e termoquímicas são os principais métodos de converter a biomassa em produtos como fonte energética, podendo ser desde biocombustíveis líquidos, sólidos, biogases, como os resíduos de origem industrial e municipal. De acordo com a IEA (2022), a geração de eletricidade por meio dos biocombustíveis de origem sólida como os produtos e resíduos agrícolas, florestais e resíduos biodegradáveis são os de maior representatividade, produzindo um total de 443,085 GWh no ano de 2019 (Figura 2).

Com o decorrer dos anos, houve um aumento em ordem crescente de todos os produtos obtidos por meio da biomassa mundialmente. No Brasil, no ano de 2020 foi registrado um valor de 56.231 GWh de geração de eletricidade por meio de biocombustíveis sólidos primários, para os resíduos industriais foi registrado 2.269 GWh, 1.956 GWh por meio de biogases e 555 GWh por biocombustíveis líquidos (IEA, 2022).

Figura 2 - Geração mundial de eletricidade a partir de biocombustíveis e resíduos entre 2000 e 2019

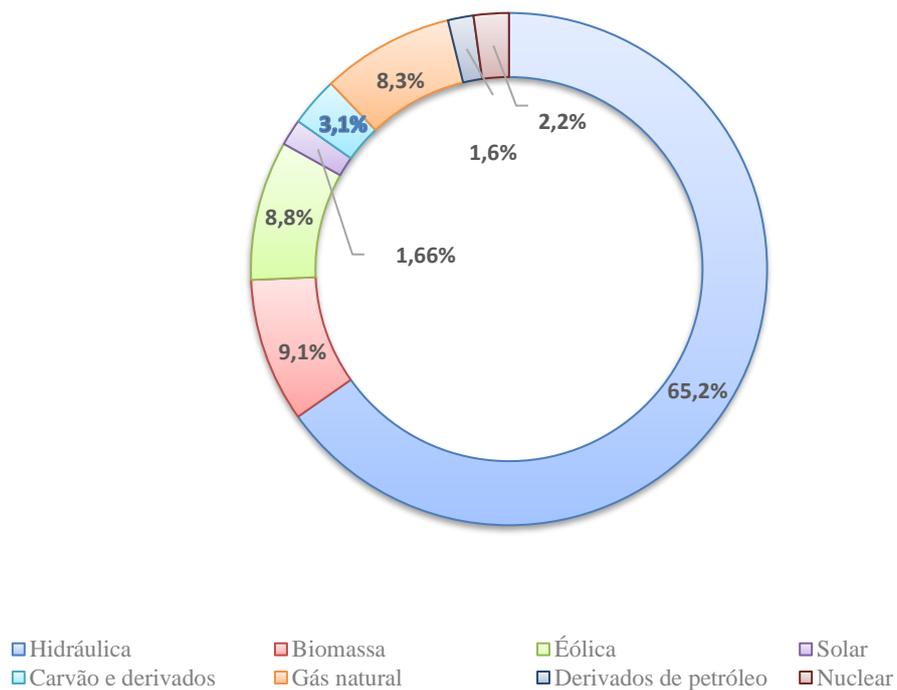


Fonte: Adaptado do IEA, 2021

No Brasil, há uma grande diversidade de fontes energéticas, fragmentadas em renováveis e não renováveis. Com o decorrer dos anos, as matrizes renováveis vêm ganhando mais espaço no mercado brasileiro, sendo uma fonte relevante no setor energético. Ao contrário do retrato mundial, as fontes brasileiras têm sua maioria composta por hidrelétricas seguida de biomassa (EPE, 2021).

De acordo com o Balanço Energético Nacional (BEN), elaborado pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE), no ano de 2020, o Brasil se destacou por sua abrangente matriz renovável representando 84,8%, predominantemente da fonte hidráulica seguida da biomassa (9,1%) do total da oferta interna de energia elétrica, conforme exposto na Figura 3.

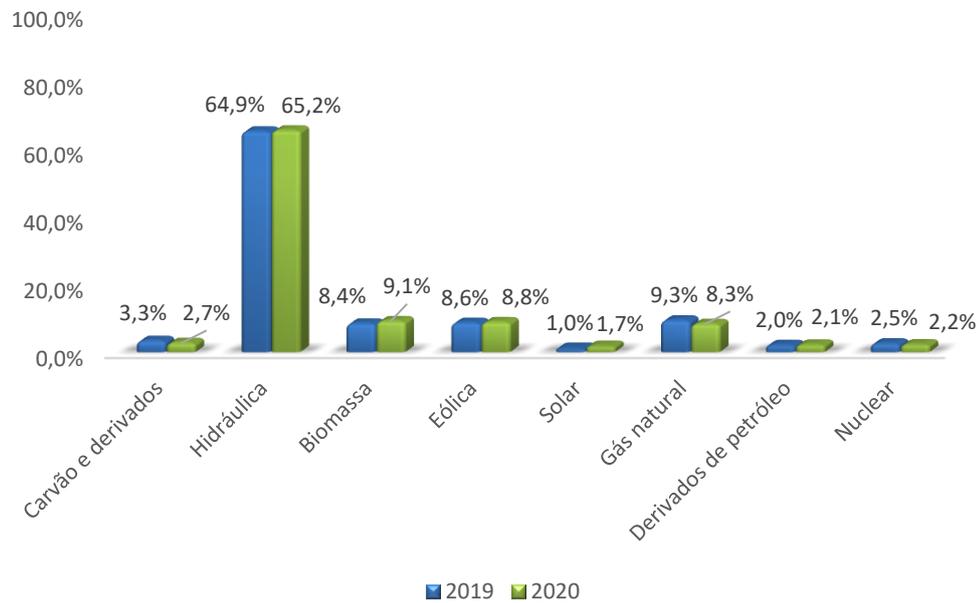
Figura 3 - Oferta Interna de Energia Elétrica no Brasil (2020)



Fonte: Adaptado do EPE, 2021.

Se comparado ao ano anterior (2019), em 2020, as fontes renováveis cresce de forma contínua, e ocorre uma diminuição do uso de carvão e derivados, bem como do gás natural e nuclear (Figura 4).

Figura 4 - Oferta Interna de Energia Elétrica no Brasil 2019 x 2020



Fonte: Adaptado do EPE, 2022.

Estudos e pesquisas vêm sendo desenvolvidos ao longo dos anos principalmente pelo fato do excessivo lançamento de gases de efeito estufa na atmosfera devido a ação antrópica (KHAN, 2022). A grande concentração de CO₂ na atmosfera é alarmante, e com o decorrer dos anos, tende a aumentar. De acordo com Belmabkhout *et al.*, (2016) no ano de 2013 a concentração de dióxido de carbono atingiu 400 ppm, o que jamais foi registrado desde o início do monitoramento atmosférico. De acordo com a UC San Diego - UCSD (2022), atualmente, a concentração de CO₂ registrada já chega à marca de 416,83 ppm.

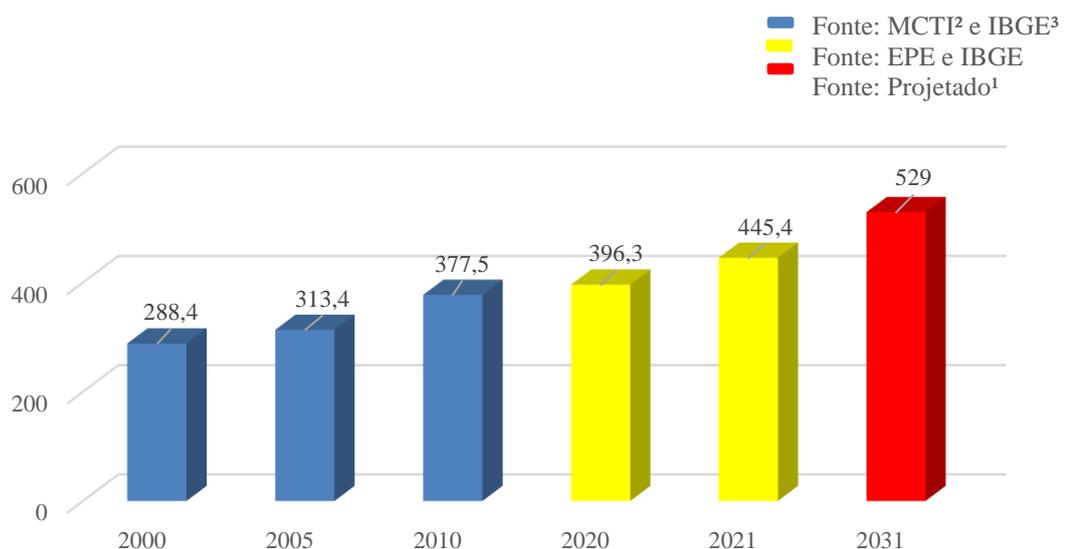
Incentivos e propostas internacionais como o Protocolo de Kyoto e Acordo de Paris foram implantados com a finalidade de retardar o avanço do aquecimento global, reduzindo a emissão de gases de efeito estufa, impulsionando o uso de energias renováveis como a solar, eólica e biomassa. Apesar dessas novas fontes energéticas serem fortes aliadas e promissoras é necessário também métodos que armazenem o CO₂ como a captura e sequestro de carbono (HUANG *et al.*, 2015) a qual surge como alternativa propícia capaz de converter monóxido de carbono e água em dióxido de carbono e hidrogênio por meio da gaseificação (KOYTSOUMPA *et al.*, 2018).

Outro modo de observar o avanço do dióxido de carbono na atmosfera é por meio da pegada de carbono, a qual é possível contabilizar as emissões de CO₂eq dos gases emitidos na

atmosfera como o CO₂, CH₄ e N₂O, os quais são apontados como gases do efeito estufa, tendo como base de dados o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas/ Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC, sendo assim possível associar as atividades humanas e suas emissões (FRANÇA *et al.*, 2019).

De acordo com a Figura 5, é possível observar que, a emissão total antrópica associada à matriz energética expande de forma crescente, tendo seu ápice no ano de 2021, com 445,4 milhões de toneladas de CO₂. De acordo com estudos realizados pela EPE, até o ano de 2031 as perspectivas são de um crescimento alarmante na emissão de CO₂ ultrapassando mais de 500 milhões de toneladas de dióxido de carbono.

Figura 5 - Emissões de CO₂ associadas à matriz energética brasileira em Mt



¹ Plano Decenal de Expansão de Energia – PDE, 2031

² Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações

³ Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

Fonte: Adaptado do EPE, 2022.

Com a crescente pesquisa voltada ao uso de novas fontes alternativas e a preocupação ambiental, o painel climático da ONU traçou como objetivo até o ano de 2050 reduzir a quantidade de emissão de gases de efeito estufa em 50% a 80% (BOGNER *et al.*, 2008). Com isso, fortalece a ideia de a fonte de biomassa ser de caráter totalmente renovável, já que, de acordo com Tkemaladze *et al.*, (2016) mesmo os processos envolvidos emitirem CO₂, estes não são significativamente responsáveis pelo acréscimo de dióxido de carbono na atmosfera, pois esta fonte é de origem biogênica, sendo uma troca benéfica, onde as plantas utilizam do CO₂ para os seus processos naturais.

Em contrapartida, são perceptíveis como as fontes renováveis vêm se realçando ao longo das décadas, e sendo cada vez mais difundida, utilizando até de resíduos por meio de conversões termoquímicas para adquirir energia, que é o caso do uso das fontes da biomassa.

Outro ponto relevante é que, com o agravamento das questões ambientais as fontes renováveis ganharam mais espaço, e a busca pelo equilíbrio com o meio ambiente está cada vez mais constante. O homem busca maneiras inclusive de tentar reduzir a emissão de gases poluentes na atmosfera como meio de controle da alteração das mudanças climáticas. De acordo com Ortiz-Rodriguez *et al.*, (2016) a pegada de carbono é um método popular o qual é possível medir a quantidade de gases de efeito estufa que são lançados durante o ciclo de vida de um produto ou serviço.

Com o controle e busca pela redução da pegada do carbono, os processos de pirólise e gaseificação podem ser fortes aliados, visto que, utilizam de materiais sólidos ricos em carbono para assim transformá-los em combustíveis.

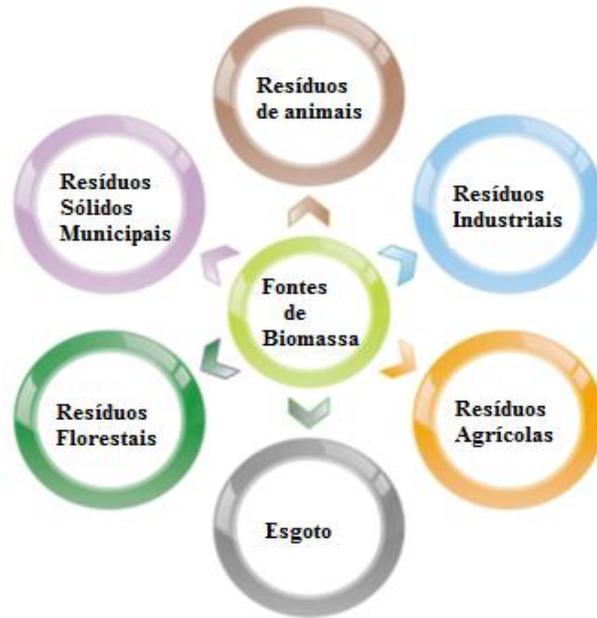
3.1.1 Biomassa

Compreende-se como biomassa qualquer tipo de substância orgânica que seja direta ou indiretamente proveniente de processos da fotossíntese (TURSI, 2019). De acordo com Seye (2003), quando se refere às questões energéticas, a biomassa pode ser assimilada como um conjunto que engloba as matérias orgânicas tanto de origem animal como vegetal que possa vir a ser utilizada como forma de obtenção de energia.

Existem diversos meios de obtenção da biomassa, seja por meio dos vegetais não lenhosos; madeira; resíduos orgânicos como também pelos biofluidos que são conhecidos como os óleos vegetais. Para cada tipo de biomassa existe um processo mais adequado de conversão para fins energéticos, por isso é essencial o estudo sobre os aspectos relacionados à cinética, reações específicas, transferência de calor, temperatura e outras características.

As fontes de biomassa que possuem maior significância são aquelas oriundas de resíduos agrícolas e florestais, de indústrias (descarte de madeira, serragem); do esgoto, algas; de resíduos de animais (rejeitos dos animais) e os resíduos sólidos urbanos, conforme exposto na Figura 4 (KALTSCHMITT 2012; TURSI, 2019).

Figura 6 - Fontes de biomassa



Fonte: Adaptado de Tursi, 2019.

O uso da biomassa vem obtendo bastante êxito, principalmente, por possuir uma relação direta com a fixação do CO₂ atmosférico, o qual age como uma alternativa redutora das emissões de dióxido de carbono, um dos grandes responsáveis pelo efeito estufa (COUTO, 2004).

A biomassa vegetal tem como componente essencial a lignocelulose. A biomassa lignocelulósica engloba tanto os resíduos agroindustriais como a matéria orgânica de fontes vegetais como as derivadas de seu processamento. De acordo com Dhyani *et al.*, (2018) a biomassa pode ser compreendida de três polímeros naturais: a celulose, hemicelulose e lignina. Na Tabela 1 é possível observar as proporções desses compostos.

Tabela 1 - Análise das proporções/peso dos componentes da biomassa

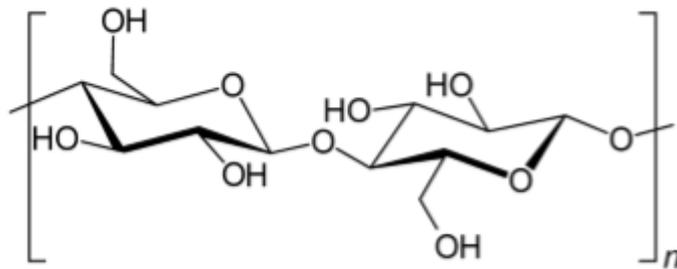
Componente	Fórmula molecular	Faixa em quantidade (%)
Celulose	C ₆ H ₁₀ O ₅	45 – 55
Hemicelulose	C ₅ H ₈ O ₄	25 – 35
Lignina	C ₉ H ₁₀ (OCH ₃)	25 – 35

Fonte: Adaptado de Nogueira, 2007.

A celulose é o componente mais presente na parede celular vegetal e se distingue por ser o polímero linear; polissacarídeo, que possui grande peso molecular e unidades de

monômeros de D-glicose em encontro com ligações β -1, 4-glicosídicas. A celulose ($C_6H_{10}O_5$) possui como estrutura base a celobiose. Na Figura 7 é exposta a fórmula estrutural da celulose, onde n é o grau de polimerização, sendo formado por monômeros de glicose, entre 15 e 15.000, conectados por ligações glicosídicas, caracterizando-se por polímero de glicose (TURSI, 2019).

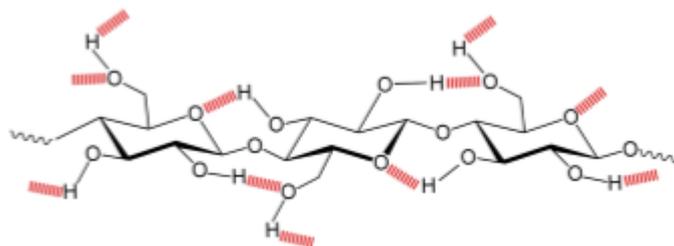
Figura 7 - Fórmula estrutural da celulose



Fonte: Tursi, 2019.

A ligação de hidrogênio é um tipo de força intermolecular que influencia tanto na reatividade como na morfologia das cadeias de celulose. Quando ocorre esse tipo de ligação, as moléculas se tornam bem mais estáveis e firmes. Pode ocorrer em alguns casos a concentração de diversas ligações, influenciando a tendência a um material com estrutura cristalina devido a sua localização contígua entre os monômeros, como explícito na Figura 8 (CHEN, 2014; TURSI, 2019).

Figura 8 - Ligações de hidrogênio inter e intramoleculares na celulose

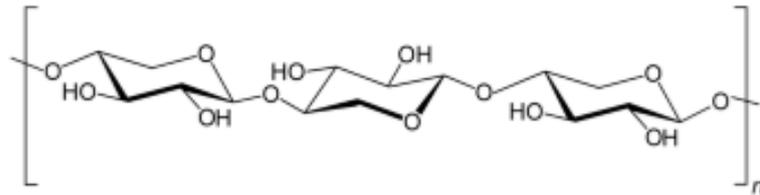


Fonte: Tursi, 2019.

Já a hemicelulose (Figura 9) são polissacarídeos em ramos heterogêneos. São caracterizados por serem amorfos, com pouca força física e podendo endurecer quando não

hidratada. Apesar de a celulose ter como componente principal a glicose, a hemicelulose é composta por xilose, arabinose, glucose, galactose, manose e ramnose (MCKENDRY 2002; BONECHI *et al.*, 2017; TURSI, 2019).

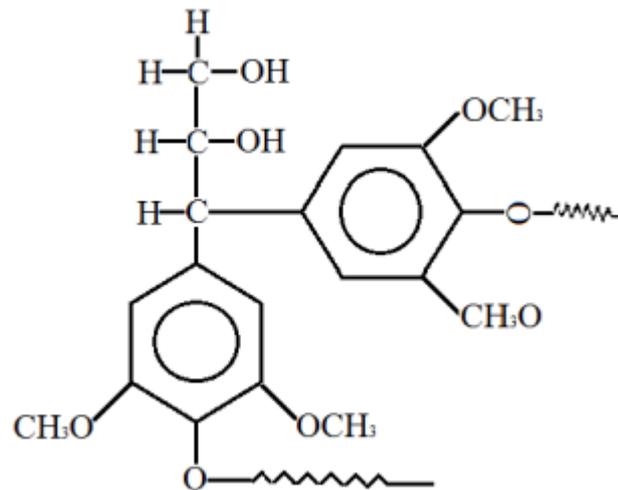
Figura 9 - Fórmula estrutural da hemicelulose



Fonte: Tursi, 2019.

Assim como a celulose e a hemicelulose, a lignina (Figura 10) também está presente nas paredes das células vegetais e tem como objetivo consolidar e unir as fibras para que dessa forma, a estrutura da planta fique compacta e resistente. O teor de lignina é muito relativo, e tudo dependerá de qual espécie vegetal está sendo trabalhada (LEE *et al.*, 2014; DHYANI, 2018). A estrutura polimérica da lignina é composta por unidades aromáticas as quais são conectadas entre si com diferentes ligações, sendo considerada como a maior fonte de compostos aromáticos, tornando-se um tema de grande avanço de estudo científico (GAZI, 2019). Por ser um heteropolímero amorfo, é caracterizado por três diferentes unidades de fenilpropanos, são elas: o álcool cumarílico, álcool coniferílico e o álcool sinapílico (KELLOCK *et al.*, 2016).

Figura 10 - Macromolécula representativa da lignina



Fonte: CORTEZ, LORA E GÓMEZ (2008).

De acordo com Silva (2017), a biomassa vegetal possui em maior quantidade os teores de celulose, hemicelulose e lignina, porém, ainda pode apresentar outros compostos, como os extratos orgânicos e os materiais inorgânicos. Os extratos orgânicos se caracterizam por serem compostos químicos que podem ser extraídos por meio de solventes, e normalmente são encontrados na parede celular sendo constituídos de gorduras, ácidos graxos, resinas, proteínas e outros compostos, já os materiais inorgânicos representam as cinzas, a qual se caracteriza por ser o produto sólido do tratamento térmico em temperaturas elevadas, podendo apresentar teores altos ou baixos.

3.2 Resíduos sólidos industriais

Os resíduos sólidos industriais nem sempre se decompõem de forma natural, e, quando não destinado da forma correta ocasiona em diversos impactos ambientais favorecendo por muitas vezes a contaminação do solo, da água e o ar (TANG *et al.*, 2015). Os resíduos sólidos provenientes do uso em agroindústrias são formados por meio do processamento de produtos de origem vegetal como frutas, fibras, grãos, madeiras como também de origem animal como laticínios, avicultura e outros, os quais possuem um alto valor energético sendo propícios para reutilização (REZZADORI *et al.*, 2012).

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), Lei de nº 12.305 de agosto de 2010, institui que o aproveitamento energético dos resíduos sólidos funciona por meio de órgãos

competentes, sendo assim, uma ferramenta de gestão. Dessa forma, a incorporação energética de resíduos deve possuir uma destinação final ambientalmente adequada, como prevista em sua própria Lei presente no 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)

Ao decorrer dos anos, em diversos países projetos de utilização de resíduos para combustível vêm sendo impulsionada e diversas empresas buscam comercializar essa matéria inovadora que é fonte conversora de processos termoquímicos (SHAHABUDDIN, 2020).

No Brasil, ainda de acordo com a Lei de nº 12.305, Art. 44, inciso I, a União, os Estados e os Municípios poderão fornecer incentivos para as indústrias reutilizar como também realizar o tratamento e reciclagem dos resíduos sólidos produzidos em benefício próprio no território nacional. Dessa forma, reforça o compromisso e preocupação com o patrimônio ambiental.

Estudos sobre o comportamento físico-químico da biomassa é um fator substancial para análise das amostras para uma destinação adequada para os resíduos e sua recuperação energética. Segundo Kargbo *et al.*, (2021) é possível converter esses materiais por meio de rotas bioquímicas como digestão anaeróbica e fermentação e termoquímicas com a utilização dos processos de combustão, pirólise e gaseificação.

3.2.1 Borra de café

O Brasil é o maior produtor e exportador de café mundial, no ano de 2020 produziu mais de 3,7 milhões de toneladas, o que corresponde a mais de 63 milhões de sacas (IBGE, 2020). Devido sua grande produção, os resíduos gerados chegam a ser em larga escala, de acordo com Choi *et al.*, (2017) após o processamento industrial dos grãos de café para produção de café solúvel, cerca de 80% do material é considerado como resíduo.

Assumindo os valores de produção e a quantidade de resíduos gerados (no ano de 2020) de acordo com a literatura, é possível constatar que, para a BC, a proporção, somente de resíduos produzidos nesse ano equivale a quase 3 milhões de toneladas.

A borra de café é um resíduo bastante versátil, composto por polissacarídeos, oligossacarídeos, lipídeos, aminoácidos, proteínas, lignina e compostos voláteis (Hermann *et*

al., 2019), os quais são fortes contribuintes para análises da reciclagem e valorização energética dos resíduos.

3.2.2 Semente da goiaba

O Brasil é um grande produtor da goiaba (*Psidium guajava L.*), o qual produziu no ano de 2020 uma quantidade equivalente a 566,293 mil toneladas do fruto, (IBGE, 2020). Porém, de acordo com Mantovani *et al.*, (2004), após o processamento da fruta, é gerado um subproduto composto principalmente por casca, semente e bagaço, que corresponde em média de 4 a 12% da massa total. Baseando-se na produção de 2020, e na média do resíduo gerado descrito por Mantovani *et al.*, (2004), após o processamento, o resíduo correspondente a casca, semente e o bagaço são de aproximadamente 68 mil toneladas.

Como forma de minimizar os impactos e destinar os resíduos da goiaba, por muitas vezes, algumas processadoras destinam esses resíduos a ração animal ou doam para pesquisas para avaliar seu potencial energético.

3.2.3 Bagaço do caju

Nativo do nordeste brasileiro, o cajueiro (*Anacardium occidentale*) é um fruto bastante versátil. O seu pseudofruto é bastante conhecido por fornecer alimentos (nozes, doces, sucos e diversos produtos alimentícios) como também utilizado para fins medicinais (NOVAES *et al.*, 2021). É bastante encontrado no cerrado da Amazônia e nas regiões do Nordeste, Sudeste e no Centro-Oeste (COMISSÃO ILHA ATIVA, 2014).

A produção mundial em 2020 do pseudofruto do caju foi de 1,35 milhão de toneladas, sendo o Brasil o maior contribuinte dessa escala, com produção de 1,10 Mt (FAOSTAT, 2021).

De acordo com Reina *et al.*, (2022), após o processamento do suco a partir do pedúnculo, forma-se o bagaço do caju, o qual 10% do seu peso corresponde ao resíduo. A caracterização físico-química é uma forte aliada para aplicação de métodos e conhecimentos sobre essa valorosa biomassa que é constituída principalmente por vitaminas e açúcares como a maltose, sacarose e glicose.

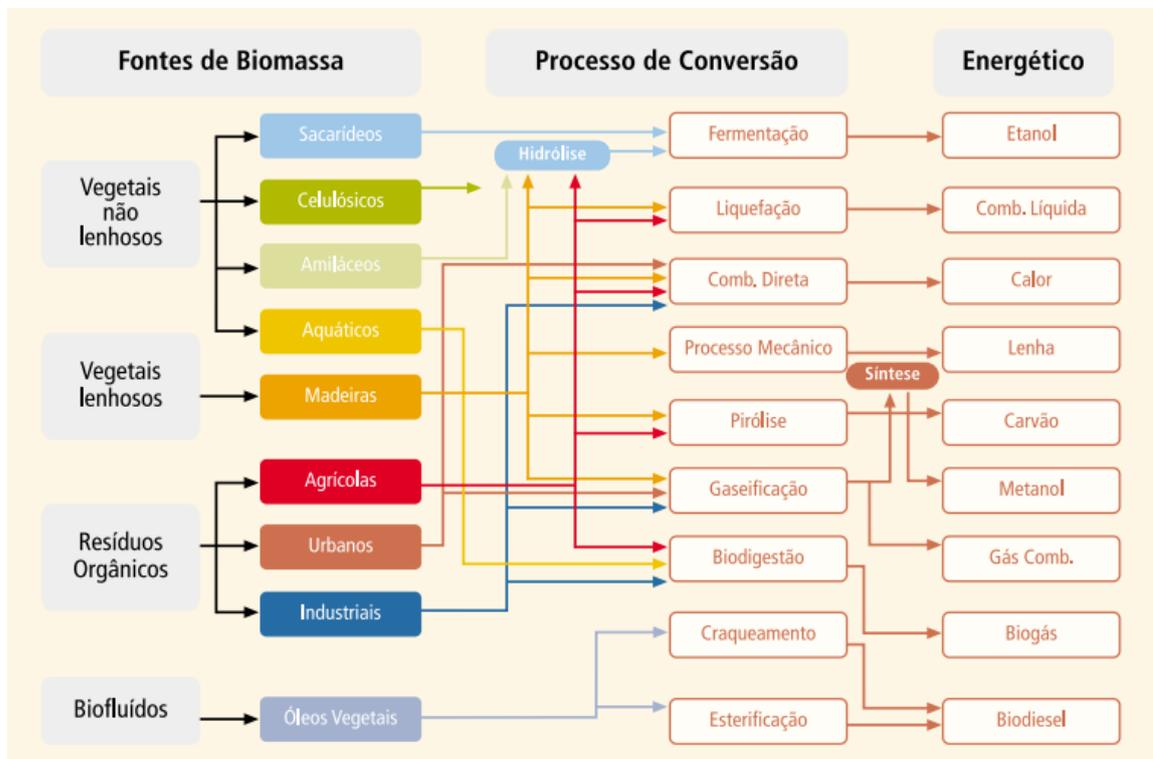
Levando em consideração a produção do pseudofruto em 2020 e o resíduo gerado apontado por Reina *et al.*, (2022), é possível compreender que somente de resíduos do fruto gerados no Brasil nesse ano correspondeu a 110 mil.

3.3 Processo de termo conversão para aproveitamento energético

É possível converter a biomassa em energia por meio de processos termoquímicos, biológicos, mecânicos e físicos. Os processos termoquímicos podem ser divididos em: combustão, pirólise e gaseificação, dos quais, a pirólise e gaseificação serão o foco deste estudo.

A Figura 11 expõe algumas fontes de biomassa, qual processo de conversão melhor se enquadra de acordo com o material e sua fonte energética obtida.

Figura 11 - Rotas tecnológicas de conversão energética



Fonte: Atlas de Energia Elétrica do Brasil, 2008.

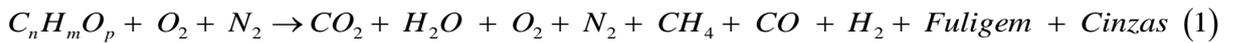
Dentre os processos de conversão apresentados na Figura 8, os processos termoquímicos serão detalhados a seguir.

3.3.1 Combustão

O processo de combustão completa consiste por meio de reações exotérmicas onde o oxigênio se liga aos hidrocarbonetos presentes na biomassa na qual gera como produto a água e o dióxido de carbono ($2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$). Ela é decorrente de uma reação na qual a quantidade

de oxidante presente é a necessária para queimar totalmente um combustível, sendo assim, há uma quantidade estequiométrica de oxidante (TURNS, 2013).

Quando são gerados outros tipos de compostos nessa mesma reação, ocorre a combustão incompleta Equação (1). Que, ao chegar ao fim da reação, é possível a obtenção de calor (BASU, 2013).



Na reação de combustão incompleta, as reações de proporcionalidade molares são bem definidas entre combustível e comburente, porém, sempre mais elevado do que a proporção estequiométrica. No metano a reação é dada por meio da reação (2) (RIDENTI et al., 2018).



Durante a combustão, as características físico-químicas da biomassa são fatores indispensáveis, se caracterizando por ser uma reação de oxidação rápida. Para que ocorra uma reação completa é necessário então ar em excesso, sendo este um parâmetro vital para que o processo se torne eficiente. A massa, fluxo do ar para a combustão completa e a temperatura de combustão são agentes primordiais nesse meio (ABUELNUOR *et al.*, 2014).

3.3.2 Pirólise

Também conhecida como carbonização ou destilação a seco, a pirólise é um processo simples e bastante antigo, o qual é capaz de converter um combustível (biomassa) em outro com uma qualidade mais elevada e melhor fim energético como o bio-óleo, gases e biocarvão. Esse tipo de processo é possível, pois tem como função aquecer seu material de origem, em temperaturas de 300 °C a 500 °C, num ambiente onde há pouca presença de oxigênio, quase inerte até que todo o material volátil seja disperso, dessa forma evita possivelmente os processos de combustão (CESAR *et al.*, 2013).

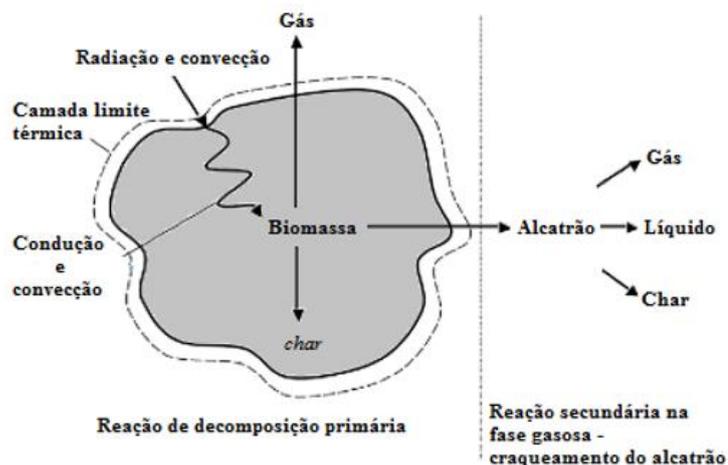
A pirólise da biomassa de resíduos agrícolas corresponde a celulose, hemicelulose e lignina, as quais costumam reagir em quatro diferentes etapas, não necessariamente reagindo de forma igual as suas propriedades de decomposição térmica. No geral, a primeira etapa é a perda de umidade do material, a qual procede em temperatura ambiente até 150 °C. Em seguida, ocorre a despolimerização da hemicelulose na faixa de 150 °C e 350 °C. Na terceira

etapa a celulose se decompõe em temperaturas próximas de 230 °C e 330°C, e por fim, a lignina, que vai se decompondo até 900 °C (GUPTA *et al.*, 2020).

De acordo com Cha *et al.*, (2016) a pirólise também pode ser compreendida como a decomposição térmica dos materiais orgânicos a temperaturas variando entre 300 °C e 900 °C, e é durante a decomposição térmica que a celulose, hemicelulose e lignina passam pelo processo de remoção da umidade e decomposição dos principais compostos, o que resulta na formação de produtos sólidos, líquidos e gasosos. Os principais parâmetros que influenciam no processo de pirólise são a temperatura da reação, sua taxa de aquecimento e o tempo necessário para a degradação do material.

Para que a temperatura máxima almejada seja alcançada, a pirólise depende diretamente de suas taxas de aquecimento específico, também conhecida como temperatura de pirólise (YAMAN, 2004; BARONI, 2015). Como há esse aumento de temperatura, a biomassa acaba se degradando e formando outros tipos de compostos, os quais podem ser observados na Figura 12, com a formação de produtos líquidos (bio-óleo), sólidos (biocarvão), como também gases (SILVA, 2017).

Figura 12 - Processo de pirólise em uma partícula de biomassa



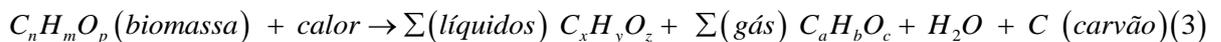
Fonte: Adaptado de Basu, 2013

Nas reações primárias de decomposição quando ocorre à quebra das ligações químicas formam-se os voláteis primários a partir dos componentes individuais da biomassa, a exemplo: hemicelulose, celulose e lignina. Há a formação então de alguns gases gerados pela pirólise, que são conhecidos como gases permanentes como o monóxido (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrogênio (H₂) e metano (CH₄), além de espécies condensáveis em condições

ambientes como água e diversos compostos orgânicos, como o bio-óleo. Pode ser formada ainda uma fração sólida não volátil e rica em carbono, a qual também é conhecida como carvão ou carvão vegetal, podendo abranger proporções significativas dos inorgânicos originalmente presentes na biomassa (NEVES et al., 2011).

Ainda de acordo com Neves *et al.*, (2011) quando se utiliza temperaturas superiores a 400 °C, podem ocorrer à participação dos compostos presentes no bio-óleo em reações secundárias, onde se processam tanto em série como em paralelo, de forma homogênea ou heterogênea. Sendo as reações de craqueamento, de reforma, de desidratação, de condensação, de polimerização, de oxidação, de gaseificação e de deslocamento os modelos essenciais. Além do que, o carvão que foi formado a partir da reação primária pode funcionar como catalisador para reações secundárias ou até mesmo realizar outra decomposição, produzindo mais espécies gasosas. Porém, isso acaba ocasionando dificuldades para diferenciar as reações primárias (intrapartícula) e secundárias (extrapartícula), visto que, essas reações podem ocorrer nos poros como no gás externo às partículas.

Assim, as reações às quais fazem parte do processo de pirólise, são expressas em um modelo genérico que expressa à decomposição pirolítica da biomassa (3) determinada como o somatório da formação de produtos líquido, sólido e gasoso (BASU, 2013).



Basu (2010) determinou algumas características dos processos de pirólise, como abordado na Tabela 2, onde acrescentou a hidropirólise, a qual é um processo de ligações de hidrogênio com radicais livres, fazendo com que, os hidrocarbonetos se estabilizem com pequena massa molar ampliando a fração volátil a fim de se produzir mais compostos sólidos, o bio-óleo.

Tabela 2 - Características de diferentes processos de pirólise

Processo	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura de pirólise (°C)	Produtos
Carbonização Convencional	Dias 5 a 30 minutos	Muito baixa Baixa	400 600	Carvão Carvão, bio-óleo e gás
Rápido	<2s	Muito alta	~500	Bio-óleo
Flash	<1s	Alta	<650	Bio-óleo, químicos, gás
Ultrarrápida	<0,5s	Muito alta	~1000	Químicos, gás
Hidropirólise	<10s	Alta	<500	Bio-óleo

Fonte: Adaptado de Basu (2010).

Em contrapartida, para poder quantificar cada produto no processo de pirólise, Bridgwater (2012) elaborou uma tabela a qual é possível observar qual foi o rendimento de cada produto em determinado processo pirolítico, adotando como critério a temperatura e o tempo de residência, apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Rendimento dos alguns processos de pirólise de madeira de base seca

Processo	Condição	Rendimento (%)		
		Líquido	Sólido “Char”	Gás
Rápida	Aproximadamente 500 °C; Tempo de residência curto ~ 1segundo	75	12	13
Intermediária	500 °C; Tempo de residência 10-30 segundos	50	25	25
Carbonização	400 °C; Longas horas → dias	30	35	35
Gaseificação	750 °C – 900 °C	5	10	85
Torrefação	290 °C; Tempo de residência de sólidos ~10 a 60 minutos	0	80	20

Fonte: Adaptado de Bridgwater, 2012

3.3.3 Gaseificação

A gaseificação é um processo termoquímico utilizado para conversão de diferentes tipos de materiais derivados do carbono em gás de síntese, principalmente CO e H₂. Quando se trata da área industrial, é comum a gaseificação na forma autotérmica por meio de reações que possuam concentrações subestequiométricas de oxigênio com carbono em temperaturas variando entre 800 e 1200 °C (Shahabuddin *et al.*, 2020; Basu, 2013).

A gaseificação vem sendo utilizada como uma alternativa bastante promissora e eficiente para se produzir energia limpa. Baseia-se por ser um processo que ocorre a oxidação de forma parcial da matéria-prima carbonada. Utiliza de uma parcela de oxigênio para que ocorra sua reação, gerando calor para gaseificar e produzir seu combustível (gás de síntese). Trata-se de um dos métodos mais puros quando referidos a métodos de caráter de natureza limpa, sendo bastante utilizada para se produzir energia (LAN *et al.*, 2018).

O processo de gaseificação ocorre através de uma série de reações químicas submetidas a altas temperaturas em ambientes fechados onde ocorra o contato direto com o oxigênio. Há a possibilidade de utilizar reatores de gaseificação como o leito fixo, de fluxo arrastado, fluidizado e outros (BASU, 2018; DA BELL, 2010).

A gaseificação da biomassa é bastante complexa e durante esse processo se forma carvão (em pequena escala), cinzas, alcatrão e óleos. Para que ocorra a reação, são necessários os agentes de gaseificação os quais podem ser o ar, vapor superaquecido ou o oxigênio (BASU, 2010; PUIG-ARNAVAT *et al.*, 2010).

Segundo Mckendy, (2002a); Ratnadhariya (2009) o processo de gaseificação ocorre em quatro etapas:

- Secagem da biomassa: a umidade vai diminuindo, em cerca de 5 a 35%;
- Pirólise da biomassa: ocorre a decomposição molecular do material sem a presença de oxigênio ou do ar. O material volátil se reprime podendo ocorrer assim à saída de gases, que, tendo a temperatura como fator dependente (temperaturas baixas) é propenso à condensação produzindo alcatrões na fase líquida. É durante essa fase também que gera como produtos os gases condensáveis, os não condensáveis a exemplo do CO, CO₂, H₂, CH₄ e o carvão vegetal.
- Oxidação: o CO₂ então é constituído a partir da reação ocorrida entre a biomassa carbonizada em fase sólida com oxigênio e o hidrogênio que está presente na biomassa que reage por meio de oxidação resultando no produto

H₂O. Diferentemente da combustão, nessa etapa exige bem menos oxigênio, sendo reações de caráter exotérmico, fornecendo energia suficiente para que ocorra a gaseificação;

- Redução: Ocorrem as reações de redução, onde não há nenhuma presença de oxigênio, pois o todo já foi consumido. As reações nessa etapa já são mais propensas a serem endotérmicas e reagem temperaturas mais elevadas, em torno de 800 a 1100 °C.

Novas alternativas tecnológicas ofertam a baixa pegada de carbono, porém, para se produzir combustíveis de resíduos de biomassa, e alguns sintéticos como os combustíveis de aviação, que vem ganhando maior destaque ao longo dos anos, ainda é uma adversidade devida sua alta variabilidade na composição bem como sua baixa densidade energética (Shahabuddin *et al.*, 2020). Neste tipo de processo, alguns tipos de reatores se sobressaem, como o leito fixo, leito fluidizado e o fluxo aprisionado, conforme explícitos na Tabela 4.

Tabela 4 - Principais tipos de gaseificadores

Tipos de reatores de gaseificação	Descrição	Autor
Leito fixo	Também conhecido como gaseificadores de cinza seca são indicados para uso de biomassa em menor escala com capacidade inferior a 50 MWth.	Basu 2013; Sikarwar <i>et al.</i> , 2016.
Leito fluidizado	Utilizado para processar biomassa e combustível provenientes de resíduos e matérias primas após tratamento.	Molino <i>et al.</i> , 2016
Fluxo arrastado	Utilizados para proceder com o carvão. Mas, alguns foram testados para coprocessamento de carvão e biomassa.	Basu, 2013

Fonte: Autoria própria, 2020.

No processo de gaseificação, algumas reações são mais propensas a ocorrerem, como as heterogêneas, também conhecidas como as reações entre (sólido – gás) e as homogêneas (gás – gás), conforme exposto na Tabela 5.

Tabela 5 - Principais reações formadas por processo de gaseificação

Tipo de reação	Reação	ΔH (KJ.mol ⁻¹)
Reações Heterogêneas		
Oxidação do carbono parcial	$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$	-110,6
Combustão completa	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-393,8
Boudouard	$C + CO_2 \rightarrow 2 CO$	172,6
Carbono – água	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	131,4
	$C + 2 H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$	96
	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-74,9
Formação de metano	$C + \frac{2}{3} H_2O \rightarrow \frac{1}{3} CH_4 + \frac{2}{3} CO$	62
	$C + H_2O \rightarrow \frac{1}{2} CH_4 + \frac{1}{2} CO_2$	6
Reações Homogêneas		
Oxidação do hidrogênio	$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$	-286
Reação de Shift	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-38
Metanação – CO	$CO + 3 H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-208

Fonte: Adaptado de Basu, 2010; Puig-arnavat *et al.*, 2010

As principais reações exotérmicas são: Oxidação do carbono (Parcial e Completa); Metanação, Reação de Shift, Metanação – CO, enquanto, as reações endotérmicas são: Carbono-água e Boudouard.

Durante o processo de gaseificação submetido ao agente gaseificante CO₂ ocorre o processo endotérmico, acontecendo diversas reações. Na primeira etapa ocorre a pirólise, onde há a decomposição térmica da matéria orgânica e em seguida a gaseificação do carvão. A principal reação que se forma na fase de gaseificação é a de Boudouard (BUCZYNSKI *et al.*, 2018). A reação de Boudouard é bastante conhecida, pois é quando o dióxido de carbono reage com o carbono sólido sendo representada como reação global (4)



O vapor de água, CO₂ e o O₂ são agentes gaseificantes e para a formação do *biochar* ambos compostos podem ser utilizados. A H₂O costuma se destacar (maior geração de produtos) por apresentar uma velocidade de reação bem como poder calorífico de maior intensidade quando comparado ao dióxido de carbono (MOILANEN E SAVIHARJU, 1997).

Alguns estudos sobre esses parâmetros foram realizados, comprovando que de fato, a água como agente gaseificante se sobressai. Porém, realizar o estudo e aplicar técnicas utilizando o CO₂, do ponto de vista ambiental se destaca por auxiliar na redução desse gás

poluente na atmosfera, contribuindo assim para minimizar danos ambientais. Normalmente, em laboratórios também é mais prático o uso do CO₂ como agente, pois sua velocidade pode ser mais bem controlada, dando autonomia de um controle do processo de gaseificação (ÇAKAL *et al.*, 2007; IRFAN *et al.*, 2011).

Zhao *et al.*, (2009) gaseificaram amostras de casca de arroz em temperaturas variando entre 700, 800, 900 e 1000 °C e observaram que, o em temperaturas superiores a 900 °C são as mais propensas para formação e rendimento de CO e H₂. Os autores ainda ressaltam a importância de se aplicar um modelo cinético para descrever o processo de gaseificação.

3.3.4 Pirólise e Gaseificação com CO₂

Normalmente, das técnicas de conversão termoquímica, a gaseificação é considerada o processo mais promissor para produção de gases limpos para obtenção de energia ou gás de síntese. A gaseificação pode ser dividida em duas grandes etapas após a secagem: a pirólise inicial, na qual o material volátil e carvão sólido são produzidos e a gaseificação em si, que ocorre com um agente gaseificante. O processo de gaseificação do carvão ocorre de forma mais lenta do que a pirólise e a gaseificação dos voláteis, sendo assim, é uma etapa extremamente relevante para determinar a taxa no processo de conversão e observar o tempo gasto na conclusão da gaseificação (ZHANG *et al.*, 2019).

O processo de gaseificação é realizado em temperaturas superiores da pirólise e para que ocorra o processo de gaseificação, é necessário antes passar pelo processo pirólise. Quando a gaseificação da biomassa sucede, resulta na produção de gases além de pequenas quantidades de carvão, cinzas e alcatrão, que é uma adversidade encontrada nesse procedimento (BALAT, 2008).

Porém há ainda o processo em que pirólise e gaseificação ocorrem de forma simultânea, sem a necessidade de realizar os dois processos de forma individual, ocorrendo em um mesmo processo sem interrupção. Estudos da análise termogravimétrica e o estudo das reações de pirólise e gaseificação são realizadas de forma de microescala com a finalidade de simular um processo real, para assim observar como se comporta as reações de pirólise e gaseificação.

A técnica de pirólise seguida de gasificação é uma forma de utilizar as duas técnicas no mesmo espaço da reação sem remover a amostra após a etapa de pirólise. Trabalhos como o de Grzywacz *et al.*, (2022) expressam essa mesma técnica, os quais analisaram como se

comporta a gaseificação após o processo da pirólise num mesmo ambiente sem remoção do material. A etapa de pirólise ocorreu numa atmosfera inerte de argônio e CO₂ com análises com taxa de aquecimento de 5, 10 e 15 K/min entre as temperaturas de 20 °C - 1100 °C por meio de análises termogravimétricas. O processo de pirólise ocorreu com a presença um gás inerte (argônio), o qual foi ligado desde o início da reação e ao atingir temperaturas elevadas (superiores a 600 °C) foi realizado uma troca do gás pelo CO₂ para que o carvão formado pudesse ser então gaseificado, sendo observado o início da gaseificação em temperaturas superiores a 750 °C, em suas demais amostras os autores realizaram uma abordagem com o CO₂ desde o início da reação até atingir 1100 °C.

Estudos como o de Chen *et al.*, (2014) aplicaram a técnica de pirólise e gaseificação com CO₂ de resíduos sólidos com uso do analisador termogravimétrico com o objetivo de constatar como é o comportamento térmico desses materiais frente as reações termoquímicas e obter os mecanismos de conversão térmica. Os testes da TGA foram realizados em atmosfera de N₂ e CO₂ variando a taxa de aquecimento de 5 a 30 K/min em temperatura ambiente até 920 °C. Os autores relataram três estágios típicos desse tipo de reação, sendo: pirólise, gaseificação do carvão de carbonização incompleta e gaseificação do carbono fixo. Observou-se também que, a pirólise em ambiente de N₂ foi semelhante a pirólise com CO₂ durante a gaseificação.

De acordo com os autores Yue et al., (2020) a utilização das técnicas de pirólise acompanhado de a gaseificação, comprovaram diversos benefícios para análise de seu material, como a possível decomposição de plásticos em questão de horas, evitando a realização de tratamentos que além de serem duradouros, possuem um custo mais elevado sendo muitas vezes destinados a aterros e a obtenção do H₂ como produto para fornecimento elétrico. O H₂ é um tipo de energia limpa, que gera menos danos ao meio ambiente. A melhoria na produção desse composto ainda é reduzida, sendo um longo trajeto para produção de tal tecnologia. Com o avanço e estudo das pesquisas, um dos principais focos de estudo da pirólise unida à gaseificação de biomassa e plásticos é quanto ao seu uso com catalisador capaz de possuir alta atividade catalítica para melhorar a produção de H₂, sendo o níquel uma fonte catalítica para as reações de gaseificação. De diversos catalisadores, o CaO e carvão ativado são boas escolhas devido suas características, sendo o CaO um excelente adsorvente de CO₂, que é usado para melhorar a composição de H₂ por meio da redução da composição de CO₂ em produtos gasosos. O carvão ativado ainda pode garantir o aumento do rendimento do gás total devido suas propriedades físico-químicas.

3.4 Caracterização da biomassa para fins energéticos

Para poder caracterizar a biomassa, o estudo e análise das propriedades físico-químicas são extremamente relevantes para assim poder contribuir na geração de energia. Conhecer sobre os processos, rendimento são indispensáveis para essa obtenção.

Nesta etapa para caracterizar a biomassa leva-se em conta às análises imediata, elementar, fluorescência de raios X, poder calorífico como também análises termogravimétricas.

3.4.1 Análise imediata

Na análise imediata são observados os teores de umidade (U), de material volátil (MV), carbono fixo (CF) e cinzas (Z) presentes na biomassa. Quando um material possui muita água, está bastante úmido, acaba não sendo tão valioso e propenso para uso de combustível, pois aumenta sua densidade, e conseqüentemente, seus custos para transporte e armazenamento. Dessa forma, é necessário que ocorra a secagem para que garanta energia útil ao combustível e uma maior eficiência. Assim, quanto mais úmida a biomassa, mais ela precisará de incentivo externo para torna-se eficiente (GARCÍA, *et al.*, 2014).

García *et al.*, 2014 ainda retratam sobre os materiais voláteis, os quais podem ser considerados como uma parcela de combustível liberada quando submetida a temperaturas elevadas na ausência de ar. A MV pode influenciar na forma em que ocorre a decomposição térmica, e teores elevados facilitam na ignição em temperaturas inferiores, ocasionando em reatividade alta.

Outro teor observado nessa etapa é o carbono fixo, que é representado por uma parte que foi excedente do material volátil e sendo liberado sem cinzas e umidade para que após a queima se produza o carvão (OBERNBERGER *et al.*, 2004).

3.4.2 Análise elementar

Neste método de estimativa, a análise elementar do combustível é normalmente estabelecida em termos de porcentagens mássicas de carbono (%C), hidrogênio (%H), enxofre (%S), nitrogênio (%N) e oxigênio (%O).

A análise elementar é procedida com auxílio de um equipamento, no qual o combustível acaba passando por um processo de combustão completa gerando gases a partir deste experimento sendo necessário sua análise por meio de um cromatógrafo. Porém, este tipo de equipamento tem um custo elevado para que realize a sua operação, quando relacionada à análise imediata. Dessa forma, foram desenvolvidas algumas equações empíricas, com o uso de métodos computacionais, com acesso a um banco de dados de diversas biomassas, objetivando observar a composição elementar de C, O e H por meio dos resultados da análise imediata (SILVA, 2017).

3.4.3 Fluorescência de Raios X

Após a combustão completa em que a biomassa é submetida, são formados os compostos do material inorgânico, também conhecido como as cinzas, as quais são constituídas pelo produto residual resultante do processo. Para determinar quais são as concentrações dos elementos inorgânicos presentes na amostra da biomassa, realiza-se a análise de Fluorescência de Raios X (FRX) (GARCÍA *et al.*, 2012).

Se caracteriza por ser um método analítico de análise qualitativa e quantitativa da composição elementar de um material, o qual a amostra é submetida a fontes de raios X que são capazes de estimular os elétrons de um átomo em seu interior, assim, quando o átomo capta essa descarga de raios X o elétron se retrai do seu nível energético e gera uma lacuna que é preenchida por um novo elétron de energia superior liberando assim energia quântica na forma de fóton (SILVA, 2017).

Com as cinzas obtidas a partir dessa análise, é possível observar a fração sólida inorgânica, a qual pode gerar incrustações e escória, podendo reduzir a eficiência de gaseificadores. Segundo Garcia-Maraver *et al.*, (2017) com as informações sobre a composição das cinzas da biomassa pode-se gerar índices de escória e incrustação, como a razão das concentrações de base/ácido (B/A); aglomeração de leito (BAI) e índice de incrustação (FuI), sendo indicadores de probabilidade de aglomeração no sistema de gaseificação, sendo representados a partir da Tabela 6.

Tabela 6 - Índices e indicação de faixa de probabilidade de formação de escória e incrustação

Índice	Faixa	Escória e incrustações
$B/A = \frac{Fe_2O_{3(\%)} + CaO_{(\%)} + MgO_{(\%)} + Na_2O_{(\%)} + K_2O_{(\%)}}{SiO_{2(\%)} + Al_2O_{3(\%)} + TiO_{2(\%)}}$	<0,5	Baixo
	0,5-1	Médio
	1-1,75	Alto
	>1,75	Extremamente alto
$BAI = \frac{Fe_2O_{3(\%)}}{Na_2O_{(\%)} + K_2O_{(\%)}}$	<0,15	Alto
	<0,6	Baixo
$FuI = (B/A)(Na_2O_{(\%)} + K_2O_{(\%)})$	0,6-40	Médio
	>40	Alto

Fonte: Autoria própria, 2022

Utiliza-se a razão base/ácido (B/A) sendo a relação entre a soma dos óxidos básicos e ácidos para observar o comportamento do depósito das cinzas, sendo um indicador de fusibilidade. Os componentes básicos das cinzas ($F_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O$) tendem a diminuir sua temperatura de fusão, já os compostos ácidos ($SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2$) tem elevada temperatura de fusão. Quando a razão (B/A) encontra-se numa escala menor que 0,5 a tendência de escória é baixa, entre 0,5 – 1 é média, entre 1 – 1,75 a escória é alta e quando é superior a 1,75 é classificada como altíssima. A elevada razão B/A pode representar um efeito negativo para a formação de aglomeração (GARCIA-MARAVÉR *et al.*, 2017).

Segundo Guo *et al.*, (2018) quando são encontrados compostos de metais alcalinos e ferro pode indicar um efeito catalítico nas reações de decomposição do alcatrão para reações até 850 °C, mas pode gerar aglomeração do leito. O índice de aglomeração de leito (BAI) analisa a composição de F_2O_3 e $Na_2O + K_2O$ presentes nas cinzas, relacionando a composição das cinzas com as aglomerações em reatores de leito fluidizado (GARCIA-MARAVÉR *et al.*, 2017). Quando o BAI for menor que 0,15 pode ocorrer aglomeração. O sódio e o potássio também podem ter uma relação para o índice de incrustação (FuI).

O índice de incrustação analisa a razão entre óxidos básicos e ácidos como o Na_2O e K_2O existentes nas cinzas que podem ser associados aos efeitos de formação de compostos eutéticos de baixa temperatura de fusão, o que pode ocorrer a escória e incrustação. Valores

inferiores a 0,6 indica poucas chances de incrustação, entre 0,6 – 40 tendência média de incrustação e superior a 40 tem grande probabilidade de ocorrer a incrustação.

3.4.4 Análise do poder calorífico

O poder calorífico de um combustível é determinado pela energia liberada na queima completa de uma massa específica de combustível (NETO, 2008). Neves (2012) afirma que para produção de energia, é essencial a quantificação do poder calorífico pois é a partir dele que se analisa o parâmetro de potencialidade energética de combustíveis da biomassa. Segundo Vieira (2012), o poder calorífico é subdividido em: superior e inferior. O Poder Calorífico Superior (PCS) é o calor liberado, ou seja, a quantidade máxima de energia que pode ser obtida da transferência de calor do combustível.

O Poder Calorífico Inferior (PCI) é definido como a quantidade de calor liberado durante a combustão, levando em consideração o fato de que a água produto da combustão está no estado de vapor. A diferença entre PCI e PCS está na quantidade de água presente no combustível, ou seja, no calor necessário para vaporizar esta água. Para combustíveis que não contenham hidrogênio (H) na sua composição o PCI é igual ao PCS, uma vez que não havendo formação de água, a energia gasta na sua vaporização é nula. O PCS se destaca em valores comparados ao PCI, sendo esse mensurado a partir do PCS e da composição elementar da biomassa (VIEIRA, 2012).

Alguns PCS das biomassas foram registradas na literatura como em trabalhos de Figueiredo (2011) o qual obteve para a casca de castanha de caju $22,48 \text{ MJ.Kg}^{-1}$, Silveira (2012) relatando encontrar $23,7 \text{ MJ.Kg}^{-1}$ para o caroço de pequi; Menezes (2013) encontrou para a araucária (*araucaria angustifolia*) $17,32 \text{ MJ.Kg}^{-1}$ e Fiuza Júnior (2016) expõe que para o umbu cajá o teor do PCS foi de $18,3 \text{ MJ.Kg}^{-1}$.

Channiwala e Parikh (2022) apresentam uma correlação entre os teores encontrados na análise elementar (carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre) para obter o PCS, o qual pode ser expresso por meio da Equação 5.

$$PCS(\text{MJ.Kg}^{-1}) = 0,3491(\%C) + 1,1783(\%H) + 0,1005(\%S) - 0,1034(\%O) - 0,0151(\%N) - 0,0211(\text{Cinzas}) \quad (5)$$

A Equação 5 apresentada pelos autores apresenta erro absoluto de 1,45%, podendo ser aplicado em combustíveis sólidos, líquidos e gasosos.

3.4.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica experimental capaz de medir a variação de massa e/ou taxa em função da temperatura ou do tempo de acordo com o evento térmico ocorrido na amostra. Diferentemente de outras análises térmicas, a TGA se destaca pela rapidez e quantidade pequena de amostra que pode ser analisada (ZHANG *et al.*, 2019).

Um dos métodos de se observar a forma do potencial energético de biomassa é o estudo do equilíbrio térmico. Os procedimentos utilizados podem ser a análise termogravimétrica – TGA e calorimetria diferencial exploratória – DSC, as quais são de grande valia para analisar a forma de como a biomassa se decompõe frente ao aquecimento em processos de conversão termoquímica (CARNEIRO *et al.*, 2013; BELINI, 2018).

Na análise termogravimétrica é possível analisar a variação da massa de amostras em um sistema controlado de temperatura e atmosfera, sendo a temperatura e o tempo características que podem variar. Assim, é viável a verificação do comportamento da decomposição térmica de biomassas com variação da temperatura, além das faixas de temperaturas onde há maior degradação (SANTOS *et al.*, 2012).

De acordo com os estudos de Yu *et al.*, (2005), há influência do tamanho das partículas na degradação térmica de carvões, além de analisar que partículas menores começam antes a sua decomposição, possuindo assim maior a taxa de perda de massa. Segundo Saldarriaga *et al.*, (2015) a partir da termogravimetria é possível encontrar os teores de umidade, materiais voláteis, cinzas e carbono fixo. Dessa forma, a análise térmica pode ser então utilizada para caracterizar a biomassa.

De acordo com Chai *et al.*, (2020), em suas pesquisas em torno do uso de pirólise com gaseificação com utilização de leitos fixos obteve respostas quando seu material utilizado estava exposto a temperaturas de 300 °C, as quais as relações de peso da matéria prima utilizada quase se mantiveram constante. Mas, de acordo com o aumento da temperatura (em torno de 400 °C) o material começa a perder peso. Todos os plásticos de seu estudo (sua matéria prima) finalizam com relações de peso em cerca de 0% em peso. Neste caso, boa parte dos componentes plásticos acaba sendo decompostos e liberados totalmente durante a pirólise. Isso também demonstra que os plásticos são, em sua maioria, compostos por voláteis e com pouco ou nenhum teor de cinza.

Dessa maneira, apenas uma temperatura de decomposição mais baixa da matéria-prima não pode garantir um rendimento mais eficaz do produto eventual do processo de pirólise unido à gaseificação (CHAI *et al.*, 2020).

Mesmo sendo bastante trabalhada atualmente, a análise TGA ainda possui algumas carências como um potencial viés de amostragem sendo incapaz de obter resultados quando existem fatores limitantes como transferência de massa ou quando ocorre uma má mistura em grandes pirolisadores (SHIE *et al.*, 2003).

A partir das análises termogravimétricas é possível determinar os parâmetros cinéticos envolvidos nos processos de pirólise e gaseificação, dos quais, a partir de modelos matemáticos são capazes de estimar as variáveis correspondentes a energia de ativação e o fator pré-exponencial (ALVARENGA, 2013).

Diversos fatores podem afetar a velocidade de reação de gaseificação do carvão, o que pode tornar o processo mais complexo, além de dificultar a avaliação dos parâmetros cinéticos. A cinética da gaseificação é de grande relevância no processo, principalmente para projetos de reatores de gaseificação e avaliação da adequação de um combustível/carvão ao processo. E com a termogravimetria é possível realizar o estudo da cinética das reações de gaseificação, principalmente pelo fato de ser um método simples com a possibilidade de investigação da influência da pressão, tamanho da partícula bem como a taxa de aquecimento na conversão da biomassa (BUCZYNSKI *et al.*, 2018).

3.5 Cinética da gaseificação

A gaseificação do CO₂ – biocarvão é uma das reações mais relevantes dentro dos gaseificadores. Na cinética da gaseificação ainda é possível determinar os métodos por meio da TGA, na qual se subdividem em: isotérmicos e não isotérmicos. Essa análise é capaz de avaliar as propriedades do material como porosidade, calor específico, tamanho da partícula e outros. Leva-se em conta como medições tanto o tempo como a temperatura. Nas condições isotérmicas podem ser expressas da seguinte maneira (PIMENTEL *et al.*, 1997)

$$\frac{dX}{dt} = k(T)f(x) \quad (5)$$

Onde: x é a extensão de conversão; t é o tempo; T é a temperatura; $k(T)$ é o coeficiente de velocidade de conversão e $f(x)$ representa a função do modelo. A necessidade de associar o coeficiente de velocidade e temperatura pode ser empregada pela equação de Arrhenius (6)

$$k(T) = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

Onde: E_a é a energia de ativação; k_0 o fator pré-exponencial; R é a constante dos gases; T é a temperatura. Sendo $\frac{dX}{dt}$ medidos de temperaturas distintas.

Porém, ainda de acordo com Pimentel et al., (1997) algumas reações acabam absorvendo ou liberando calor, prejudicando a temperatura do sistema. Assim, a depender, pode ser mais prático e eficaz utilizar o método não isotérmico, o qual pode ser representado por experimentos que envolvam a termogravimetria, calorimetria e análise térmica diferencial. Em experimentos característicos dessas práticas há mudança na propriedade extensiva do sistema sendo medidas em função da temperatura.

Métodos não-isotérmicos podem ser representados pela seguinte Equação (7)

$$\beta \frac{dX}{dt} = k(T)f(x) \quad (7)$$

Onde: β é a taxa de aquecimento. Desde que a função seja conhecida, é possível determinar os parâmetros cinéticos k_0 e E_a .

A energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (k_0) são os parâmetros de maior relevância no estudo cinético, onde a E_a pode ser compreendida como a energia mínima necessária da reação que deve ser ultrapassada para que as moléculas consigam reagir gerando produtos. Já o k_0 é capaz de fornecer a frequência em que ocorre as colisões moleculares da reação do nível de energia (ALVARENGA, 2013).

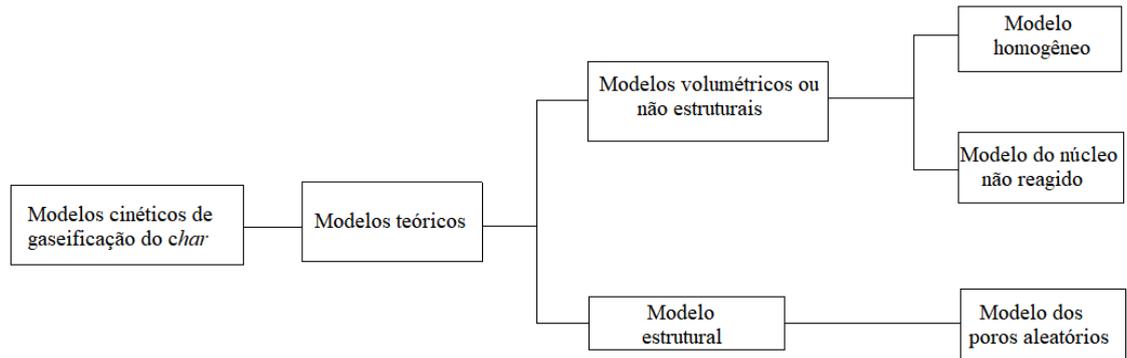
A E_a é muito utilizada para observar o comportamento térmico do material, sendo preferível que apresente um valor menor, já que, dessa maneira, requer um menor consumo de energia para início da reação. Nowicki *et al.*, (2011) expõe que esses parâmetros são importantes para muitas aplicações, como para interpretar os mecanismos da reação, os fenômenos catalíticos, o comportamento molecular e até mesmo para realização de estudos de otimização dessas variantes para a gaseificação assim como a modelagem e simulação dos reatores.

A energia de ativação é de extrema valia para obtenção dos parâmetros cinéticos obtidos a partir dos modelos isotérmicos em microescalas. Em indústrias, como meio de obter menor energia de ativação e ainda um menor tempo de reação necessário para ocorrência das reações de gaseificação, o uso desse método se torna essencial para tomada de escolha de biomassas agroindustriais.

De acordo com Gañán *et al.*, (2006) o CO_2 requer uma maior energia de ativação para a ocorrência da reação, diferentemente do agente gaseificante O_2 , devido ao gás possuir uma capacidade inferior de adsorção.

Segundo Consuegra (2013), para determinar os parâmetros cinéticos da reação de gaseificação pode ser por modelos teóricos, os quais são divididos em modelos homogêneo, modelo do núcleo não reagido e o modelo de poros aleatórios.

Figura 13 - Modelos cinéticos para gaseificação de biomassas e carvão



Fonte: Adaptado de Consuegra, 2013

O modelo homogêneo (ou volumétrico) consiste na reação em forma de sítios ativos que estão repartidos de forma uniforme por toda a partícula, internamente como também superficialmente. Com o decorrer da reação, há uma queda linear da área da superfície reativa, mas não altera o tamanho da partícula, somente a massa que irá se degradando (PACIONI, 2013).

Dessa forma, o modelo homogêneo permite que a reação gás-sólido ocorra em toda partícula: interna e externa. A superfície da reação se reduz linearmente com a conversão, sendo descrito nas equações 8 – 11 (FERMOSO *et al.*, 2010, CONSUEGRA, 2013).

$$\frac{dX}{dt} = kF(x) \quad (8)$$

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (9)$$

$$F(X) = 1 - X \quad (10)$$

Onde:

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

k₀: fator pré-exponencial [1/s];

E_a: energia de ativação [kJ/gmol];

T: temperatura [K];

R: constante universal dos gases;

$$X_i: \text{convers\~{a}o} = \frac{m_o - m_i}{m_o - m_f};$$

t: tempo [s];

$M_{o,f,i}$: massa do *biochar* a um tempo inicial, final e no instante *i*.

Sendo poss\u00edvel obter a partir da Equa\u00e7\u00e3o (8) a seguinte f\u00f3rmula:

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X) \quad (11)$$

O modelo de n\u00facleo n\u00e3o reagido considerado por Levenspiel (1999) descreve que o modelo \u00e9 formado por gr\u00e3os uniformes n\u00e3o porosos, ocorrendo a rea\u00e7\u00e3o na superf\u00edcie dos gr\u00e3os, constituindo assim, uma rede porosa. Dessa forma, o modelo determina que, durante a rea\u00e7\u00e3o ocorre a diminui\u00e7\u00e3o da velocidade da rea\u00e7\u00e3o bem como da \u00e1rea de superf\u00edcie. A velocidade da rea\u00e7\u00e3o pode ser descrita como exposto na Equa\u00e7\u00e3o (12).

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X)^{\frac{2}{3}} \quad (12)$$

J\u00e1 o modelo de poros aleat\u00f3rios leva em conta as mudan\u00e7as na estrutura do s\u00f3lido durante a rea\u00e7\u00e3o. Quando h\u00e1 uma redu\u00e7\u00e3o na \u00e1rea dispon\u00edvel \u00e9 devido a sobreposi\u00e7\u00e3o dos poros de acordo com o aumento da convers\u00e3o, j\u00e1 que, ocorre competi\u00e7\u00e3o entre os poros por conta do seu desenvolvimento. Para esse modelo, a velocidade da rea\u00e7\u00e3o pode ser descrita pelas equa\u00e7\u00f5es 13 e 14 (FERMOSO *et al.*, 2010).

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X)\sqrt{[1 - \Psi \ln(1 - X)]} \quad (13)$$

$$\Psi = \frac{4\pi L_o}{\rho_s S_o^2} \quad (14)$$

Sendo:

Ψ : par\u00e2metro associado \u00e0 estrutura do poro da amostra n\u00e3o-reagida, quando $X=0$ [adimensional];

L_o : comprimento dos poros [m/kg];

S_o : \u00e1rea superficial dos poros [m²/kg];

ρ_s : densidade do s\u00f3lido [kg/m³].

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Preparo da matéria prima

Para este estudo foram selecionados resíduos sólidos (biomassa): a borra de café (BC), semente da goiaba (SG) e bagaço de caju (BCJ). Os resíduos da SG e BCJ foram obtidos de uma indústria de alimentos localizada no estado do Pernambuco. Já o resíduo da BC foi adquirido a partir do processamento industrial de grãos de café para produção de café solúvel de uma fábrica situada em João Pessoa – Paraíba.

De início, após a coleta do material, foi realizada a análise de umidade utilizando a balança AND (Moisture Analyzer, MF-50).

Em sequência, os materiais foram secos em estufa com circulação de ar, durante 3 horas com a temperatura de 105 °C. A BC e o BCJ foram triturados em um triturador industrial e após o processo, peneirada em uma peneira com abertura de 100 mesh, ou seja, partículas menores que 0,149 mm, a fim de homogeneizar a granulometria. Para a SG, a fim de triturar o material utilizou-se o moinho de facas (modelo SL – 31, SOLAB), no Laboratório de Carvão Ativado – LCA e peneirado na peneira de 100 mesh.

4.2 Análise Imediata

A análise imediata foi realizada no Laboratório de Materiais e Química Ambiental (LabMaQ) que fica localizado no Centro de Energias Alternativas e Renováveis (CEAR) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), em João Pessoa, Brasil.

Após a realização da umidade, foram realizadas as análises referentes ao material volátil e teor de cinzas, os quais seguiram de acordo com as metodologias adotadas pelas normas ASTM E872 – 82 (2019) e ASTM E1755 – 01 (2001).

O teor de carbono fixo (base seca) da biomassa foi obtido por diferença a partir da solução da equação expressa:

$$TCF = 100 - (MV(\%) + Tcinzas(\%)) \quad (15)$$

Onde:

TCF: Percentual em massa de carbono fixo;

MV: Percentual em massa de material volátil;

Tcinzas: Percentual em massa de cinzas.

4.3 Análise Elementar

As análises elementares consistem na determinação das porcentagens mássicas de carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S), nitrogênio (N) e oxigênio (O). Neste trabalho levou-se em conta as equações empíricas sugeridas pelos autores Parikh *et al.*, (2007), Shen *et al.*, (2010) e Ghugare *et al.*, (2014) para determinação de (C, H e O).

Tabela 7 - Equações propostas pelos autores Parikh *et al.*, (2007), Shen *et al.*, (2010) e Ghugare *et al.*, (2014) para determinação da análise elementar (C, H e O)

Referências	Equações
Parikh <i>et al.</i> , (2007)	$C = 0,637 * CF + 0,455 * MV$ (16)
	$H = 0,052 * CF + 0,062 * MV$ (17)
	$O = 0,304 * CF + 0,476 * MV$ (18)
Shen <i>et al.</i> , (2010)	$C = 0,635 * CF + 0,460 * MV - 0,095 * Z$ (19)
	$H = 0,059 * CF + 0,060 * MV + 0,010 * Z$ (20)
	$O = 0,340 * CF + 0,469 * MV - 0,023 * Z$ (21)
Ghugare <i>et al.</i> , (2014)	$C = 35,255 * \left(\begin{matrix} 0,1834 + 1,271 * \hat{x}_1 + 0,3891 * \hat{x}_2 + \\ 0,2564 * \hat{x}_1^2 - 0,2873 * \hat{x}_2 * \hat{x}_3 \end{matrix} \right) + 57,605$ (22)
	$H = 5,45 * (-\hat{x}_1 - \hat{x}_3) / (2,409 + \hat{x}_2) + 3,062425$ (23)
	$O = 24,87 * (0,2451 + 1,495 * \hat{x}_2 + 0,3608 * \hat{x}_3 + 0,8407 * \hat{x}_1^3) + 27,19$ (24)

Sendo, $\hat{x}_1 = (2 * CF - 94,64) / 84,56$; $\hat{x}_2 = (2 * MV - 102,13) / 87,33$ e $\hat{x}_3 = (2 * Z - 56,2) / 56$

Fonte: Autoria própria, 2022.

Para a determinação da concentração de nitrogênio das amostras foi realizado o cálculo da diferença entre os teores obtidos a partir das equações (16 – 24) e considerando o teor de enxofre inferior a 0,1% para dessa forma, obter-se a média dos parâmetros.

4.4 Análise do poder calorífico

O poder calorífico superior (PCS) das amostras de biomassa foi determinado experimentalmente com o auxílio de uma bomba calorimétrica modelo IKA, modelo C-200. Essas análises foram realizadas no LabMaQ de acordo com a metodologia ASTM D5865 (2019).

4.5 Composição Química das Cinzas via Fluorescência de Raios X (FRX)

Para caracterizar e quantificar os compostos inorgânicos presentes na biomassa realizou a técnica de fluorescência de raios X (FRX) das cinzas dos resíduos dos materiais. Para essa análise, utilizou o aparelho Bruker S2 Ranger com 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 Análise termogravimétrica (TGA)

A caracterização da biomassa foi realizada por meio da análise termogravimétrica no equipamento SDT650, TA. Foi utilizada massa de aproximadamente 10 mg das amostras da biomassa de: borra de café, semente da goiaba e o bagaço do caju, de forma individual, em cadinho de alumina, submetido a uma programação de temperatura da temperatura ambiente até 900 °C e mantido na isoterma por 15 min. A atmosfera era inerte de N₂ (99,99% de pureza) para a pirólise com fluxo constante de 100 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Para o estudo das características de gaseificação utilizou o CO₂ como o agente gaseificante para as amostras de biomassa da BC, SG e BCJ com a técnica da análise termogravimétrica no modo isotérmico e dinâmico (não isotérmico). No modo isotérmico, as amostras foram aquecidas sob atmosfera inerte (gás nitrogênio (N₂)) com taxa de aquecimento de 20 °C/min de temperatura ambiente até atingir a temperatura desejada (875 °C, 925 °C e 975 °C). Uma vez que o alvo atingiu a temperatura almejada, o agente gaseificante (CO₂) foi acionado e a amostra foi gaseificada isotermicamente até estabilizar, com fluxo constante do gás de 100 mL/min. No processo não isotérmico houve variação da taxa de aquecimento em

(10 °C/min; 20 °C/min; 30 °C/min e 40 °C/min) com o CO₂ como agente gaseificante da amostra em temperatura ambiente até atingir a temperatura de 1000 °C, sob fluxo constante de 100 mL/min de CO₂. Todas as análises de termogravimétricas foram realizadas no LabMaQ.

4.7 Estudo dos parâmetros cinéticos

Para o estudo da cinética não isotérmica da gaseificação, são necessários os dados obtidos a partir da TGA como a perda de massa, tempo e temperatura e assim enquadrar nas equações dos modelos homogêneo, núcleo não reagido e poros aleatórios. Para expressar a velocidade de uma reação sólido-gás pode ser determinada pela equação (25) (CONSUEGRA, 2013):

$$\frac{dX}{dt} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} F(X) \quad (25)$$

Adotando como taxa de aquecimento (β):

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (26)$$

Dessa forma, com a inserção da equação (26) na (25), obtém-se a Equação (27):

$$\frac{dX}{dT} \frac{\beta}{F(X)} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (27)$$

Integrando a equação (27) em função dos termos da conversão (X) e da temperatura (T), alcança-se a equação (28):

$$\int_{x_0}^x \frac{dX}{F(X)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (28)$$

Com a finalidade de integrar o termo dependente da temperatura pode ser realizada a expansão em série de Taylor (JESS *et al.*, 2010):

$$\int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \approx \frac{RT^2}{E_a} \left[1 + \frac{2!}{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} + \frac{3!}{\frac{-E_a}{RT}} + \dots \right]_{T_0}^T \quad (29)$$

Os autores MIURA e SILVESTON, (1989); FERMOSO *et al.*, (2010), realizaram aproximações com a finalidade de extinguir o segundo termo da expansão, sendo mais aplicado a temperaturas superiores a 1000 K e energias de ativação acima de 120 kJ/mol.

$$\int_{x_0}^x \frac{dX}{F(X)} = \frac{k_0}{\beta} \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (30)$$

No processo de gaseificação ocorre a reação gás-sólido e para os estudos dos modelos cinéticos, o modelo homogêneo, de núcleo não reagido e o modelo de poros aleatório são os mais característicos. No decorrer da reação, a conversão (X) modifica de acordo com a temperatura (T) e com o tempo (t) e sendo um método não isotérmico, a temperatura é em função do tempo. Na Equação 31 é possível observar como se comporta o modelo homogêneo dada a aproximação realizada pela Equação 30:

$$\int_{x_0}^x \frac{dX}{(1-X)} = \frac{k_0}{\beta} \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (31)$$

A qual, integrando desde a conversão zero a conversão X isolando o termo da conversão, resulta nas Equação (32):

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{k_0}{\beta} \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}}\right) \quad (32)$$

Tomando como base a Equação (30) e substituindo o termo F(X) é possível atingir o modelo de núcleo não reagido:

$$\int_{x_0}^x \frac{dX}{(1-X)^{2/3}} = \frac{k_0}{\beta} \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (33)$$

Dessa forma, integrando a Equação (33) adotando a conversão zero até a conversão X e isolando o termo da conversão, resulta na Equação (34):

$$X = 1 - \left(1 - \exp\left(-\frac{k_0}{3\beta} \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}}\right)\right)^3 \quad (34)$$

Tomando como base a Equação (30) e substituindo o termo F(X) obtém-se o modelo de poros aleatórios em:

$$\int_{x_0}^x \frac{dX}{(1-X)[1-\psi \ln(1-X)]^{1/2}} = \frac{k_0}{\beta} \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (35)$$

O qual, ao integrar a Equação (35) da conversão zero à conversão X e isolando o termo da conversão, compreende-se a seguinte Equação:

$$X = 1 - \exp\left[\frac{1}{\psi} - \frac{1}{\psi} \left(1 + \frac{\psi}{2} \left(\frac{k_0}{\beta} \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}}\right)\right)^2\right] \quad (36)$$

Dessa forma é possível observar a partir da Tabela 8 os modelos cinéticos empregados para a gaseificação.

Tabela 8 - Modelos cinéticos teóricos para a gaseificação de biomassas

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

Fonte: Autoria própria, 2022.

Os modelos e as equações expostas na Tabela 8 permitem realizar a conversão em função da temperatura, mas para isso é necessário obter a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (k_0). Para calcular esses parâmetros é realizada a função do método dos mínimos quadrados para ajuste não-linear. A função objetivo é expressa na equação (37) na qual os valores almeçados devem ser minimizados (CONSUEGRA, 2013).

$$FObj. = \sum_{i=1}^N (X_{exp,i} - X_{cal,i})^2 \quad (37)$$

Com a finalidade de análise quantitativa, foi calculado o coeficiente de determinação ajustado, para observar a qualidade e confiabilidade dos ajustes de cada modelo (R^2) através das equações (38 – 40) a seguir:

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad (38)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^N (X_{exp,i} - X_{cal,i})^2 \quad (39)$$

$$SST = \sum_{i=1}^N (X_{exp,i} - \bar{X})^2 \quad (40)$$

Onde:

R^2 = coeficiente de correlação;

SSE = soma dos erros totais;

SST = soma dos erros;

X_i = conversão experimental à temperatura T_i ;

$X_{cal,i}$ = conversão calculada à temperatura T_i ;

X = média da conversão;

N = número de dados.

Foi observado como as biomassas reagem com a perda de massa em um intervalo de temperatura do processo de gaseificação para as amostras de BC, SG e BCJ, sendo determinado o intervalo da BC entre 600 °C e 1000 °C, visto que, o material a essas temperaturas está reagindo a decomposição de alguns componentes. Como a SG e BCJ se manteve estável a altas temperaturas e só reagindo posteriormente, adotou-se para o cálculo dos parâmetros cinéticas a faixa de temperatura entre 750 °C e 1000 °C.

Para a cinética isotérmica, baseada também no modelo homogêneo, de núcleo não reagido e poros aleatórios, foram integradas as equações (8), (12) e (13) para obter as seguintes expressões a temperatura constante, conforme as Equações (41 – 43):

Modelo homogêneo:

$$-\ln(1 - X) = kt \quad (41)$$

Modelo de núcleo não reagido:

$$3(1 - (1 - X)^{1/3}) = kt \quad (42)$$

Modelo de poros aleatórios:

$$(2/\psi) \left[\sqrt{(1 - \psi \ln(1 - X))} - 1 \right] = kt \quad (43)$$

Nos métodos isotérmicos os materiais permanecem em temperatura constante e alguns experimentos são realizados com diferentes temperaturas a fim de observar a dependência da velocidade da reação com a temperatura (CONSUEGRA, 2013). As temperaturas selecionadas para este método foram de 875 °C, 925 °C e 975 °C para as amostras de BC, SG e BCJ a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, devido ao processo de gaseificação ocorrer em temperaturas mais elevadas e ocorrer um menor consumo do gás (agente gaseificante).

De acordo com Jess *et al.*, (2010); Consuegra (2013) para obtenção dos parâmetros cinéticos alguns estudos expõem que o método isotérmico é mais simples no tratamento das equações, pois não requer aproximações matemáticas para obtenção dos parâmetros. Já o método dinâmico utiliza os dados obtidos antes da condição isotérmica, sendo fundamental pois observa quando mais de uma reação acontece, a exemplo em sólidos com zonas de diferentes reatividades como produto da sua heterogeneidade intrínseca.

5 RESULTADOS

5.1 Análise Imediata

Os resultados obtidos para as concentrações de umidade, teor de cinzas, material volátil e o carbono fixo, das amostras de Borra de café (BC); Semente da goiaba (SG) e Bagaço do caju (BCJ) estão expressas, na Tabela 9.

Tabela 9 - Análise imediata da BC, SG e BCJ

Análise Imediata				
Amostras	Umidade (U^a)	Teor de cinzas (Z^b)	Material Volátil (MV^b)	Carbono Fixo (CF^{b,c})
BC	11,72±0,18	10,05±0,24	69,25±0,1	20,71
SG	15,20±0,17	2,66±0,07	80,94±0,1	16,4
BCJ	76,05±0,30	3,07±0,07	74,36±0,06	22,57

a: base úmida; b: base seca; c: calculado por diferença

Fonte: Autoria própria, 2022

O resíduo da BC e SG apresentaram relativamente baixa concentração de umidade, pois entende-se que, os materiais já passaram pelo processo de extração das substâncias desejáveis, e secagem, reduzindo bastante a quantidade de água presente. De acordo com Carvalho *et al.*, (2021) a umidade é um parâmetro importante para o êxito na produção de energia em escala industrial, sendo recomendável concentrações abaixo de 35% de umidade do material. Foelkel (2016) relata que materiais com umidade acima de 15% podem causar danos no aproveitamento energético, já que, o poder calorífico pode diminuir com a quantidade de umidade, pois parte da energia liberada é utilizada para evaporar a água.

De acordo com Farinhaque (1981) teor de umidade elevada (acima de 25%) reduz o valor do calor de combustão, a temperatura da câmara de queima bem como a temperatura dos gases de escape. Tomando como base o relatado, para a BC (11,72 ±0,18) Jeguirim *et al.*, (2014) em seus estudos, encontraram um teor muito semelhante, de 11,78%. O valor encontrado nesse estudo para a SG foi de (15,2% ± 0,17), um pouco acima dos estudos de Martínez *et al.*, (2012) o qual apresentou para a mesma biomassa um teor de 9,3%.

A maior concentração de umidade foi encontrada na amostra do BCJ, superior a 70%, o que pode interferir nos processos termoquímicos, já que, altos teores de umidade presente no material requer uma secagem prévia com uso de energia para realização desse processo.

Esse material apresentou valores superiores ao relatado na literatura por Reina *et al.*, (2022) (7,14%) e Silva *et al.*, (2018) (8,40%), pois assim que o caju foi processado nesse estudo realizou-se o teor de umidade do seu bagaço, o qual ainda havia bastante água presente sem qualquer tipo de secagem realizada anteriormente, podendo ser alterado também devido ao seu armazenamento, sendo possível realização de processos de secagem para redução desse parâmetro.

A secagem direta costuma ser bastante empregada em resíduos agroindustriais para remoção de umidade, a qual consiste na inserção do material e o fluido térmico de secagem em um tambor giratório a temperaturas elevadas (300 – 800 °C) sendo introduzidos gases quentes oriundo de zona de emissão de calor como queimadores de gás, queimadores de biomassa, gases de escape de motores de cogeração diretamente no tambor. Essa mistura de gás e vapor obtida ainda pode passar pelo processo de lavagem ou filtração caso exista partículas em suspensão que prejudiquem o meio ambiente (JÚNIOR, 2017).

O teor de cinzas da semente da goiaba encontrado foi de $2,66\% \pm 0,07$, um valor relativamente baixo para cinzas e satisfatório. De acordo com Vale *et al.*, (2011) um teor elevado de Z (acima de 7%) pode chegar a comprometer o processo, visto que, as cinzas podem interferir no valor de PCS, fazendo com que, resulte em baixos valores podendo prejudicar a transferência de calor. O teor de cinzas encontrado em trabalhos para a mesma biomassa foi de 0,86% e 2,4% de respectivamente, Pezoti *et al* (2016) e Martínez *et al* (2012). Elevadas concentrações de cinzas do material não é desejável, pois em grandes teores pode gerar incrustações e escória, podendo reduzir a eficiência de gaseificadores.

Para o BCJ, o valor obtido da formação de cinzas nesse estudo foi de $3,07\% \pm 0,07$, o qual foi compatível com estudos realizados por Reina *et al.*, (2022), os quais encontraram 1,51% de cinzas e Silva *et al.*, (2018) relataram encontrar 1,08%, ambos com valores abaixo de 5%. A BC apresentou um maior teor de cinzas das análises realizadas nesse estudo, de $10,05 \pm 0,24$, o qual foi um valor um pouco acima do relatado por García *et al.*, (2012) em seu trabalho, sendo equivalente a (5,8%).

De acordo com García *et al.*, (2012), quando comparados aos combustíveis fósseis, biomassa com teores mais elevados de material volátil possuem maior facilidade de ignição mesmo em condições de temperaturas mais reduzidas, o que torna benéfico para as amostras analisadas, as quais variam nesse estudo entre (69,25 a 80,94%). Segundo Gupta *et al.*, (2020) quanto maior o teor de voláteis, mais gases são formados a partir da pirólise para o processo de gaseificação.

O teor de voláteis encontrado por Silva *et al.*, (2018) para o BCJ foi um pouco inferior (65,65%) ao desse estudo (74,36%) para a SG (maior teor de voláteis das biomassas nesse estudo) apresentou (80,94%) já o teor encontrado por Elizalde – González *et al.*, (2009) foi de (69,8%). Para a BC foi relatado por García *et al.*, (2012) 76,2%, o qual nesse estudo foi 69,25%.

Devido a grande quantidade de material volátil para todas as amostras, o valor de carbono fixo tende a ser em menor concentração variando entre (16,4 – 22,57%) resultando assim um menor acúmulo de carvão restante após o processo de pirólise. Mckendry (2002) expõe que, valores elevados para CF representa em uma formação maior do biocarvão, estando associado a quantidade de material combustível que pode ser oxidado na gaseificação, o que condiz com os resultados obtidos nesse estudo, principalmente para a SG, a qual resultou em um menor teor de Z (2,66%) e CF (16,4%) e conseqüentemente, em um maior teor de MV (80,94%). Já a maior formação do biocarvão foi na amostra do BCJ.

O CF do BCJ relatado por Silva *et al.*, (2018) foi de 24,8%, um pouco superior, mas que condiz com esse estudo (22,57%). Já para a BC o valor desse estudo (20,71%) foi um pouco superior ao relatado por García *et al.*, (2012) que registrou 18%.

5.2 Análise Elementar

A partir dos cálculos propostos das equações de Parikh *et al.*, (2007), Shen *et al.*, (2010) e Ghugare *et al.*, (2014) foi possível obter os valores teóricos referentes ao carbono, hidrogênio e oxigênio (C, H, O) para as amostras de BC, SG e BCJ. Os resultados foram obtidos a partir das equações (16- 24), as quais obtiveram os resultados presente na Tabela 10.

Tabela 10 - Análise elementar da BC, SG e BCJ

Análise Ementar (C, H, O, N em %)					
Referência	Amostras	Carbono	Hidrogênio	Oxigênio	Nitrogênio
Parikh <i>et al.</i> , (2007)	BC	44,7	5,4	39,3	10,5
	SG	47,3	5,9	43,5	3,2
	BCJ	48,2	5,8	42,3	3,6
Shen <i>et al.</i> , (2010)	BC	44	5,5	39,3	11,1
	SG	47,4	5,9	43,5	3,1
	BCJ	48,3	5,8	42,5	3,3
Ghugare <i>et al.</i> , (2014)	BC	45,6	5,5	37,8	11
	SG	48,5	5,9	42,4	3,1
	BCJ	49,6	5,8	40,9	3,6
Média	BC	44,8	5,5	38,8	10,8
	SG	47,7	5,9	43,1	3,2
	BCJ	48,7	5,8	41,9	3,5

Fonte: Autoria própria, 2022

Os valores obtidos pelos três métodos são relativamente próximos, dessa forma, foi realizada uma média entre os três modelos sugeridos por Parikh *et al.*, (2007), Shen *et al.*, (2010) e Ghugare *et al.*, (2014) para análise elementar das amostras. Foi analisado pela diferença o teor de nitrogênio, assumindo que a concentração de enxofre dos materiais, em base livre de cinzas, seja inferior a 0,1%. Dessa forma, o teor médio de N das amostras é: (10,8; 3,2 e 3,5%) da BC, SG e BCJ, respectivamente.

A partir da Tabela 10 é possível constatar que as biomassas analisadas exibem uma elevada quantidade de carbono (44,8%; 47,7%; 48,7%) e oxigênio (38,8%; 43,1%; 41,9%), respectivamente para as amostras de BC, SG e BCJ. Altos valores de carbono e oxigênio contribuem no processo de gaseificação gerando o monóxido de carbono e o gás hidrogênio, além da grande concentração de carbono contribuir positivamente para o poder calorífico do combustível.

Considerando a média dos métodos foi possível obter uma concentração de 44,8% de carbono no material de BC, 5,5% de hidrogênio e 38,8% de oxigênio, valores compatíveis ao estudado por García *et al.*, (2012) o qual encontraram uma concentração de 45,06% de carbono; 6,42% de hidrogênio e 45,51% de oxigênio.

Nesse estudo a SG apresentou um teor de 47,7% de C; 5,9% de H e 43,1% de O. Já para a mesma biomassa, trabalhos como o de Elizalde – González *et al.*, (2009) teve uma concentração de 52,4% de C; 6,4% de H e 39,8% de O, diferentemente de Nascimento (2016) o qual obteve uma concentração de 67,04% de C; 6,18% de H e 22,86% de O, que de acordo com o autor, essas variações da mesma biomassa podem ocorrer devido a alguns fatores como o clima, espécie e cultivo do material alterando assim sua composição.

Nessa análise, o BCJ alcançado foi de 48,7% de C; 5,8% de H e 41,9% de O, compatível com estudos realizados por Silva *et al.*, (2018), o qual atingiram 50,49% de C e 5,73% de H, enquanto o oxigênio não foi relatado.

5.3 Fluorescência de Raios – FRX

A análise do conteúdo de cinzas é um parâmetro importante pois esses compostos inorgânicos podem gerar incrustações e escória, sendo capaz de reduzir a eficiência de gaseificadores. De acordo com Consuegra (2013), a composição das cinzas ainda pode influenciar como catalisadores da reação na gaseificação, pois alguns minerais podem aumentar a reatividade, o que permite reduzir a temperatura de degradação da biomassa. Dessa forma, tende a aumentar a velocidade da reação, produzindo assim gás de síntese e a diminuição da produção do resíduo sólido carbonoso. Na Tabela 11 é apresentada a composição química das biomassas analisadas.

Tabela 11 - Composição química elementar dos compostos inorgânicos presentes nas cinzas da BC, SG e BCJ identificada via FRX, em base seca.

% (m/m)	BC	SG	BCJ
P ₂ O ₅	2,81%	29,27%	13,9%
K ₂ O	53,33%	22,20%	51,18%
CaO	23,7%	6,48%	4,82%
MgO	7,2%	11,2%	7,8%
SO ₃	5,25%	1,43%	1,48%
Cl	2,73%	0,3%	3,07%
SiO ₂	1,89%	5,54%	6,18%
Al ₂ O ₃	1,73%	5,62%	3,33%
Fe ₂ O ₃	1,02%	15,89%	1,58%
Cr ₂ O ₃	-	0,58%	0,04%
ZnO	0,03%	0,49%	0,11%
CuO	0,12%	0,41%	0,10%
Na ₂ O	-	-	6,1%

Fonte: Autoria própria, 2022

A amostra de BC segue a seguinte concentração, de ordem decrescente dos compostos inorgânicos: $K_2O > CaO > MgO > SO_3 > P_2O_5$. Para a SG a sequência é $P_2O_5 > K_2O > Fe_2O_3 > MgO > CaO$. Já para o BCJ a ordem é $K_2O > P_2O_5 > MgO > SiO_2 > Na_2O$.

A biomassa SG abrange em sua maioria a concentração de fósforo (P = 29,27%), o qual pode ser admitido como catalisador da reação do processo de gaseificação, posteriormente, o componente mais predominante foi o potássio (K) (22,20%), sendo ele também em sua maior expressividade nas amostras de BC e BCJ (superior a 50% para ambos os materiais). O (K) é um metal alcalino o qual estudos como o de Mitsuoka *et al.*, (2011) e Dupont *et al.*, (2011) comprovam que elevado valor desse componente pode representar um efeito catalítico na taxa de gaseificação da biomassa, sendo um facilitador da velocidade de reação. A presença de cálcio (Ca), (proporções significativas para o BC) e magnésio (Mg), principalmente na SG, que são alcalinos terrosos também implicam nesse efeito.

É importante a observação da presença de potássio nas cinzas no processo de combustão, pois em alta concentração pode acarretar danos e gerar compostos de menor temperatura de fusão sendo favorável a deposição de cinzas nas caldeiras ou demais equipamentos de análise térmica o que pode diminuir a eficiência do dispositivo (LIRA *et al.*, 2014). Porém, para o processo de pirólise, a presença de potássio é um fator importante pois é capaz de formar compostos moleculares mais leves (EOM *et al.*, 2012). Já no processo de gaseificação o potássio atua como catalisador da reação, mas pode apresentar a desvantagem da composição dos minerais alcalinos na temperatura de fusão das cinzas, podendo durante o processo de gaseificação parte do teor de potássio acumular no leito do reator (CONSUEGRA, 2013).

No processo de gaseificação, os metais alcalinos, sódio e potássio contribui na reação de transferência de calor e massa entre as partículas, o que proporciona melhor eficiência nas reações de Boudouard, *shift* e reforma do metano. Dessa forma, estes compostos alcalinos auxiliam na degradação do alcatrão formado durante o processo de gaseificação (KIRTANIA *et al.*, 2017).

Outro valor representativo observado para as três biomassas é a presença de óxido de silício (SiO_2), principalmente na amostra do BCJ (6,18%) que, de acordo com Fabbri *et al.*, (2007) durante o processo de pirólise da celulose, o líquido que é gerado é menor na presença de óxido de silício quando comparado com outros óxidos.

Os resultados correspondentes aos indicadores de razão de compostos básicos para ácidos (B/A), índice de aglomeração no leito (BAI) e índice de incrustação (FuI) estão expressos na Tabela 12.

Tabela 12 - Índices de escória e incrustação para as cinzas das biomassas

Índice	BC	SG	BCJ	Faixa	Escória e incrustação
B/A	23,55	4,94	7,43	>1,75	Extremamente alto
BAI	0,019	0,72	0,027	<0,15	Alto
FuI	1255,9	109,7	425,6	>40	Alto

Fonte: Autoria própria, 2022

É possível observar, a partir da Tabela 12 que as cinzas da biomassa SG apresentou menor razão B/A, seguido do BCJ e BC. Todos os valores estão acima da faixa de potencialidade de formação de escória (Tabela 6), que a partir de 1,75 já é considerado alto, conforme proposto por Garcia-Maraver *et al.*, (2017). Sendo assim, tomando como base os dados da B/A, foi possível ordenar as biomassas de acordo com a potencialidade de formação de escória, sendo $BC > BCJ > SG$. O índice BAI indica que apenas a SG não demonstra tendência elevada de aglomeração de leite, pois teores inferiores a 0,15 pode ocorrer aglomeração, podendo ser associado à sua grande concentração de Fe derivado de óxido de ferro que estavam presentes nas cinzas quando comparadas as outras biomassas analisadas. A BC e BCJ, que tem elevada concentração de K, associado a óxido de potássio (K_2O) apresentaram essa maior tendência de aglomeração.

Já o índice FuI indica que esses resíduos agroindustriais tem uma maior facilidade de gerar incrustações. De acordo com o que foi proposto por Garcia-Maraver *et al.*, (2017) todas as biomassas têm elevada chance de incrustação, pois possuem teores superiores a 40, sendo a SG a que apresentou um menor teor (109,7), mesmo assim, ainda foi alto, sendo considerados baixos e médios concentrações entre 0,6 e inferiores a 40. A probabilidade de gerar mais incrustações é a $BC > BCJ > SG$.

5.4 Poder Calorífico

O poder calorífico superior para as amostras de biomassa da BC, SG e BCJ analisadas encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13 - Poder Calorífico Superior das amostras de biomassa da BC, SG e BCJ em base seca

Amostras	Poder Calorífico Superior	
	(Bomba calorimétrica) MJ.kg ⁻¹	Parikh e Channivala (2002) MJ. kg ⁻¹
Borra de café (BC)	19,2	17,74
Semente da goiaba (SG)	22,7	19,05
Bagaço do caju (BCJ)	19,9	19,40

Fonte: Autoria própria, 2022

Para todas as amostras estudadas, o PCS medido a partir da bomba calorimétrica foi acima de 19 MJ.kg⁻¹, sendo a SG resultante da maior concentração de energia por massa de material, enquanto a BC apresentou menor poder de queima entre as biomassas analisadas. A análise do poder calorífico resulta na comprovação da quantidade de energia que é liberada na forma de calor durante os processos termoquímicos, sendo o potencial energético da biomassa um substituto promissor dos combustíveis fósseis.

O PCS da BC medido nesse estudo foi de 19,2 MJ.kg⁻¹, valor próximo encontrado por García *et al.*, (2012) para a mesma biomassa de 18,32 MJ.kg⁻¹. A SG (22,7 MJ.kg⁻¹) estava dentro dos resultados obtidos por estudos realizados por Nascimento (2016), o qual obteve o valor de 24,69 MJ.kg⁻¹ e Elizalde – González *et al.*, (2009) alcançando 20,87 MJ.kg⁻¹. O PCS do BCJ nesse estudo foi de 19,9 MJ.kg⁻¹, e Nunes *et al.*, (2021) obtiveram um valor correspondente a 22,05 MJ.kg⁻¹ da biomassa em questão.

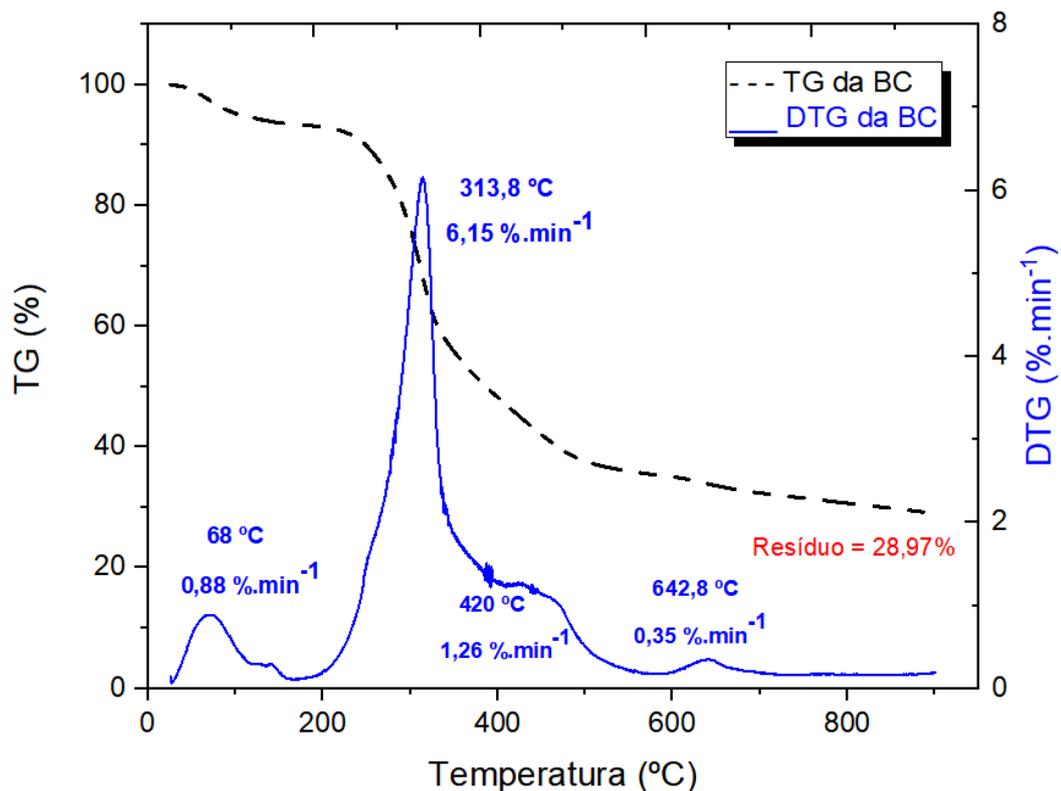
Além do PCS medido por meio da bomba calorimétrica, realizou-se o estudo teórico por meio das equações propostas por Parikh e Channivala (2002) que pode ser realizado a partir da análise elementar teórica por meio dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, enxofre e as cinzas dos materiais. Os PCS encontrados variaram entre 17,74; 19,05 e 19,40 MJ.kg⁻¹ para a BC, SG e BCJ, respectivamente. Neste estudo, os materiais estudados apresentaram PCS elevado quando comparados a algumas biomassas relatadas por Garcia *et al.*, (2012) como o cavaco de madeira (15,16 MJ.kg⁻¹), sabugo de milho (17,69 MJ.kg⁻¹) e bagaço de cana de açúcar relatado por Silva (2017) onde obteve 17,73 MJ.kg⁻¹.

5.5 Análise Termogravimétrica – TGA

Foram realizadas amostras termogravimétricas para as biomassas da BC, SG e BCJ para observar como se comporta o material a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob uma atmosfera inerte de N_2 em temperatura ambiente até atingir 900°C , as quais podem ser observadas na Figura 14, 15 e 16, onde há a sobreposição das curvas termogravimétrica (TG) e a sua derivada (DTG) em função do tempo.

Na Figura 14 é exposta como reage a amostra de BC, na qual, inicialmente, pode observar alguns estágios da curva de TG, e sendo bem explorada na DTG.

Figura 14 - Curva de TG (--) e DTG (—) de uma amostra de BC com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



Fonte: Autoria própria, 2022

A primeira etapa de perda de massa ocorreu em torno da temperatura ambiente até 150°C correspondente a 6,3% (0,637 mg). Essa perda pode ser atribuída a umidade, a qual, entende-se que a essas faixas de temperaturas, a biomassa começa a absorver o calor, liberando assim a umidade do material na forma de vapor de água. Na faixa de 68°C houve uma maior perda de massa em uma velocidade de $0,88\% \cdot \text{min}^{-1}$ nesse intervalo observado.

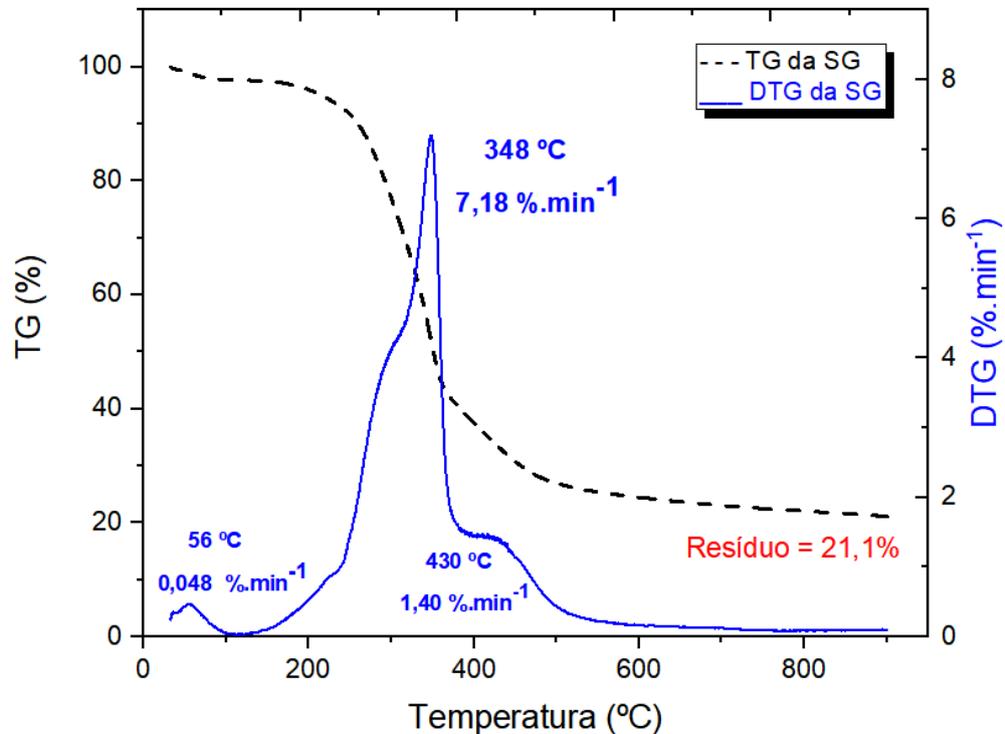
Ao atingir temperaturas superiores a 150 °C inicia-se o processo de devolatilização (pirólise) dos compostos orgânicos e decomposição dos materiais voláteis, compreendidos entre a faixa de 150 °C e 330 °C, e quando atingidos essas temperaturas, há a perda de massa de aproximadamente 33% (3,327 mg). A essas faixas de temperatura, entende-se que, está ocorrendo a decomposição da hemicelulose, a qual acontece em temperaturas próximas a 300 °C. Foi observado um pequeno ombro entre as temperaturas de 150 °C e 180 °C, podendo estar relacionado com a decomposição da hemicelulose que é caracterizada por ser uma cadeia menor sendo dissociada de forma mais rápida do que a celulose.

Outro estágio observado é a decomposição térmica da celulose, em temperaturas entre 330 e 580 °C, onde houve uma perda de massa equivalente a 25% (2,497 mg), a qual, de acordo com Caliar *et al.*, (2017) nas faixas de temperaturas entre 250 °C e 600 °C é presente a decomposição da celulose. O maior pico da decomposição térmica na curva de DTG foi registrado na faixa de 313,8 °C, a uma velocidade de perda de massa de 6,15 %/min⁻¹. Há a ocorrência de outro pico na DTG em 420 °C a uma velocidade de 1,26 %·min⁻¹, compreendendo ainda como o processo de decomposição térmica da celulose.

Ainda analisando a DTG, mais um pico é registrado na faixa de 642,8 °C a uma velocidade de perda de massa de 0,35 %·min⁻¹, podendo estar relacionado a lignina e demais compostos de maior peso molecular, que pode se estender até temperaturas próximas a 900 °C. Registrou-se uma perda de massa de 6,4 % (0,642 mg) entre as faixas de 580 °C – 900 °C. Por fim, após todos os processos, é gerado 28,97% (2,897 mg) de resíduos (biocarvão), o qual é um composto enriquecido de carbono e que pode ser compreendido como as cinzas e carbono fixo obtidos a partir da análise imediata.

Para a pirólise da SG, Figura 15, é possível observar pela DTG que no começo do processo de aquecimento do material, entre as temperaturas iniciais até 100 °C houve uma perda de massa equivalente a 2,22 % podendo ser relacionada a eliminação da água presente no material. Pela curva da DTG é possível constatar que, a velocidade de perda de massa nesse estágio é máxima na temperatura de 56 °C a uma velocidade de 0,048 %·min⁻¹.

Figura 15 - Curva de TG (--) e DTG (—) de uma amostra de SG com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



Fonte: Autoria própria, 2022

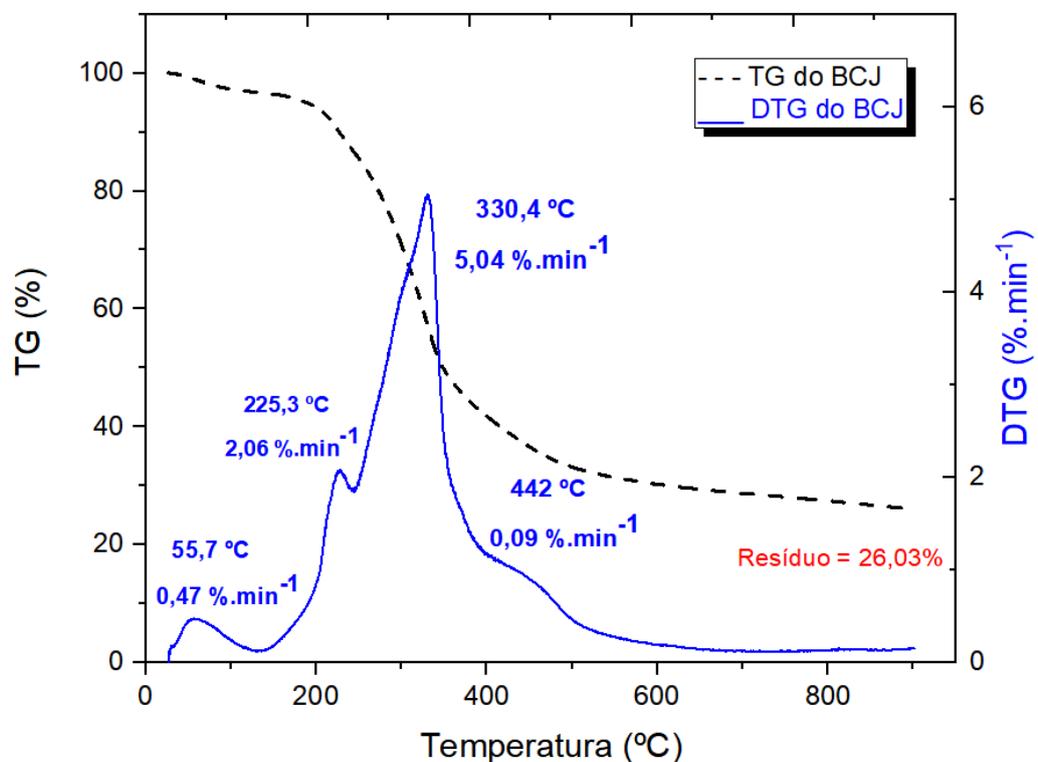
Em temperaturas próximas a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ inicia-se o processo de devolatilização (pirólise) dos principais compostos orgânicos. Entre as temperaturas de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ é registrado um pequeno ombro onde pode haver a decomposição da hemicelulose e lignina. De acordo com Silva (2017), a lignina pode começar a se decompor em temperaturas mais baixas e durante toda a região experimental em que ocorre o processo, diferentemente da hemicelulose, a qual se decompõe mais rapidamente entre a faixa de $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $315\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dessa forma, o segundo ombro observado no processo foi entre $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ podendo ser em sua maioria, correspondente a decomposição da hemicelulose, tendo uma perda de massa de $18,92\%$ ($1,97\text{ mg}$).

Entre as temperaturas de $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ é notado um pico bem acentuado na faixa de $348\text{ }^{\circ}\text{C}$ com a maior velocidade de perda de massa ($7,18\text{ }\% \cdot \text{min}^{-1}$), podendo ser compreendida como a decomposição da celulose, nesse intervalo de faixa de temperatura teve uma perda de massa de aproximadamente $31,5\%$ ($3,26\text{ mg}$). Um outro pico foi registrado na DTG na faixa de temperatura de $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma velocidade de perda de massa de $1,40\text{ }\% \cdot \text{min}^{-1}$ que pode corresponder a celulose.

Baseando-se em que, a decomposição da celulose ocorre até temperaturas próximas de 600 °C e lignina que pode ocorrer a decomposição durante todo o processo até próximo a 900 °C, na faixa de 375 °C a 600 °C houve uma perda de massa equivalente a 16,92 % (1,76 mg). Ao final do processo, o resíduo gerado corresponde a 21,11 % (2,196 mg) referente ao biocarvão.

Na Figura 16 é possível observar como se comporta o perfil termogravimétrico do bagaço de caju com as curvas de TG e DTG.

Figura 16 - Curva de TG (--) e DTG (—) de uma amostra de BCJ com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹



Fonte: Autoria própria, 2022

Observando a curva da TG, o primeiro estágio corresponde a umidade do material entre as faixas de temperatura inicial até próximo a 150 °C, a qual corresponde a 3,5% da perda de massa devido ao processo de secagem.

O processo de devolatilização (pirólise) é representado a partir da temperatura de 150 °C, onde vai se formando um ombro na faixa de temperatura entre 150 °C e 250 °C que corresponde a uma perda de massa de 10,9 % (1,17 mg), que, de acordo com Gupta *et al.*, (2020), pode ser correspondente a hemicelulose, a qual começa a ser decomposta entre 150 °C

e 350 °C, por ser uma cadeia menor, ela é decomposta de forma mais rápida que a celulose. Foi registrado um pico na faixa de temperatura de 225,3 °C a uma velocidade de 2,06 %. min^{-1}

Posteriormente, entre as temperaturas de 250 °C e 380 °C um pico é bem definido na amostra com alta velocidade de perda de massa, correspondente a 5,04 %. min^{-1} a uma temperatura de 330,4 °C, podendo ser correspondida a celulose. Nesse intervalo de temperatura, a perda de massa correspondeu a 41,188 % (4,43 mg). Outro ombro foi registrado entre as temperaturas de 380 °C e 500 °C, com perda de massa de 11,16% (1,193 mg) registrando seu pico em 442 °C a uma velocidade de perda de massa de 0,09 %. min^{-1} .

Por fim, após a decomposição da celulose, há um pequeno ombro com perda de massa de 2,91 % (0,314 mg), a qual pode ser compreendida como a decomposição da lignina, que se decompõe até temperaturas em torno de 900 °C. Ao final do processo, o resíduo gerado correspondente ao biocarvão foi de 26,03 % (2,79 mg), o qual possui elevadas concentrações de carbono. Segundo Reina *et al.*, (2022) em seus estudos para o bagaço de caju, o teor de hemicelulose, celulose e lignina foi de 68,9% de todo o material, sendo compatível com esse estudo.

5.6 Análise da Pirólise e Gaseificação

O processo de pirólise e gaseificação normalmente são realizados de modo individual. Quando a biomassa for pirolisada, o material resultante, o biocarvão, é então gaseificado, porém, utilizar os processos de forma contínua sem retirar o material após a pirólise e submetê-lo ao processo de gaseificação pode ser uma análise mais prática produzindo resultados também satisfatórios.

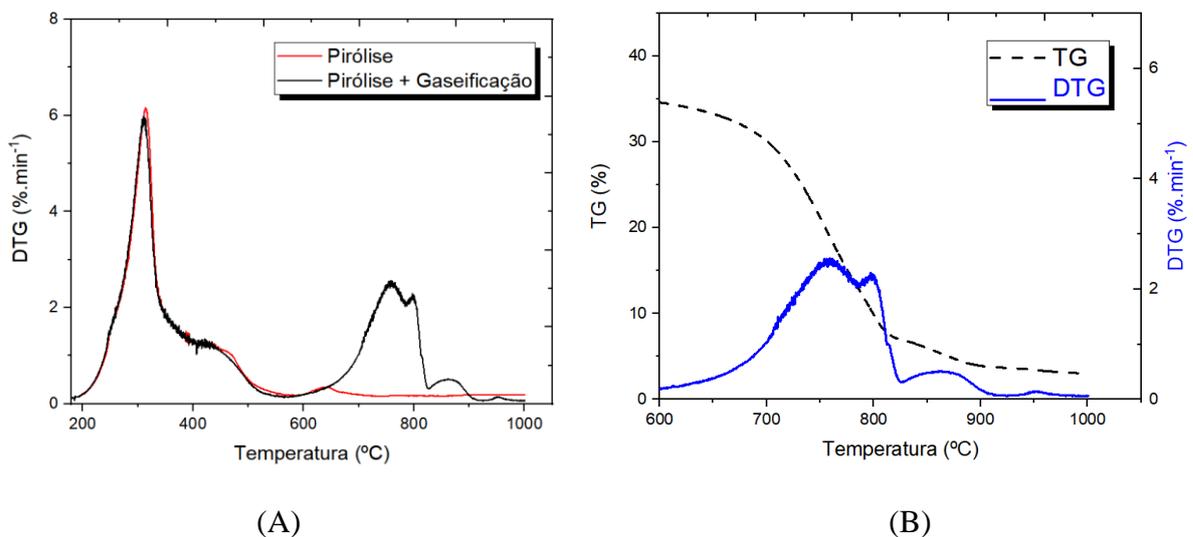
Para ambos os processos, a pirólise ocorreu de forma simultânea, tanto em atmosfera inerte de N₂ como na presença de CO₂. O material foi submetido a temperatura ambiente e todos perderam umidade em temperaturas inferiores a 200 °C. Ao atingir temperaturas mais elevadas (superiores a 600 °C) a massa do material começa a se estabilizar, conforme explícito anteriormente, nos gráficos das Figuras (14 – 16). Porém, em temperaturas superiores a 650 °C o material reage a um novo processo, de gaseificação, havendo uma perda de massa em toda a reação até próximo de 1000 °C.

Em todas as biomassas analisadas, foi possível constatar que não há diferenças em temperaturas inferiores a 600 °C quando os materiais são submetidos a atmosfera inerte, o que comprova que não há reatividade do agente gaseificante (CO₂) com a fase sólida do material,

e somente em temperaturas mais elevadas o CO_2 começa a reagir dando início ao processo de gaseificação.

Na Figura 17 (A) é possível observar as curvas do processo de pirólise com atmosfera inerte de N_2 da BC, bem como reage a biomassa submetida ao processo de pirólise e gaseificação em um mesmo processo com o CO_2 como agente gaseificante, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Como a reação inicial em temperatura ambiente observada é correspondente a perda de umidade, para elaboração dos gráficos foram consideradas as temperaturas a partir de $200\text{ }^\circ\text{C}$ para todas as biomassas analisadas, pois, entende-se que nessa reação inicial houve apenas a perda de umidade.

Figura 17 - Processo de pirólise e gaseificação (A) e comportamento da gaseificação (B) da BC com taxa de aquecimento $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



Fonte: Autoria própria, 2022

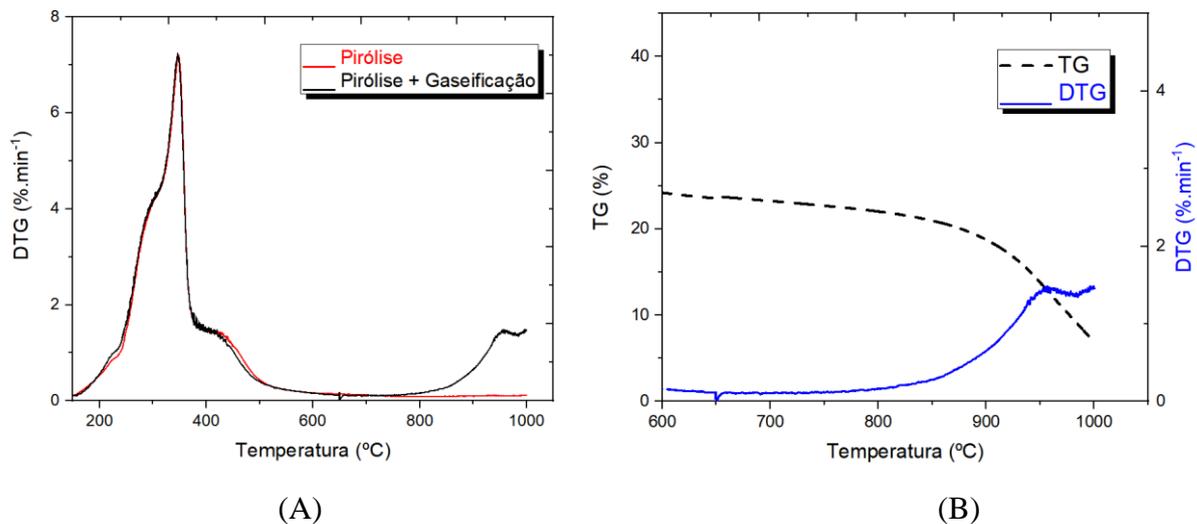
O processo da reação de pirólise em atmosfera inerte de N_2 foi descrito anteriormente, na Figura 14, os quais, quando comparados ao processo de pirólise seguida de gaseificação (Figura 17 (A)) observa-se que mantém os processos similares até a temperatura de $640\text{ }^\circ\text{C}$. No processo da pirólise em atmosfera de N_2 , em temperaturas superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$ ainda estava ocorrendo a decomposição da lignina, que em sequência a amostra fica constante, já no processo em que o agente gaseificante (CO_2) estava desde o início, a decomposição da lignina continua a reagir, devido a reação entre CO_2 e carvão. Ao atingir temperatura de $645\text{ }^\circ\text{C}$ a amostra de BC havia ainda presente $33,47\%$ ($3,37\text{ mg}$) que estava correspondendo a lignina residual.

A Figura 17 (B) exibe de forma mais detalhada a sobreposição das curvas termogravimétricas (TG) e sua derivada (DTG) em função do tempo para a BC, realizando a ampliação e considerando as temperaturas superiores a 600 °C, pois é quando começam a apresentar diferenças nas atmosferas de N₂ e CO₂. Nessa etapa envolve a oxidação do carvão por CO₂ para produzir CO (reação de Boudouard), onde houve um aumento de temperatura a partir de 650 °C. Sendo a gaseificação do carvão com CO₂ um processo endotérmico (CHEN *et al.*, 2015). A temperaturas mais elevadas foi se formando um novo pico na faixa de temperatura entre 756 °C com velocidade de perda de massa de 2,5 %·min⁻¹. Nesse intervalo de (645 - 756 °C) o material perdeu 13,73% (1,38 mg) que pode ser correspondido a lignina e a perda de material volátil de maior peso molecular.

Nesse processo também ocorre uma perda de massa significativa do material até temperaturas de 800 °C. A partir da DTG é possível então analisar que, em 825 °C a velocidade de perda de massa foi 0,31 %·min⁻¹ sendo provável a perda de carbono fixo pelo oxigênio que ocorre em temperaturas elevadas ou a degradação de resíduos inorgânicos não voláteis. É nessa etapa que está ocorrendo a reação de CO₂ com o carvão remanescente. Ao final do processo, ao atingir os 1000 °C, a decomposição está completa e o material final restante no cadinho correspondia a 3,01 % (0,303 mg) que, de acordo com Pacioni (2013), pode ser compreendida como as cinzas do material.

A Figura 18 expõe como reage à SG submetida ao processo de pirólise e gaseificação em um mesmo processo com o CO₂ como agente gaseificante, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Figura 18 - Processo de pirólise e gaseificação (A) e comportamento da gaseificação (B) da SG com taxa de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



Fonte: Autoria própria, 2022

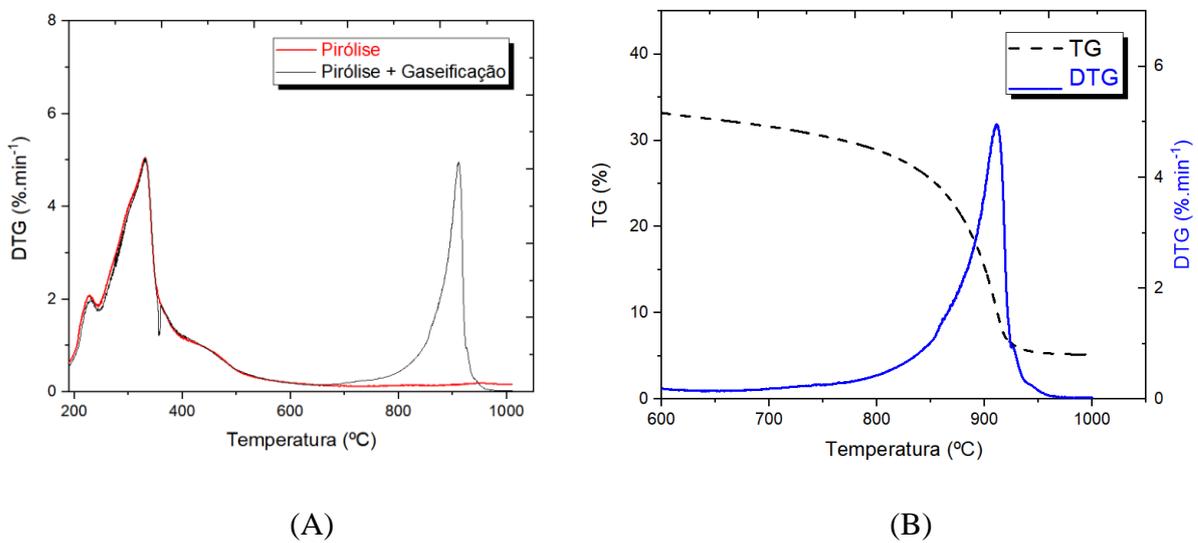
Na Figura 18 (A) é possível observar que a atmosfera de pirólise reagiu como a atmosfera de CO_2 com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, e os processos referentes a pirólise foram descritas na Figura 15. A partir da Figura 18 (A) compreende-se que, o material após o processo de pirólise, bem como o processo de pirólise e gaseificação reagem de forma simultânea até temperaturas próximas a $780\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mas na reação onde há a presença do agente gaseificante, o material continua a reagir a temperaturas superiores a $780\text{ }^{\circ}\text{C}$, devido a reação entre CO_2 e carvão.

A partir da Figura 18 (B) foi realizada a ampliação do gráfico referente a reação da Figura 18 (A), considerando as temperaturas superiores a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, pois é quando começam a apresentar diferenças nas atmosferas de N_2 e CO_2 . Observa-se que, na faixa de temperatura de $780\text{ }^{\circ}\text{C}$, havia uma quantidade de $23,33\%$ ($2,23\text{ mg}$) de material ainda presente na amostra, referente ao biocarvão reagindo a uma velocidade de $(0,14\text{ }\% \cdot \text{min}^{-1})$. A partir da curva de TG é possível observar que o material começou a perder massa novamente a partir de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, podendo ser compreendido como a perda de carbono fixo pelo oxigênio que ocorre em temperaturas elevadas ou até mesmo acontecendo a degradação de resíduos inorgânicos não voláteis. A SG registrou um pico de perda de massa referente ao consumo de carbono do biocarvão na temperatura de $946,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ com velocidade de perda de massa de $1,39\% \cdot \text{min}^{-1}$ sendo atribuído possivelmente a perda de carbono fixo pelo oxigênio que ocorre em temperaturas elevadas. Ao final do processo, ainda permaneceu no cadinho $6,85\%$ ($0,685\text{ mg}$)

de resíduo. Como o processo foi programado para temperaturas até 1000 °C e as curvas não se estabilizaram, o material poderia continuar a reagir e a decomposição seria completa a temperaturas mais elevadas.

A Figura 19 exibe a reação do BCJ submetida ao processo de pirólise e gaseificação em um mesmo processo com o CO₂ como agente gaseificante, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Figura 19 - Processo de pirólise e gaseificação (A) e comportamento da gaseificação (B) do BCJ com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹



Fonte: Autoria própria, 2022

Assim como nas demais biomassas de BC e SG, o processo da reação de pirólise do BCJ em atmosfera inerte de N₂ foi similar ao processo de pirólise seguida de gaseificação (expostos na Figura 19 (A)) observa-se que mantém os processos similares. No processo da pirólise, em temperaturas superiores a 700 °C o material reagiu apresentando bastante perda de massa devido a reação entre CO₂ e carvão.

Conforme exposto na Figura 19 (B) ocorre a sobreposição das curvas termogravimétricas (TG) e sua derivada (DTG) em função do tempo a partir de 600 °C. Na curva de TG é possível observar que ocorre perda de massa em temperaturas superiores a 800 °C, onde ocorre a gaseificação e os materiais continuam a reagir com o gás até o completo consumo de carbono do biocarvão ocorrendo o pico na faixa de temperatura de 910,6 °C com velocidade de perda de massa correspondente a 4,91 %.min⁻¹, conforme explícito na curva de

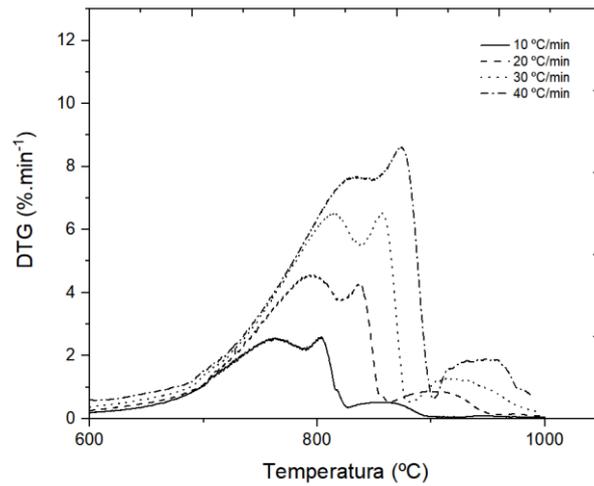
DTG. Nessas faixas de temperaturas. Ao final do processo, com a decomposição completa e a parte não combustível (cinzas) que permaneceu no cadinho foi de 5,15% (0,519 mg).

Após a análise das três biomassas, é possível constatar que em temperaturas iniciais até próximas a 600 °C não ocorre mudanças nas reações tanto em atmosfera de N₂ como de CO₂, sendo compreensível que, podem ser realizados os experimentos de pirólise e gaseificação de forma contínua, sem a necessidade de retirada do material após serem pirolisados para a gaseificação, pois a baixas temperaturas, não há reatividade do agente gaseificante (CO₂) com a fase sólida do material.

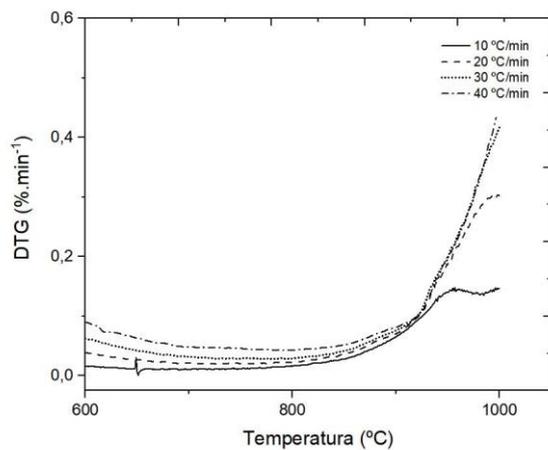
5.7 Análise Cinética da Gaseificação pelo Método Não Isotérmico

A partir do gráfico exposto na Figura 20 (A), (B) e (C) das amostras de BC, SG e BCJ para as taxas de aquecimento de 10 °C/min, 20 °C/min, 30 °C/min e 40 °C/min é possível observar que, as taxas de aquecimento variam de acordo com a temperatura, quanto maior for essa taxa de aquecimento, haverá um maior deslocamento das curvas de conversão para temperaturas mais altas.

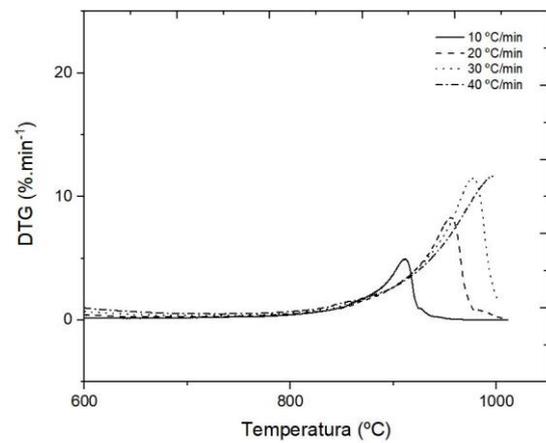
Figura 20 - Curvas de DTG da gaseificação com CO₂ da BC (A); SG (B) e BCJ (C)



(A)



(B)



(C)

Fonte: Autoria própria, 2022

Xu *et al.*, (2016) explica que isso acontece por conta do tempo, que quanto menor for esse tempo necessário para elevação da temperatura com a taxa de aquecimento, menos material será consumido pelo gás CO₂ na temperatura única antes da ocorrência da reação de gaseificação. Porém, com esse aumento da taxa de aquecimento, o tempo para que toda a reação seja completa é reduzido do processo de gaseificação, conforme representado na Figura 20.

Com a sobreposição das taxas de aquecimento é possível observar que para a biomassa BC Figura 20 (A) ocorre todos os processos nas faixas de temperatura abordada, enquanto,

para a SG (B) e BCJ (C) a essas faixas de temperatura não houve todo o consumo e reações, sendo uma limitação do processo, impossibilitando assim a obtenção completa dos dados, já que, é perceptível que o processo ainda iria continuar se houvesse um maior tempo, e temperaturas mais elevadas, principalmente para a SG. Para o BCJ, o processo ficou incompleto na taxa de aquecimento de 40 °C/min. De acordo com Buczynski *et al.*, (2018) a gaseificação é uma etapa essencial e a mais intensa de energia, e dessa forma depende da temperatura para êxito das reações.

Segundo Buczynski *et al.*, (2018), técnicas não isotérmicas da gaseificação demonstram ser de grande valia, pois são mais fáceis de se compreender e resultam em dados úteis com menos experimentos. No meio industrial esse método pode ser mais aproveitado, pois tende a encurtar a duração do processo. Sendo assim, três modelos cinéticos foram aplicados nos dados experimentais com a finalidade de observar como se descreve a gaseificação das três biomassas analisadas e poder obter os parâmetros cinéticos. Os três modelos teóricos são: modelo homogêneo (MH), modelos de núcleo não reagido (MNNR) e o modelo de poros aleatórios (MPA), os quais foi possível obter a energia de ativação (E_a), o fator pré-exponencial (k_0) e o coeficiente de correlação não-linear (R^2).

Como proposto pelas equações descritas na Tabela 8, para os três modelos propostos ocorre a conversão da massa (X) em função dos dados experimentais e os modelos. Em experimentos não isotérmicos, a temperatura muda de acordo com o tempo gasto para as reações e a ligação entre eles é dada por meio da taxa de aquecimento (β), a qual é constante durante todo o experimento na faixa analisada.

Para a BC foi escolhida da faixa de temperatura de 600 °C e 1000 °C. Para a SG e BCJ, por serem biomassas que reagem em temperaturas mais elevadas, foi realizada a conversão entre as temperaturas de 750 °C – 1000 °C para assim analisar o comportamento de cada biomassa e os seus respectivos parâmetros cinéticos.

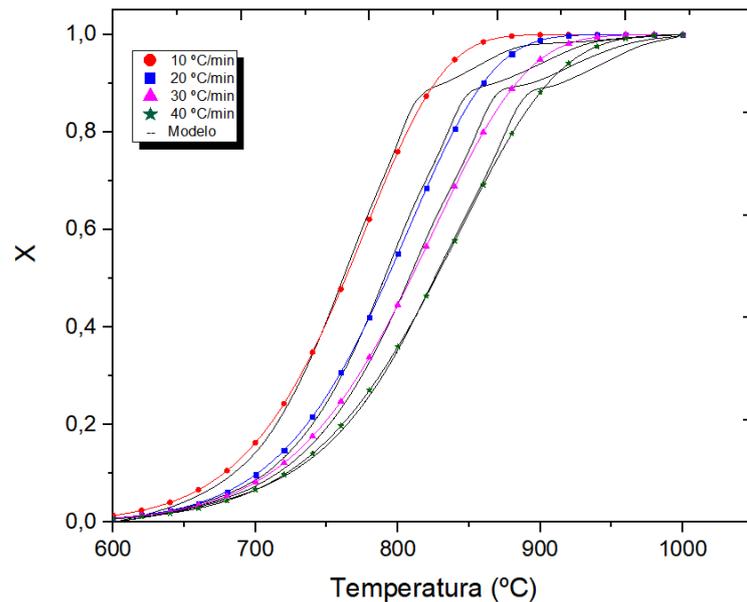
5.7.1 Modelo Homogêneo

As Figuras 21, 22 e 23 expõem a conversão em função da temperatura por meio do modelo homogêneo a diferentes taxas de aquecimento para as amostras da BC, SG e BCJ, respectivamente. Para todas as biomassas analisadas é observado que, à medida que a taxa de aquecimento aumenta, as curvas de conversão da massa se movem para temperaturas mais

altas. Assim, quanto maior a taxa de aquecimento, maior a faixa de temperatura em que ocorre o processo de gaseificação.

Na Figura 21 é possível verificar o comportamento da BC e as curvas formadas a partir da conversão da massa (X) para os dados experimentais e os calculados pelo modelo homogêneo na faixa de aquecimento de (10 °C/min, 20 °C/min, 30 °C/min e 40 °C/min).

Figura 21 - Curvas de conversão da gaseificação não isotérmica da BC pelo modelo homogêneo



Fonte: Autoria própria, 2022

A análise do coeficiente de correlação não-linear, funciona como meio de confirmação que o método é preciso em uma ampla faixa de dados fornecidos pela TGA, além de delinear as imprecisões que são relacionadas a aproximação da temperatura (BUCZYNSKI *et al.*, 2018). Para a biomassa BC, as curvas de conversão analisadas para todas as taxas de aquecimento mostraram apresentar um bom ajuste, com $R^2=0,99$ (conforme exposto na Tabela 14), sendo observado ainda um melhor ajuste na curva à taxa de aquecimento de 40 °C/min.

O MH foi o modelo que se adequou a amostra com média de coeficiente de correlação não-linear ($R^2=0,9976$), energia de ativação de 155,18 kJ.mol⁻¹ e fator pré-exponencial de 1,27x10⁷ min⁻¹, conforme explícito na Tabela 15. A partir da Tabela 14, foi observado que a medida do aumento da taxa de aquecimento, resulta na diminuição dos parâmetros cinéticos

(E_a e k_0), o que normalmente ocorre nas reações não isotérmicas, e que pode ser entendido que há constância na temperatura e na taxa de aquecimento das reações (BUCZYNSKI *et al.*, 2018).

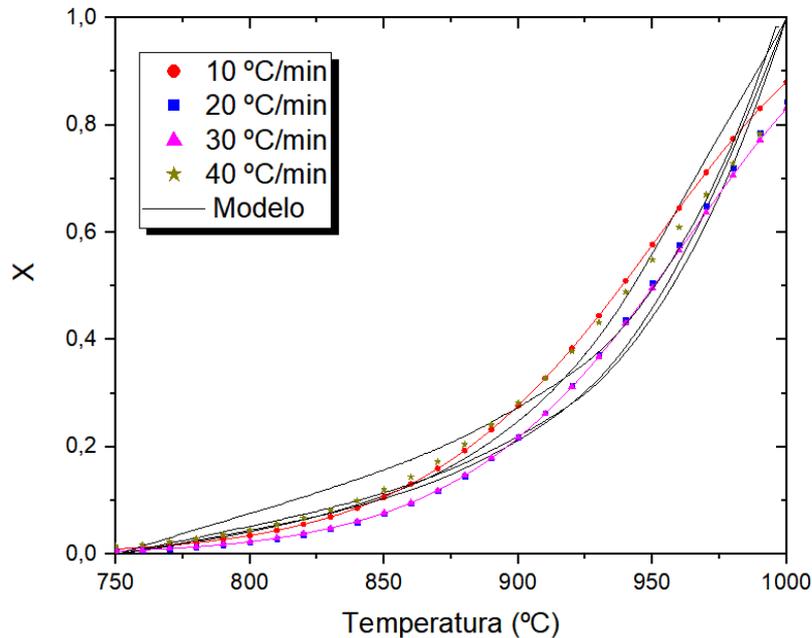
Para biomassas, quanto menor for a energia de ativação calculada, melhor será para o uso em indústrias, afinal, a E_a se caracteriza como sendo a energia mínima necessária para que ocorra a ativação dos reagentes dando início assim a reação química, conseqüentemente, quanto menor energia necessária para início da reação, com maior velocidade ela ocorrerá. Já o fator pré-exponencial (k_0) é a frequência em que as moléculas colidem.

Bhat *et al.*, (2006) também conseguiram obter bons resultados para a gaseificação de casca de arroz pelo modelo homogêneo. O MH se caracteriza por ser um modelo mais simples do que o MNRR e MPA. E entende-se que a reação ocorra em sítios ativos, os quais estão distribuídos de forma uniforme por toda a partícula tanto inferiormente quanto superficialmente (PACIONI, 2013). Ye *et al.*, (1998) avaliaram como se comporta a cinética de um carvão australiano de baixa qualidade do sul da Austrália e constatam que o material teve um bom ajuste para o modelo homogêneo, devido que a área superficial externa contribuiu para a taxa de reação ser pequena.

Na Figura 22 é possível verificar o comportamento da SG e as curvas formadas a partir da conversão para os dados experimentais e os calculados pelo modelo homogêneo na faixa de aquecimento de (10 °C/min, 20 °C/min, 30 °C/min e 40 °C/min).

Para todos os modelos da biomassa de SG quando as diferentes taxas de aquecimento foram inseridas num mesmo gráfico, houve um pouco de sobreposição das curvas, sendo necessário analisar o coeficiente de correlação não-linear e assim constatar o melhor modelo de ajuste.

Figura 22 - Curvas de conversão da gaseificação não isotérmica da SG pelo modelo homogêneo

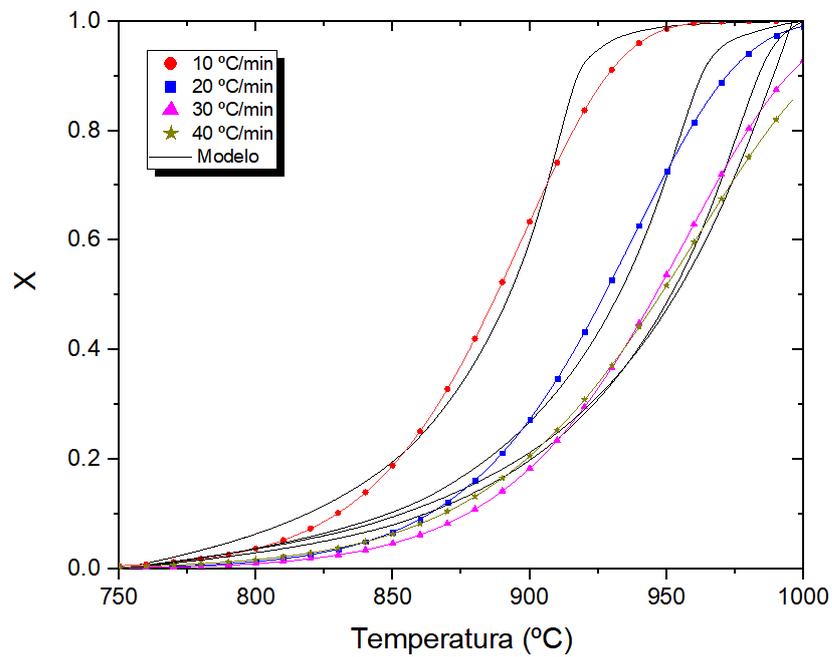


Fonte: Autoria própria, 2022

A média das taxas de aquecimento da conversão da perda de massa em função dos dados experimentais e obtidos resultaram em ($R^2 = 0,9769$), o qual pode compreender que para a SG o MH não obteve o melhor ajuste de modelo. A partir da Tabela 14, foi observado que aumentar a taxa de aquecimento de 10 °C/min para 20 °C/min resultou em um aumento dos parâmetros cinéticos, já para as demais taxas de aquecimento (20 – 40 °C/min) houve uma diminuição dos parâmetros cinéticos (E_a e k_0). Buczynski *et al.*, (2018) explica que, a falta de influência das condições de temperatura nos parâmetros cinéticos pode acabar resultando em taxas de aquecimento não constante durante a gaseificação a 10 °C/min.

Na Figura 23 é possível verificar o comportamento do BCJ e as curvas formadas a partir da conversão para os dados experimentais e os calculados pelo modelo homogêneo na faixa de aquecimento de (10 °C/min, 20 °C/min, 30 °C/min e 40 °C/min).

Figura 23 - Curvas de conversão da gaseificação não isotérmica do BCJ pelo modelo homogêneo



Fonte: Autoria própria, 2022

O MH também não atendeu satisfatoriamente, pois o coeficiente de correlação não linear foi inferior a (0,99) podendo ser comprovado a partir da Tabela 14, a qual expõe todos os parâmetros cinéticos nas faixas de variação de aquecimento de 10 – 40 °C/min. A média do R^2 foi equivalente a 0,9889, conforme exposto na Tabela 15.

Por se tratar de três modelos integrais, os resultados obtidos para a energia de ativação ao longo da conversão das biomassas agroindustriais utilizadas se encontram com valores próximos entre os modelos, conforme exposto na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo homogêneo da BC, SG e BCJ

Modelo Homogêneo – BC			
Taxa (°C/min)	Ea (kJ.mol⁻¹)	K₀ (min⁻¹)	R²
10	163,64	2,25x10 ⁷	0,9976
20	161,23	1,90x10 ⁷	0,9974
30	150,57	5,95x10 ⁶	0,9973
40	145,27	3,19x10 ⁶	0,9981
Modelo Homogêneo – SG			
Taxa (°C/min)	Ea (kJ.mol⁻¹)	K₀ (min⁻¹)	R²
10	212,55	1,76x10 ⁸	0,9884
20	230,77	1,886x10 ⁹	0,9789
30	225,70	1,63x10 ⁹	0,9728
40	189,10	5,78x10 ⁷	0,9677
Modelo Homogêneo – BCJ			
Taxa (°C/min)	Ea (kJ.mol⁻¹)	K₀ (min⁻¹)	R²
10	324,58	8,1x10 ¹³	0,9944
20	313,89	1,66x10 ¹³	0,9916
30	298,18	3,01x10 ¹²	0,9861
40	254,43	4,39x10 ¹⁰	0,9836

Fonte: Autoria própria, 2022.

A energia de ativação (Ea) e o fator pré-exponencial (k₀) são importantes parâmetros para estudo cinético em microescala envolvendo a termogravimetria, e seus resultados podem contribuir significativamente para a precisão de forma real. Na Tabela 15 é exposto a média dos parâmetros cinéticos das biomassas agroindustriais e reagiram ao modelo homogêneo.

Tabela 15 - Média dos parâmetros cinéticos e coeficiente de correlação não linear do modelo homogêneo da BC, SG e BCJ

Média dos parâmetros cinéticos pelo MH			
Material	Ea (kJ.mol⁻¹)	K₀ (min⁻¹)	R²
BC	155,18	1,27x10 ⁷	0,9976
SG	214,53	9,36x10 ⁸	0,9769
BCJ	297,77	2,52x10 ¹³	0,9889

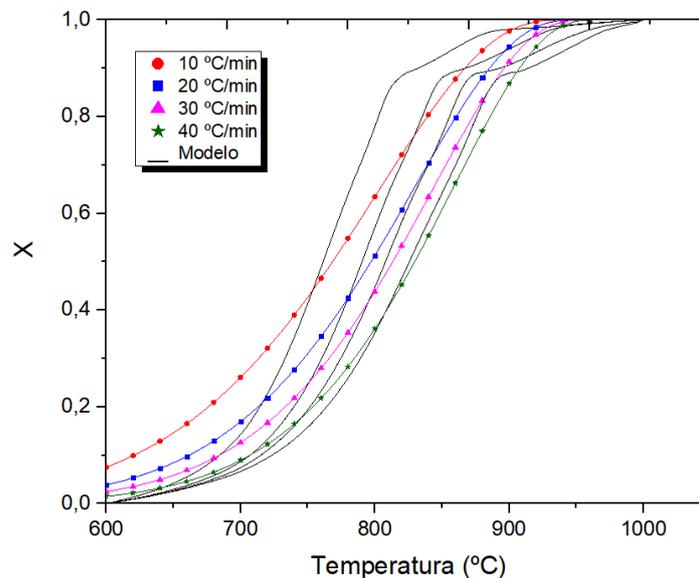
Fonte: Autoria própria, 2022.

5.7.2 Modelo do Núcleo Não Reagido

As Figuras 24, 25 e 26 expõe a conversão em função da temperatura por meio do modelo do núcleo não reagido para as amostras da BC, SG e BCJ, respectivamente na faixa de taxa de aquecimento (10 °C/min, 20 °C/min, 30 °C/min e 40 °C/min).

Na Figura 24 é possível observar o comportamento da BC e as curvas formadas a partir da conversão para os dados experimentais e os calculados pelo modelo do núcleo não reagido.

Figura 24 - Curvas de conversão da gaseificação não isotérmica da BC pelo modelo do núcleo não reagido

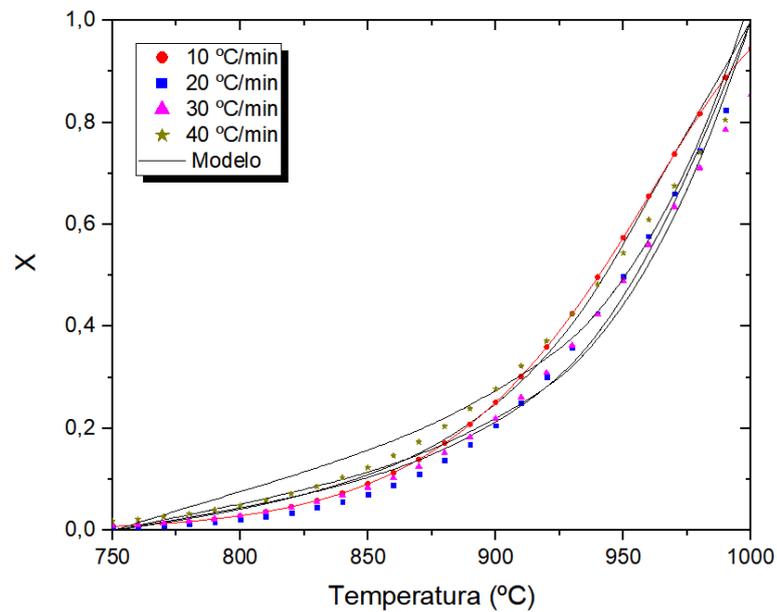


Fonte: Autoria própria, 2022

O modelo do núcleo não reagido para a BC não se adequou muito bem as curvas calculadas, não sendo capaz de prever com precisão a cinética de gaseificação, e pode ser observado a partir da Tabela 16, sendo a curva mais divergente entre o experimental e o calculado na taxa de aquecimento de 10 °C/min ($R^2 = 0,9492$). O R^2 médio do MNNR foi de 0,9751 (Tabela 17).

A Figura 25 expõe o comportamento da SG e as curvas formadas a partir da conversão para os dados experimentais e os calculados pelo modelo de núcleo não reagido na faixa de taxa de aquecimento (10 °C/min, 20 °C/min, 30 °C/min e 40 °C/min).

Figura 25 - Curvas de conversão da gaseificação não isotérmica da SG pelo modelo do núcleo não reagido

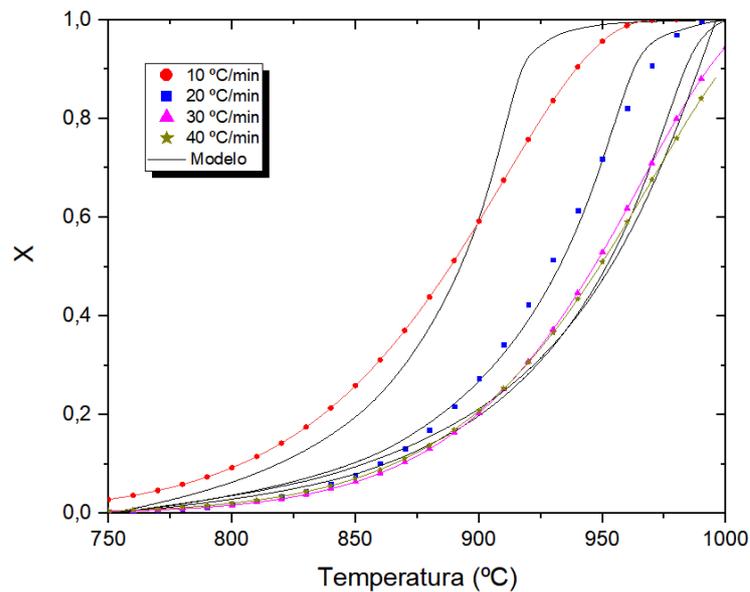


Fonte: Autoria própria, 2022

Os parâmetros cinéticos para a biomassa SG estão expostos na Tabela 16. Um melhor ajuste pode ser observado a taxas de aquecimento mais baixos como o de 10 °C/min e 20 °C/min. Para taxas de aquecimento maiores, o coeficiente de correlação não linear não se ajustou muito bem ao modelo. A média do $R^2 = 0,9853$, conforme expresso na Tabela 17.

A Figura 26 apresenta o comportamento do BCJ e as curvas formadas a partir da conversão para os dados experimentais e os calculados pelo modelo de núcleo não reagido na faixa de taxa de aquecimento (10 °C/min, 20 °C/min, 30 °C/min e 40 °C/min).

Figura 26 - Curvas de conversão da gaseificação não isotérmica do BCJ pelo modelo do núcleo não reagido



Fonte: Autoria própria, 2022

Os parâmetros cinéticos do BCJ são evidenciados na Tabela 16. Houve um menor ajuste na taxa de aquecimento correspondente a 10 °C/min, sendo seu melhor ajuste a temperatura de 20 °C/min ($R^2 = 0,9956$). A média do $R^2 = 0,9880$ referente ao MNRR está explícito na Tabela 17, o qual demonstra que para essa biomassa, esse modelo não se ajustou adequadamente.

Consuegra (2013) trabalhou com resíduos da serragem de madeira e bagaço de laranja e apresentou dificuldade no ajuste do modelo de núcleo não reagido, principalmente para taxas de aquecimento mais baixas. Porém, quando comparou entre suas biomassas analisadas, a serragem de madeira apresentou um melhor ajuste quando comparado ao bagaço de laranja.

Tabela 16 - Parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo do núcleo não reagido da BC, SG e BCJ

Modelo do Núcleo Não Reagido – BC			
Taxa (°C/min)	Ea (kJ.mol⁻¹)	K₀ (min⁻¹)	R²
10	77,59	4,15x10 ²	0,9492
20	93,11	4,24x10 ³	0,9731
30	102,81	1,71x10 ⁴	0,9851
40	113,54	6,65x10 ⁴	0,9931
Modelo do Núcleo Não Reagido – SG			
Taxa (°C/min)	Ea (kJ.mol⁻¹)	K₀ (min⁻¹)	R²
10	216,18	2,21x10 ⁸	0,9973
20	223,82	8,04x10 ⁸	0,9874
30	201,87	1,23x10 ⁸	0,9805
40	172,32	8,78x10 ⁶	0,9760
Modelo do Núcleo Não Reagido – BCJ			
Taxa (°C/min)	Ea (kJ.mol⁻¹)	K₀ (min⁻¹)	R²
10	199,81	1,07x10 ⁸	0,9760
20	272,34	1,94x10 ¹¹	0,9956
30	244,84	1,13x10 ¹⁰	0,9906
40	227,26	2,36x10 ⁹	0,9896

Fonte: Autoria própria, 2022.

Tabela 17 - Média dos parâmetros cinéticos e coeficiente de correlação não linear do modelo de núcleo não reagido da BC, SG e BCJ

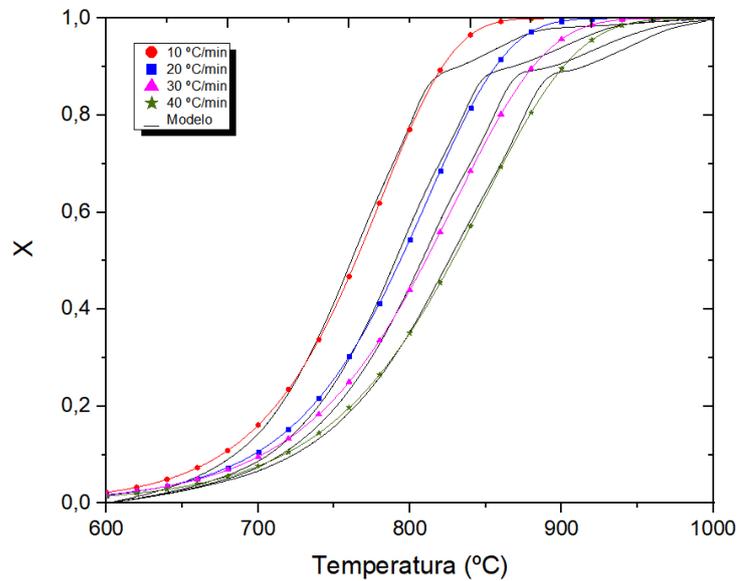
Média dos parâmetros cinéticos MNMR			
Material	Ea (kJ.mol⁻¹)	K₀ (min⁻¹)	R²
BC	96,76	2,21x10 ⁴	0,9751
SG	203,55	2,89x10 ⁸	0,9853
BCJ	236,06	5,19x10 ¹⁰	0,9880

Fonte: Autoria própria, 2022.

5.7.3 Modelo dos Poros Aleatórios

A Figura 27 expõe como se comporta a biomassa BC no método não isotérmico com a aplicação do modelo dos poros aleatórios a diferentes taxas de aquecimento (10 °C/min, 20 °C/min, 30 °C/min e 40 °C/min).

Figura 27 - Curvas de conversão da gaseificação não isotérmica da BC pelo modelo dos poros aleatórios

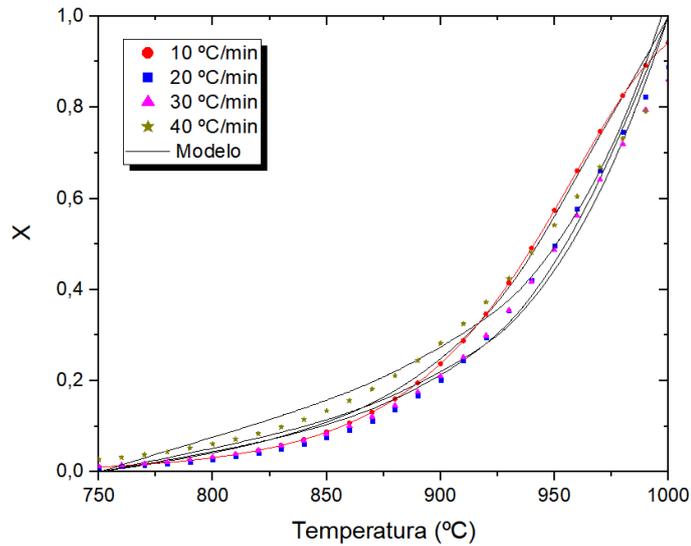


Fonte: Autoria própria, 2022

O MPA da BC também teve um bom ajuste (superior a $R^2 = 0,99$) a todas as taxas de aquecimento, conforme expostos na Tabela 18 e as curvas apresentaram a média, que é possível constatar a partir da Tabela 19 onde o $R^2 = 0,9965$.

De acordo com a Figura 28 é possível observar como se comporta a SG no método não isotérmico com a aplicação do modelo dos poros aleatórios a diferentes taxas de aquecimento.

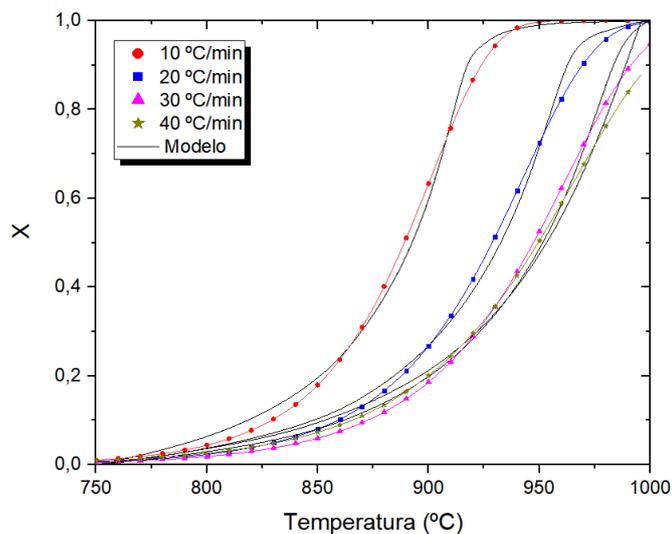
Figura 28 - Curvas de conversão da gaseificação não isotérmica da SG pelo modelo dos poros aleatórios



Fonte: Autoria própria, 2022

É possível constatar que, o MPA se sobressaiu aos MH e MNRR, tendo o $R^2 = 0,9863$, o maior encontrado por todos os modelos analisados dessa biomassa com energia de ativação média correspondente a $155,96 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e fator pré-exponencial de $9,94 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$. Matsumoto *et al.*, (2009) utilizaram a madeira, casca e grama e concluíram que o melhor modelo para explicar a reação da gaseificação da biomassa foi o MPA.

Figura 29 - Curvas de conversão da gaseificação não isotérmica do BCJ pelo modelo dos poros aleatórios



Fonte: Autoria própria, 2022

Conforme exposto na Tabela 18, para as diferentes taxas de aquecimento da biomassa do BCJ todos os coeficientes de correlação não-linear exibem valores superiores a ($R^2=0,99$) comprovando que, o modelo que mais se adequou foi o dos poros aleatórios com a média de ($R^2=0,9940$), energia de ativação de $205,41 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e fator pré-exponencial de $6,49 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$, conforme explícito na Tabela 19.

O modelo de poros aleatórios supõe que a reação ocorre na superfície interna dos microporos, ocupando assim quase toda a área superficial das partículas. Dessa forma, com a ocorrência da reação, essa área superficial de microporos vai aumentando por causa do crescimento do diâmetro e em seguida ele diminui quando esses poros expandidos se sobrepõem (MATSUMOTO *et al.*, 2009). Esse é um modelo bastante utilizado para a obtenção dos parâmetros cinéticos das reações de gaseificação.

Fermoso *et al.*, (2010) que realizaram pesquisas com biomassa de caroço de castanha obtiveram melhor ajuste nesse modelo. A energia de ativação alcançada por Fermoso *et al.*, (2010) para esse modelo foi de $258,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e o fator pré-exponencial de $3 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$. Suas taxas de aquecimento foram um pouco inferior ao desse estudo, variando entre (5, 10 e $15 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$).

Tabela 18 - Parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo dos poros aleatórios da BC, SG e BCJ

Modelo dos Poros Aleatórios – BC			
Taxa ($^\circ\text{C/min}$)	Ea (kJ.mol^{-1})	Ko (min^{-1})	R²
10	95,08	$1,35 \times 10^3$	0,9966
20	90,49	$1,08 \times 10^3$	0,9963
30	81,51	$4,44 \times 10^2$	0,9960
40	81,18	$4,77 \times 10^2$	0,9971
Modelo dos Poros Aleatórios – SG			
Taxa ($^\circ\text{C/min}$)	Ea (kJ/mol)	Ko (min^{-1})	R²
10	172,26	$1,29 \times 10^6$	0,9971
20	170,71	$1,89 \times 10^6$	0,9888
30	158,37	$7,69 \times 10^5$	0,9829
40	122,51	$2,59 \times 10^4$	0,9764
Modelo dos Poros Aleatórios – BCJ			
Taxa ($^\circ\text{C/min}$)	Ea (kJ.mol^{-1})	Ko (min^{-1})	R²
10	233,56	$2,33 \times 10^9$	0,9973
20	211,19	$1,89 \times 10^8$	0,9959
30	201,07	7×10^7	0,9925
40	175,83	$6,56 \times 10^6$	0,9906

Fonte: Autoria própria, 2022

Foi possível observar que, à medida que a taxa de aquecimento aumentou, a energia de ativação e o fator pré-exponencial diminuíram, podendo ser atribuído que na ocorrência das reações há assiduidade na temperatura e na taxa de aquecimento (BUCZYNSKI *et al.*, 2018).

Tabela 19 - Média dos parâmetros cinéticos e coeficiente de correlação não linear do modelo dos poros aleatórios da BC, SG e BCJ

Média dos parâmetros cinéticos MPA			
Material	Ea (kJ.mol⁻¹)	K₀ (min⁻¹)	R²
BC	87,06	8,38x10 ²	0,9965
SG	155,96	9,94x10 ⁵	0,9863
BCJ	205,41	6,49x10 ⁸	0,9940

Fonte: Autoria própria, 2022

Para a BC, o modelo que mais se ajustou as curvas de conversão da massa, foi o modelo homogêneo, apresentando uma média de coeficiente de correlação não-linear ($R^2=0,9976$), energia de ativação de 155,18 kJ.mol⁻¹ e fator pré-exponencial de 1,27x10⁷ min⁻¹, conforme explícito na Tabela 15. Para a SG e o BCJ, o modelo de melhor ajuste para ambas as biomassas foram o modelo de poros aleatórios, com valores correspondentes a 155,96 e 205,41 kJ.mol⁻¹ para energia de ativação e 9,94x10⁵ e 6,49x10⁸ min⁻¹ para o fator pré-exponencial. O coeficiente de padrão ajustado foram 0,9863 e 0,9940, respectivamente.

Consuegra (2013) que também trabalhou em seus estudos com a cinética não isotérmica, relatou encontrar melhor ajuste do modelo de poros aleatórios para as biomassas de bagaço de laranja e serragem de madeira, obtendo respectivamente, 143,3 e 180,7 kJ.mol⁻¹ para energia de ativação e para o fator pré-exponencial 3,37x10⁵ e 8,2x10⁶ min⁻¹ com coeficiente de correlação não linear de 0,990 para ambas as amostras. Ainda de acordo com Consuegra (2013), é esperado um melhor ajuste para modelo de poros aleatórios devido sua complexidade aos dados experimentais e uma redução na energia de ativação calculada. O que para esse estudo, essas biomassas agroindustriais também estão de acordo.

Considerando a menor energia de ativação dos modelos propostos (homogêneo, núcleo não reagido e poros aleatórios) da cinética não isotérmica, bem como o menor teor de cinzas (considerando a taxa de aquecimento de 10 °C/min) produzidas a partir da gaseificação, é possível constatar que a borra de café ($E_a = 155,18$ kJ.mol⁻¹ e teor final de cinzas de 3,01%) mostrou ser a biomassa que mais se enquadrou nesses critérios sendo a mais adequada para possíveis aplicações industriais, já que, com a menor energia de ativação, menor será a energia mínima necessária para que a reação ocorra, e com menor teor de cinzas, mais material rico em carbono é consumido. A semente da goiaba ($E_a= 155,96$ kJ.mol⁻¹ e 6,85%

referente as cinzas), e bagaço de caju ($E_a = 205,41 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e teor de cinzas de 5,15%) seguem respectivamente em ordem de adequação ao proposto.

Vale salientar que, o processo da SG e o BCJ não completaram totalmente suas reações, visto que, as biomassas submetidas a taxas de temperatura mais alta, não há a realização do seu processo completo até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo necessário temperaturas mais elevadas para total realização do processo e, conseqüentemente, menor resíduo correspondente as cinzas finais da gaseificação.

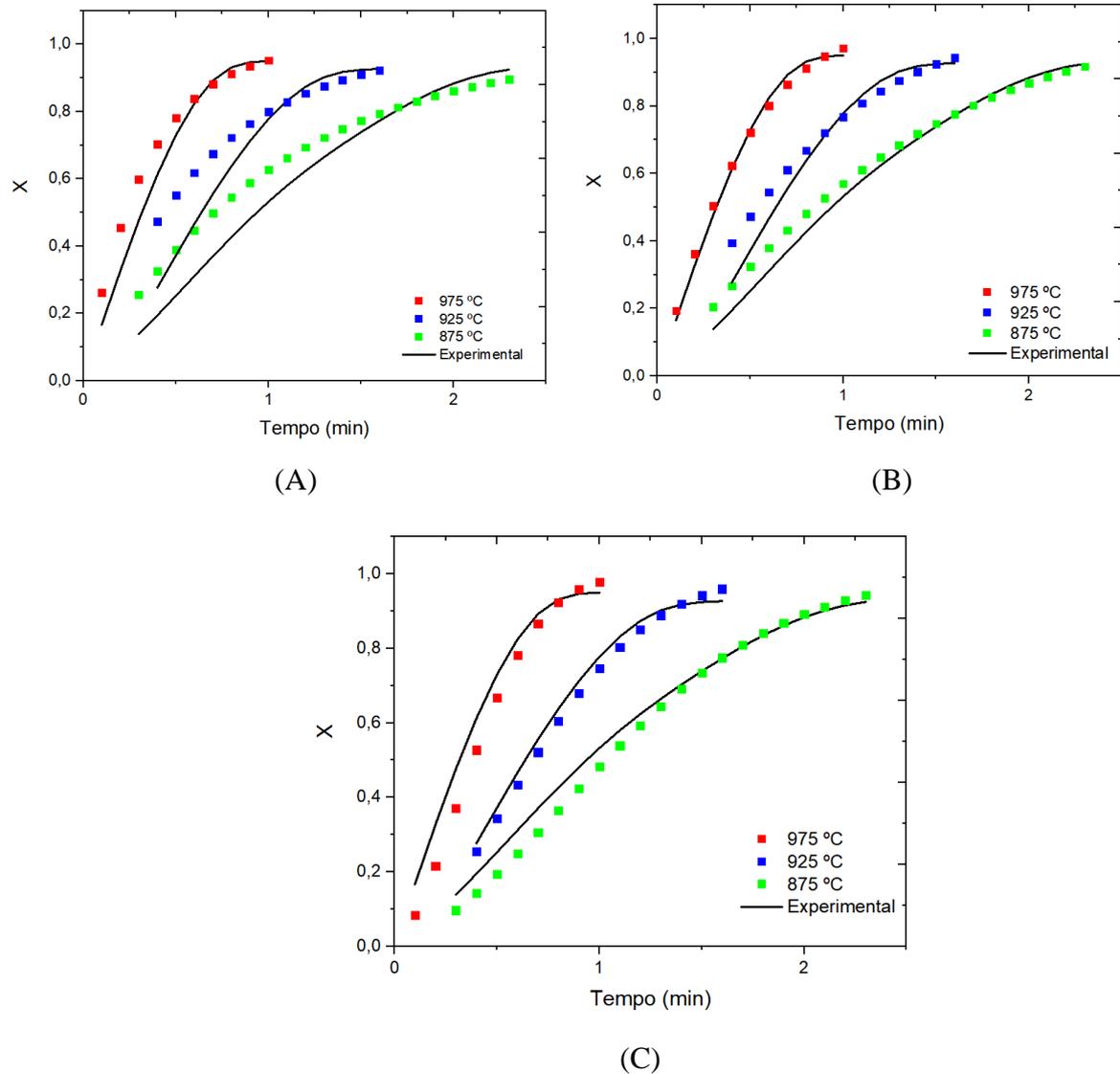
5.8 Análise Cinética da Gaseificação pelo Método Isotérmico

Após as análises TGA com a obtenção das temperaturas almejas ($875 \text{ }^\circ\text{C}$, 925°C e $975 \text{ }^\circ\text{C}$) foi possível realizar a aplicação dos modelos homogêneo, de núcleo não reagido e o modelo de poros aleatórios para as amostras de BC, SG e BCJ na faixa de conversão entre 10% e 90%, como expostos nas Figuras 30, 31 e 32, respectivamente.

Para todas as biomassas analisadas foi possível comprovar que, com o aumento da temperatura, há uma redução no tempo no processo de gaseificação, as quais podem ser comprovadas nas Figuras 30 – 32.

Com a observação das três faixas de temperaturas realizadas foi possível realizar a conversão da perda de massa em função das curvas experimentais e calculadas da BC, as quais estão expressas na Figura 30.

Figura 30 - Dados da gaseificação isotérmica da BC pelo modelo homogêneo (A), modelo de núcleo não reagido (B) e modelo dos poros aleatórios (C)



Fonte: Autoria própria, 2022

As curvas obtidas a partir da Figura 30 expõe como a BC reagiu a altas temperaturas, obtendo o melhor ajuste para o modelo de núcleo não reagido ($R^2 = 0,9860$) com energia de ativação correspondente a $123,55 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e k_0 de $2,99 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$, conforme exposto na Tabela 20. Na amostra de BC as curvas mais alinhadas estão a partir conversão de perda de massa de 0,6.

Bhat *et al.*, (2001) observaram que para a gaseificação com CO_2 da biomassa de casca de arroz os modelos homogêneo e de núcleo não reagido atenderam bem aos parâmetros cinéticos, com energia de ativação de 200 kJ.mol^{-1} .

Para a biomassa BC, o tempo necessário para conversão de 0,1 – 0,9 foi de apenas 2,3 minutos. É possível observar que, quando houve um aumento de 100 °C resultou no tempo de redução (definido como o tempo necessário para atingir um valor de conversão de 0,9) em pouco mais de 1 minutos. Segundo Feroso et al., (2009) essas observações podem ser feitas devido ao ordenamento estrutural da matriz do carbono, que tem efeito de reduzir a concentração de sítios ativos. Nas faixas de temperaturas propostas o tempo das reações variaram entre (2,3; 1,6 e 1 minutos) para as temperaturas de (875; 925 e 975 °C), respectivamente.

A Tabela 20 apresenta os valores de coeficiente de determinação ajustado (R^2) para os modelos homogêneo, núcleo não reagido e poros aleatórios, a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial k_0 dos três modelos propostos para a BC.

Tabela 20 - Parâmetros cinéticos e coeficiente de correlação não linear da BC na faixa de conversão de 0,1 a 0,9 dos modelos homogêneo, núcleo não reagido e poros aleatórios

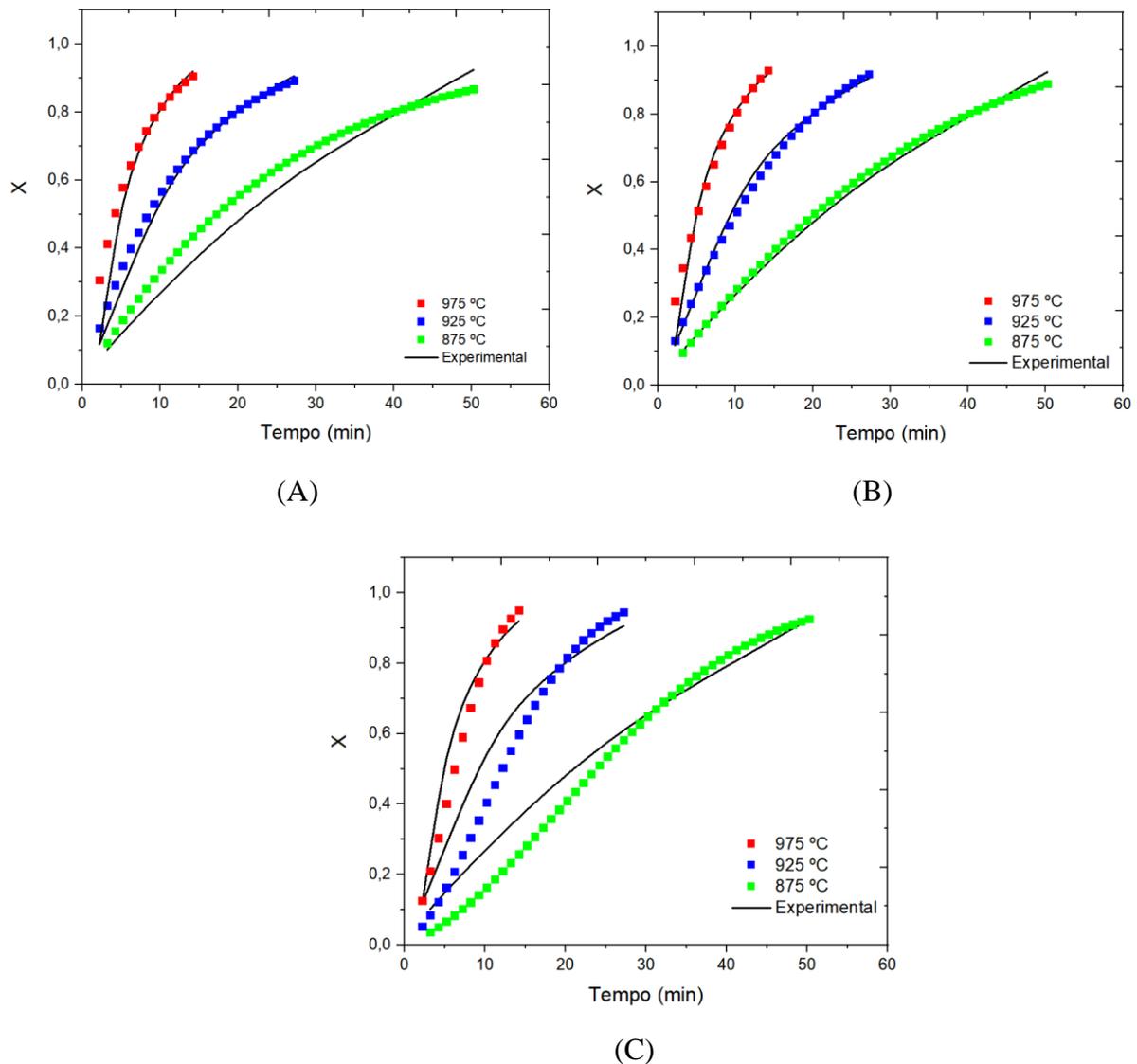
Parâmetros cinéticos isotérmicos da BC					
Temperatura	R²: MH	R²: MNNR	R²: MPA	E_a (kJ.mol⁻¹)	k₀ (min⁻¹)
875 °C	0,9832	0,9988	0,9986	133,84	1,17x10 ⁶
925 °C	0,9861	0,9786	0,9775	123,55	2,99x10 ⁵
975 °C	0,9844	0,9808	0,9796	117,99	4,58x10 ⁴
Média	0,9845	0,9860	0,9852		

Fonte: Autoria própria, 2022

Estudos realizados por Pacioni (2013) para o mesmo tipo de material (borra de café), com a utilização do método isotérmico para gaseificação com CO₂ como agente gaseificante, na faixa de temperatura entre 760 °C, 810 °C e 855 °C relatou encontrar os valores para energia de ativação de 190,4 kJ.mol⁻¹ e fator pré-exponencial de 2,2x10⁷ min⁻¹, observa-se que, por utilizar diferentes faixas de temperaturas e porcentagem de conversão da perda de massa, os parâmetros cinéticos podem variar.

Os dados correspondentes a gaseificação da conversão da perda de massa em função das curvas experimentais e calculadas com o método isotérmico da SG encontra-se na Figura 31, a qual também obteve um melhor ajuste para o MNNR.

Figura 31 - Dados da gaseificação isotérmica da SG pelo modelo homogêneo (A); modelo do núcleo não reagido (B) e modelo dos poros aleatórios (C)



Fonte: Autoria própria, 2022

A E_a calculada para a SG pelo modelo homogêneo a diferentes taxas de temperaturas foi de $168,84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e o k_0 de $1,92 \times 10^6$ para o MNNR a E_a $164,34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e o k_0 de $9,27 \times 10^5$ para o MPA $159,74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e o k_0 correspondente a $1,61 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$. O modelo que mais obteve um ajuste foi o MNNR com $R^2 = 0,9907$ (Tabela 21).

É possível observar que, a conversão diminuiu com a diminuição da temperatura da reação, pois sendo uma reação endotérmica, a taxa de gaseificação é muito sensível a gaseificação (FERMOSO et al., 2009). Um aumento de 100 °C resultou no tempo de redução (definido como o tempo necessário para atingir um valor de conversão de 0,9) em mais de 35

minutos. Nas temperaturas propostas o tempo das reações variaram entre (50,2; 27,2 e 14,2 minutos) para as temperaturas de (875; 925 e 975 °C), respectivamente.

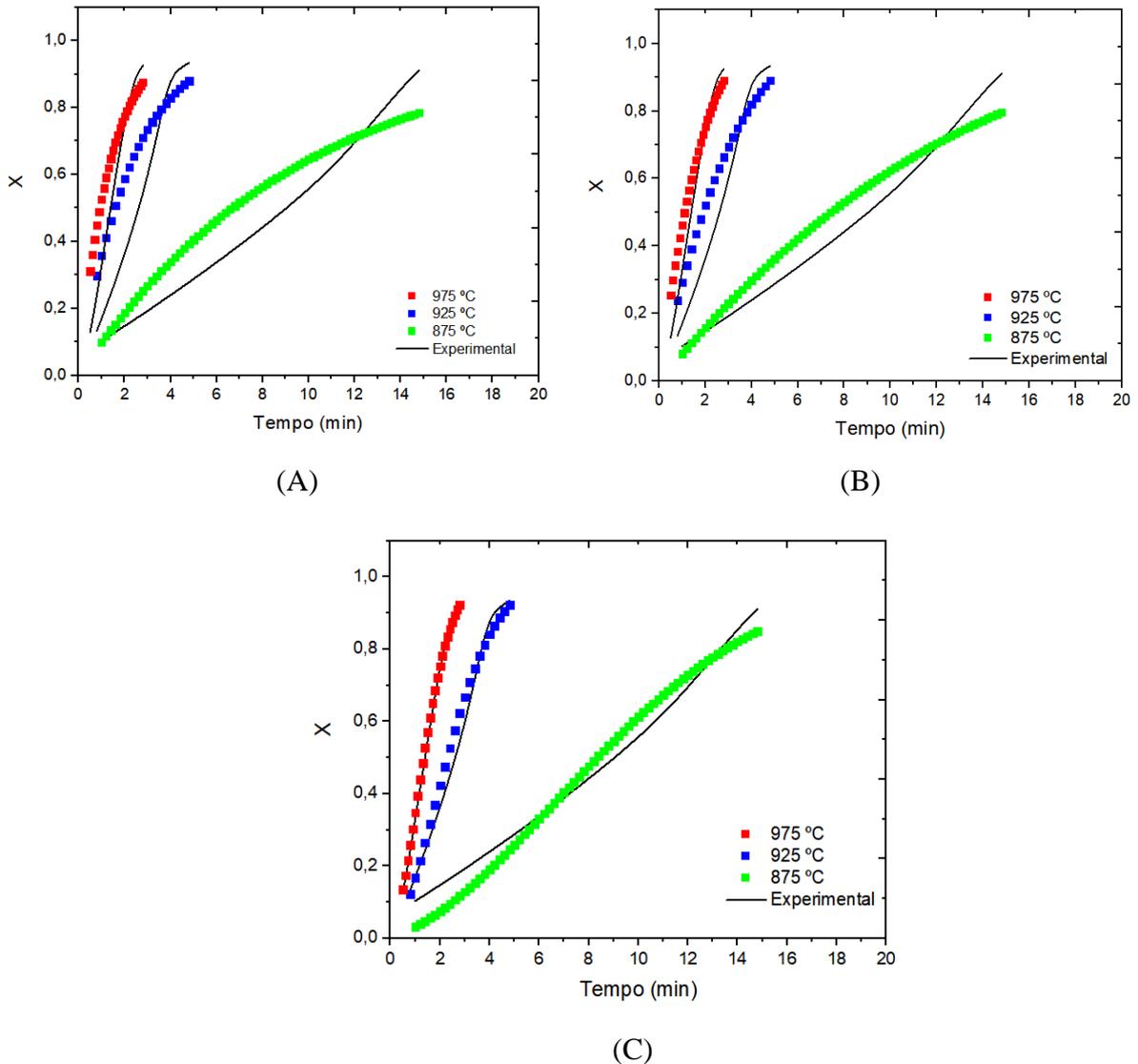
Tabela 21 - Parâmetros cinéticos e coeficiente de correlação não linear da SG na faixa de conversão de 0,1 a 0,9 dos modelos homogêneo, núcleo não reagido e poros aleatórios

Parâmetros cinéticos isotérmicos da SG					
Temperatura	R²: MH	R²: MNNR	R²: MPA	Ea	k0
				(kJ.mol⁻¹)	(min⁻¹)
875 °C	0,9608	0,9919	0,9954	168,84	1,92x10 ⁶
925 °C	0,9986	0,9943	0,9818	164,34	9,27x10 ⁵
975 °C	0,9993	0,9860	0,9676	159,74	1,61x10 ⁵
Média	0,9862	0,9907	0,9816		

Fonte: Autoria própria, 2022

A Figura 32 exibe a conversão da perda de massa em função das curvas experimentais e calculadas do BCJ a diferentes temperaturas e modelos. Os dados correspondentes a gaseificação com o método isotérmico do BCJ relatando uma melhor conversão para o MPA.

Figura 32 - Dados da gaseificação isotérmica do BCJ pelo modelo homogêneo (A), modelo de núcleo não reagido (B) e modelo dos poros aleatórios (C)



Fonte: Autoria própria, 2022

Para a BCJ, o modelo de poros aleatórios mostrou-se o mais ajustado ao processo, principalmente às temperaturas mais elevadas (superiores a 900 °C), sendo comprovada a partir do ($R^2 = 0,9796$), exposto na Tabela 22, com energia de ativação correspondente a 219,22 kJ.mol⁻¹ e fator pré-exponencial de 2,62x10⁸ min⁻¹. Em relação ao tempo necessário, quando há um aumento de 100 °C resulta no tempo de redução (definido como o tempo necessário para atingir um valor de conversão de 0,9) em 12 minutos. Em todas as faixas de temperaturas propostas o tempo das reações variaram entre (14,8; 4,8 e 2,8 minutos) para as temperaturas de (875; 925 e 975 °C), respectivamente.

O MPA leva em consideração que exista uma elevada quantidade de poros em forma de coluna nas partículas do biocarvão e a reação da gaseificação tenha ocorrido na superfície interna dos poros. Com a ocorrência da reação, o aumento do diâmetro do furo da coluna e a fase de reação permitem o aumento da taxa de gaseificação (WANG *et al.*, 2016).

Pacioni (2013) testou os modelos isotérmicos para o bagaço da maçã e encontrou melhor ajuste de modelo para o MPA quando comparados aos MH e MNRR.

Tabela 22 - Parâmetros cinéticos e coeficiente de correlação não linear do BCJ na faixa de conversão de 0,1 a 0,9 dos modelos homogêneo, núcleo não reagido e poros aleatórios

Parâmetros cinéticos isotérmicos do BCJ					
Temperatura	R²: MH	R²: MNRR	R²: MPA	Ea (kJ.mol⁻¹)	k₀ (min⁻¹)
875 °C	0,8651	0,9248	0,9607	236,31	6,7x10 ⁹
925 °C	0,9225	0,9612	0,9798	228,03	2,23x10 ⁹
975 °C	0,9637	0,9901	0,9983	219,22	2,62x10 ⁸
Média	0,9171	0,9587	0,9796		

Fonte: Autoria própria, 2022

Levando em consideração o tempo necessário para conversão entre 0,1 – 0,9 da gaseificação com CO₂, a BC mostrou ser a biomassa que ocorre suas reações em um menor tempo calculado (2,3 minutos), já a SG (50,2 minutos) e BCJ (14,8 minutos). Além do tempo a menor energia de ativação encontrada a partir das biomassas analisadas foi a borra de café com 123,55 kJ.mol⁻¹ seguida da semente da goiaba 164,34 kJ.mol⁻¹ e por fim, o bagaço de caju com energia de ativação correspondente a 219,22 kJ.mol⁻¹. Baseado na energia de ativação e tempo gasto para conversão 0,1 – 0,9 da gaseificação, é possível concluir que a biomassa BC obteve tempo gasto e a menor energia de ativação.

Na Tabela 23 são expostos alguns parâmetros cinéticos e os modelos obtidos a partir da literatura para observar que as amostras de biomassas estão de acordo com alguns dados reportados por autores ao longo dos anos.

Tabela 23 - Dados da literatura dos parâmetros cinéticos da gaseificação

Material	Modelo	k_0 (min⁻¹)	E_a (kJ.mol⁻¹)	Referência
Serragem de pinus	MH	$9,03 \times 10^5$	172	Seo et al., (2010)
Caroço de azeitona	MNNR	$4,26 \times 10^6$	167	Fermoso et al., (2008)
Borra de café	MNNR	$1,99 \times 10^7$	187,8	Pacioni (2013)
Borra de café	MPA	$2,2 \times 10^7$	190,4	Pacioni (2013)
Bagaço de maçã	MPA	$0,18 \times 10^6$	153,8	Pacioni (2013)
Serragem de madeira	MPA	$8,2 \times 10^6$	180,7	Consuegra (2013)
Bagaço de laranja	MPA	$3,37 \times 10^5$	143,3	Consuegra (2013)

Fonte: Autoria própria, 2022

A partir da Tabela 23 é possível observar como algumas biomassas se enquadram nos modelos propostos (modelo homogêneo, de núcleo não reagido e de poros aleatórios) e a partir deles, é obtido os parâmetros cinéticos almejados, como a energia de ativação e o fator pré-exponencial, que são de extrema valia para os conhecimentos da reação de gaseificação.

6 CONCLUSÃO

Para todas as biomassas analisadas, constatou-se que não há diferenças a baixas temperaturas (menores que 600 °C) quando os materiais são submetidos a atmosfera inerte, o que comprova que não há reatividade do agente gaseificante (CO₂) com a fase sólida do material, e somente em temperaturas mais elevadas o CO₂ começa a reagir dando início ao processo de gaseificação.

Em atmosfera de N₂ as curvas de TG e DTG das amostras analisadas relataram que o início da degradação das biomassas é de temperaturas acima de 150 °C, e a maior perda de massa encontra-se entre as faixas de temperatura de 300 °C e 400 °C. No processo de pirólise onde há a presença de N₂, os materiais a partir de temperaturas próximas a 600 °C começaram a se decompor lentamente, pois o procedimento de pirólise e devolatilização foi quase completo abaixo dessas temperaturas. Já na atmosfera de CO₂ o comportamento termoquímico foi muito próximo a pirólise abaixo de 600 °C, já em temperaturas mais elevadas, e atmosfera com o CO₂ como agente gaseificante os materiais continuaram a reagir e ocorrer a diminuição de carbono do biocarvão.

As biomassas analisadas apresentaram valores dentro do que foi realizado por outros estudos, sendo materiais proveitosos em processos de pirólise e gaseificação, além de elevado PCS. A partir da composição das cinzas pode-se aplicar índices de B/A, BAI e FuI, os quais determinaram que há uma grande probabilidade de formação de escória e incrustação a partir do uso das biomassas de BC, BCJ e SG. Dessa forma, é necessário estudos e métodos de avaliação de técnicas viáveis economicamente e ambientalmente para redução desses compostos, como a co-gaseificação.

A cinética não isotérmica das amostras expõe que o modelo que mais se adequou a BC foi o MH, para a SG e o BCJ o MPA apresentou um melhor ajuste. Após a aplicação dos modelos isotérmicos foi possível observar que para a BC e SG o melhor modelo de ajuste foi o MNRR, já para o BCJ o modelo que mais se enquadrou a amostra foi o MPA.

Em relação ao tempo necessário para conversão entre 0,1 – 0,9 da gaseificação com CO₂, a BC mostrou ser a biomassa que ocorre suas reações em um menor tempo calculado (2,3 minutos), já a SG (50,2 minutos) e BCJ (14,8 minutos). Dessa forma, é possível constatar que as biomassas possuem boas características físico-químicas e que sua aplicabilidade para fins energéticos é possível, além de ser um aproveitamento mais adequado para os resíduos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar cineticamente como é o comportamento das reações em temperaturas inferiores a 600 °C e determinar a energia de ativação e fator pré-exponencial das biomassas de borra de café, semente da goiaba e bagaço de caju;
- Observar a reatividade do CO₂ para a gaseificação das biomassas de BC, SG e BCJ para obtenção de gráficos em função da conversão;
- Submeter as biomassas de SG e BCJ a temperaturas mais elevadas para análise do modelo não isotérmico, uma vez que, com maiores taxas de aquecimento, uma faixa de temperatura mais elevada é requerida.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-SHAFY, H.I.; MANSOUR, M.S.M. Solid waste issue: Sources, composition, disposal, recycling, and valorization. **Egyptian Journal of Petroleum**. V. 27, 1275-1290, 2018.
- ABUELNUOR, A. A. A.; WAHID, M.A.; HOSSEINI, S.E.; SAAT, A.; SAQR, K.M.; SAIT, H.H.; OSMAN, M. Characteristics of biomass in flameless combustion: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**: v. 33, p. 363-370, 2014.
- ALNOUSS, A.; PARTHASARATHY, P.; SHAHBAZ, M.; AL-ANSARI, T.; MACKEY, H.; MCKAY, G. Techno-economic and sensitivity analysis of coconut coir pith-biomass gasification using ASPEN PLUS. **Applied Energy** 261, 114350, 2020.
- 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.
- ASGHAR, U.; RAFIQ, S.; ANWAR, A.; IQBAL, T.; AHMED, A.; JAMIL, F.; KHURRAM, M.S.; AKBAR, M.M.; FAROOQ, A.; SHAH, N.S. Review on the progress in emission control technologies for the abatement of CO₂, SO_x and NO_x from fuel combustion. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 9, 106064, 2021.
- ASTM D5865-19 (2019), **Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke**. ASTM International, West Conshohocken, 2019.
- ASTM. E1755 - **Test Method for Ash in Biomass**, 2001.
- ASTM E872-82(2019), **Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.
- BALAT, M. Mechanisms of thermochemical biomass conversion processes. Part 2: reactions of gasification. **Energy Sources**, v. 30, p. 636-648, 2008.
- BARONI, E.G. **Estudo cinético da pirólise do endocarpo de tucumã (*Astrocaryum aculeatum* G. Meyer) para obtenção de biocombustíveis**. Campinas, SP, 2015.
- BASU, P. Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory. **Burlington**: Ed. Elsevier, 2010.
- BASU, P. **Biomass Gasification, Pyrolysis and Roasting**: Practical Design and Theory, Academic Press, 2018.

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

BELINI, G.B. **Termogravimetria aplicada para caracterização da biomassa**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba. 68 f. 2018.

BELMABKHOUT, Y., GUILLERM, V., EDDAOUDI, M. Low concentration CO₂ capture using physical adsorbents: are metal-organic frameworks becoming the new benchmark materials? **Chemical Engineering Journal**. 296, 386–397, 2016.

BHAT, A.; RAM BHEEMARASETTI, J. V.; RAJESWARA RAO, T. Kinetics of rice husk char gasification. **Energy Conversion and Management**, v. 42, n. 18, p. 2061-2069, 2001.

BOGNER, J.; PIPATTI, R.; HASHIMOTO, S.; DIAZ, C.; MARECKOVA, K.; DIAZ, L.; KJELDSSEN, P.; MONNI, S.; FAAIJ, A.; GAO, Q. Mitigation of global greenhouse gas emissions from waste: conclusions and strategies from the Intergovernmental panel on climate change (IPCC) Fourth Assessment Report. Working Group III (Mitigation). **Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy** 11-32, 2008.

BONECHI, C., CONSUMI, M., DONATI, A., LEONE, G., MAGNANI, A., TAMASI, G., Rossi, C. Biomass: An overview, in: Dalena, F., Basile, A., Rossi, C. (Eds.), **Bioenergy Systems for the Future: Prospects for Biofuels and Biohydrogen**. Elsevier Publishing, London, pp. 3-42, 2017.

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/112305.htm>. Acesso em: 03 set. 2020.

Brasil. 3^a ed. Brasília. Atlas de Energia Elétrica do Brasil, p. 63–74, 2008.

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

BUCZYNSKI, R.; CZERSKI, G.; ZUBEK, K.; WEBER, R.; GRZYWACZ, P. Evaluation of carbon dioxide gasification kinetics on the basis of non-isothermal measurements and CFD modelling of the thermogravimetric analyser. **Fuel**, v. 228, 50 – 61, 2018.

ÇAKAL, G. Ö.; YÜCEL, H. e GÜRÜZ, A. G. Physical and chemical properties of selected Turkish lignites and their pyrolysis and gasification rates determined by thermogravimetric analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 80 (1), 262-268, 2007.

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.

CARNEIRO, A. C. O.; CAVALCANTE, R. S.; CASTRO, R. V. O.; CASTRO, A. F. N. M.; PIMENTA, A. S.; PINTO, E. M.; ALVES, I. C. N. Estudo da decomposição térmica da madeira de oito espécies da região do Seridó, Rio Grande do Norte, **Revista Árvore**, v. 37, p 1153-1163, 2013.

CARVALHO, N.R.; BARROS, J.L.; SILVA, D.A.; NAKASHIMA, G.T.; YAMAJI, F.M. Caracterização física e química da biomassa usada como combustível sólido em uma caldeira. **Química Nova**, 44, 2021.

CESAR, A. S.; BATALHA, M. O.; ZOPELARI, A. L. M. S. Oil palm biodiesel: Brazil's main challenges. **Energy**. v. 60, p. 485-491,2013.

CHA, J.S.; PARK, S.H.; JUNG, S.C.; RYU, C.; JOEN, J.; SHIN, MC.; PARK, YK. Production and utilization of biochar: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 40, 1- 15, 2016.

CHAI, Y; WANG, M.; GAO, N.; DUAN, Y.; LI, J. Experimental study on pyrolysis/gasification of biomass and plastics for H₂ production under new dual-support catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 396. 125260, 2020.

CHAN, Y.H.; CHEAH, K.W.; HOW, B.S.; LOY, A.C.M.; SHAHBAZ, M.; SINGH, H.K.G.; YUSUF, N.R.; SHUHAILI, A.F.A.; YUSUP, S.; GHANI, W.A.W.A.K.; RAMBLI, J.; KANSHA, Y.; LAM, H.L.; HONG, B.H.; NGAN, S.L. An overview of biomass thermochemical conversion technologies in Malaysia. **Science of the Total Environment**, 680, 105 – 123, 2019.

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, H. Chemical composition and structure of natural lignocellulose, in: Chen, H. (Ed.), **Biotechnology of Lignocellulose**. Springer, Dordrecht, pp. 25-71, 2014.

CHEN, T.; WU, J.; ZHANG, Z.; ZHU, M.; SUN, L.; WU, J.; ZHANG, D. Key thermal events during pyrolysis and CO₂-gasification of selected combustible solid wastes in a thermogravimetric analyser. **Fuel**, 137, 77-84, 2014.

CHEN, S.; MENG, A.; LONG, Y.; ZHOU, H.; LI, Q.; ZHANG, Y. TGA pyrolysis and gasification of combustible municipal solid waste. **Journal of the Energy Institute**. V. 88, 332 – 343, 2015.

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.

COMISSÃO ILHA ATIVA. Cajuí: **Boas práticas de manejo para o extrativismo sustentável**: Editora Sieart, Parnaíba, Piauí. 28p, 2014.

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.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2008.

COUTO, L.C.; COUTO, L.; BARCELLOS, D.C.; WATZLAWICK, L.F. **Vias de valorização energética da biomassa**. Biomassa e Energia, Viçosa, MG, v.1, n.1, p. 71-92, 2004.

DA Bell; BRIAN, F.T; MAOHONG, F. **Coal Gasification and its Applications**, 2010.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**. 129, 695 – 716, 2018.

DUPONT, C.; NOCQUET T.; DA COSTA, J.A.; VERNE-TOURNON, C. Kinetic modelling of steam gasification of various woody biomass chars: influence of inorganic elements. **Bioresour. Technol.**, 102 (20), pp. 9743-9748, 2011.

ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V. Guava seed as an adsorbent and as a precursor of carbon for the adsorption of acid dyes. **Bioresource Technology**, vol. 100, p. 2111–2117, 2009.

Empresa de Pesquisa Energética (Brasil). **Balanco Energético Nacional 2021: Ano base 2020**/Empresa de Pesquisa Energética - Rio de Janeiro: EPE, 2021. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-601/topico-596/BEN2021.pdf>>. Acesso em: 18 abr. 2022.

EOM, I. et al. Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 687-694, 2012.

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.

FAOSTAT - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Production**. Disponível em: <<https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL>>. Acesso em: 04 agos. 2022.

FARINHAQUE, R. **Influência da umidade no poder calorífico da madeira de bracatinga (Mimosa scabrella, Benth), e aspectos gerais de combustão**. Curitiba: FUPEF, 13 p. (Série técnica, 6), 1981.

FERMOSO, J.; ARIAS, B.; PEVIDA, C.; PLAZA, M. G.; RUBIERA, F.; PIS, J. J. Kinetic model comparison for steam gasification of 125 different nature fuel chars. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 91, n. 3, p. 779-786, 2008.

FERMOSO, J.; STEVANOV, C.; MOGHTADERI, B.; ARIAS, B.; PEVIDA, C.; PLAZA, M. G.; RUBIERA, F.; PIS, J. J. High-pressure gasification reactivity of biomass chars produced at different temperatures. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 85, n. 1-2, p. 287-293, 2009.

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.

FIGUEIREDO, R.A. **Caracterização dos Produtos da Pirólise da Casca de Castanha de Caju: Influência da Taxa de Aquecimento e da Temperatura**. 2011. 126f. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, 2011.

FIUZA JUNIOR, R.A. **Valorização de caroços de frutas regionais e captura de CO₂**. 2016. 131f. Tese (doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Programa de Pós-Graduação em Química, Salvador, 2016.

FOELKEL, C. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**, Esalq – Escola Superior de Agricultura “Luis de Queiroz, USP, Piracicaba, 2016.

FRANÇA, L. S.; RIBEIRO, G.M.; FILHO, R.D.O.; ROBERTO, L.; HOFFMANN, I. C. S.; ABRAMIDES, C.A. Carbon footprint of Brazilian highway network. In: Muthu, S. (Org.). **Carbon Footprints**. Singapore: Springer, p. 79-100, 2019.

GAÑÁN, J.; GONZÁLEZ, J. F.; GONZÁLEZ-GARCÍA, C. M.; RAMIRO, A.; SABIO, E.; ROMÁN, S. Carbon dioxide-activated carbons from almond tree pruning: preparation and characterization. **Applied Surface Science**. v. 252, n. 17, p. 5993-5998, 2006.

GARCIA-MARAVAR, A.; MATA-SANCHEZ, J.; CARPIO, M.; PEREZ-JIMENEZ, J. A. Critical Review of Predictive Coefficients for Biomass Ash Deposition Tendency. **Journal of the Energy Institute**, v. 90, n. 2, p. 214-228, 2017.

GARCÍA, R.; PIZZARO, C.; LAVIN, A.G.; BUENO, J.L. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 249–258, 2012.

GARCIA, R.; PIZARRO, C.; LAVIN, A.G.; BUENO, J.L. Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data. **Fuel**, 117, 1139 – 1147, 2014.

GAZI, S. Valorization of wood biomass-lignin *via* selective bond scission: A minireview. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 257, 2019.

GHUGARE, S. B.; TIWARY, S.; TAMBE, S. S. Computational intelligence based models for prediction of elemental composition of solid biomass fuels from proximate analysis. **International Journal of System Assurance Engineering and Management**, p. 1-14, 2014.

GRZYWACZ, P.; CZERSKI, G.; GÁNCZARCZYK, W. Effect of Pyrolysis Atmosphere on the Gasification of Waste Tire Char. **Energies**, 15, 34, 2022.

GUO, L.; ZHAI, M.; WANG, Z.; ZHANG, Y.; DONG, P. Comprehensive Coal Quality Index for Evaluation of Coal Agglomeration Characteristics. **Fuel**, v. 231, p. 379–386, 2018.

GUPTA, A.; THENGANE, S.K.; MAHAJANI, S. Kinetics of pyrolysis and gasification of cotton stalk in the central parts of India. **Fuel**, 263, 2020.

HERMANN, K. A. C.; MAGNAGO, R. F.; BIANCHET, R. T.; MOECKE, E. H. S.; CUBAS, A. L. V. **Avaliação do uso da borra de café para utilização em produtos cosméticos**. Revista Virtual de Química, Volume 11, Número 6, p. 1810-1822, 2019.

HUANG, Y.F.; CHIUEH, P.Te.; SHIH, C.H.; LO, S.L.; SUN, L.; ZHONG, Y.; QIU, C. Microwave pyrolysis of rice straw to produce biochar as an adsorbent for CO₂ capture. **Energy** 84, 75–82, 2015.

IEA – International Energy Agency. Disponível em: iea.org. Acesso em 09 de abr. 2022.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção Agrícola Municipal**. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pam/tabelas>. Acesso em: 10 jun. 2022.

IRFAN, M. F.; USMAN, M. R. e KUSAKABE, K. Coal gasification in CO₂ atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review. **Energy**, 36 (1), 12-40, 2011.

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.

JESS, A.; ANDRESEN, A.-K. Influence of mass transfer on thermogravimetric analysis of combustion and gasification reactivity of coke. **Fuel**, 89 (7), 1541-1548, 2010.

JÚNIOR, J.C.F. **Análise otimizada de alternativas de biorrefinarias sucroalcooleiras brasileiras**. 2017, 189f. Dissertação de mestrado em Engenharia de Energia, Universidade Federal de Itajubá, 2017.

KALTSCHMITT, M.; SCHOLWIN, F. Purpose of the guide. In: FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE e. V (FNR). **Guide to Biogas: from production to use** Gulzow: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e V./Federal Ministry of Food, agriculture and Consumer Protection, 2012. Cap.1. p.17-20.

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**, 57, 1126–1140, 2016.

KARGBO, H.; HARRIS, J.S.; PHAN, A.N. “Drop-in” fuel production from biomass: Critical review on techno-economic feasibility and sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.135, 110168, 2021.

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

KHAN, A.A.; MONDAL, M.; HALDER, G.N.; SAHA, A.K. Bioconversion of chemically captured carbon dioxide into microalgal lipids, a potential source of biodiesel: An integrated technique. **Fuel**. v.311, 122549, 2022.

KIRTANIA, K.; AXELSSON, J.; MATSAKAS, L.; CHRISTAKOPOULOS, P.; UMEKI, K.; FURUSJO, E. Kinetic study of catalytic gasification of wood char impregnated with different alkali salts. **Energy**, v. 118, p. 1055-1065, 2017.

KOYTSOUMPA, E.I.; BERGINS, C.; KAKARAS, E. The CO₂ economy: Review of CO₂ capture and reuse technologies. **The Journal of Supercritical Fluids**, 132, 3–16, 2018.

LAN, G. CHEN, X. ZHU, X. WANG, X. WANG, B. XU, Research on the characteristics of biomass gasification in a fluidized bed, **J. Energy Inst.** v. 92, 2018.

LEE, H.V.; HAMID, S.B.A.; ZAIN, S.K. Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process, **Sci. World J.** 2014.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1999, 668.

LIRA, J. O. B.; SILVA, K. C. G.; ANDERSEN, S. L. F. **Estudo das características de combustão de resíduos sólidos da região nordeste utilizando análise termogravimétrica**. Florianópolis - SC, 2014.

MANTOVANI, J. R.; CORRÊA, M. C. M.; CRUZ, M. C. P.; FERREIRA, M. E.; NATALE, W. **Uso fertilizante de resíduo da indústria processadora de goiabas. Revista Brasileira de Fruticultura**, vol. 26, p. 339-342, 2004.

MARTÍNEZ, R.; TORRES, P.; MENESES, M.A.; FIGUEROA, J.G.; PERÉZ-ÁLVAREZ, J.A.; VIUDA-MARTOS, M. Chemical, technological and in vitro antioxidant properties of mango, guava, pineapple and passion fruit dietary fibre concentrate. **Food Chemistry**. 2012, 135, 1520–1526.

MATSUMOTO, K.; TAKENO, K.; ICHINOSE, T.; OGI, T.; NAKANISHI, M. Gasification reaction kinetics on biomass char obtained as a by-product of gasification in an entrained-flow gasifier with steam and oxygen at 900-1000 °C. **Fuel**, 88, 519-527, 2009.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource technology**, v. 83, n. 1, p. 47-54, 2002a.

MENEZES, M. J. S. **Poder calorífico e análise imediata da maravalha de Pinus (*Pinus sp.*) e Araucária (*Araucaria angustifolia*) de reflorestamento como resíduos de madeira**. 2013. 65f. Tese (Mestrado) - Cascavel, PR: UNIOESTE, 2013.

MENG, X., CRESTINI, C., BEN, H., HAO, N., PU, Y., RAGAUSKAS, A.J., ARGYROPOULOS, D.S., 2019. Determination of hydroxyl groups in biorefinery resources via quantitative ³¹P NMR spectroscopy. **Nature Protocols**. 14 (9), 2627–2647, 2019.

MITSUOKA, K.; HAYASHI, S.; AMANO, H.; KAYAHARA, K.; SASAOAKA. Uddin Gasification of woody biomass char with CO₂: the catalytic effects of K and Ca species on char gasification reactivity. **Fuel Process. Technol.**, 92 (1), pp. 26-31, 2011.

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.

MOILANEN, A.; SAVIHARJU, K. Gasification reactivities of biomass fuels in pressurized conditions and product gas mixtures. **Developments in Thermochemical Biomass Conversion**, p.828-837, 1997.

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

NAQVI, S, R.; JAMSHAD, S.; NAQVI, M.; FAROOQ, W.; NIAZI, M. B. K.; AMAN, Z.; ZUBAIR, M.; ALI, M.; SHAHBAZ, M.; INAYAT, A.; AFZAL, W. Potential of biomass for bioenergy in Pakistan based on present case and future perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Review**, 81, 1247-1258, 2018.

NETO, E. P. L.; ALMEIDA, E. L. F.; BOMTEMPO, J. V. **Reestruturando as Cadeias da Química e da Energia: A via Metanol**. Revista Brasileira de Energia 2008, 14, 127.

NASCIMENTO, J. S. **Caracterização e melhoramento de bio-óleo proveniente de semente de goiaba-Psidium guajava L.** Tese (doutorado em Biotecnologia) – Rede Nordeste de Biotecnologia – RENORBIO, Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, 125 f., 2016.

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

NEVES, T. A. **Qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de Eucalyptus cultivados no sul de Minas Gerais.** Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira Lavras: UFLA, 94p, 2012.

NOGUEIRA, M.F.M.; **Biomassa energética: Caracterização de Biomassa.** Grupo de Energia, Biomassa e Meio Ambiente. Universidade Federal do Pará. I Escola de combustão. Florianópolis – SC, 2007.

NOVAES, T. E. R.; NOVAES, A. S. R. Analysis of the medicinal potential of cashew tree (*Anacardium occidentale* Linn): a brief review. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 1, 2021.

NOWICKI, L.; ANTECKA, A.; BEDYK, T.; STOLAREK, P.; LEDAKOWICZ, S. The Kinetics of gasification of char derived from sewage sludge. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** v, 104, 693-700, 2011.

NUNES, L.J.R.; MATIAS, J.C.O.; LOUREIRO, L.M.E.F.; SÁ, L.C.R.; SILVA, H.F.C.; RODRIGUES, A.M.; CAUSER, T.P.; DEVALLANCE, D.B.; CIOLKOSZ, D.E. Evaluation of the Potential of Agricultural Waste Recovery: Energy Densification as a Factor for Residual Biomass Logistics Optimization. **Applied Sciences**, 2021.

OBERNBERGER, I.; THEK, G. Physical Characterisation and Chemical Composition of Densified Biomass Fuels with Regard to their Combustion Behaviour. **Biomass and bioenergy**, v. 27, n. 6, p. 653-669, 2004.

ORTIZ-RODRIGUEZ, O.; GALLARDO, R.A.V.; MERINO, C.A.N.; CACERES, R.G.G.; GALVÍS, M.T.C. Carbon footprint of the Colombian cocoa production. **Journal of the Brazilian Association of Agricultural Engineering**. 2016.

PACIONI, T, R. **Gaseificação de biochars de bagaço de maçã e de borra de café com CO₂: Estudo cinético.** 2013, 134 p. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2013.

PAGE, B.; TURAN, G.; ZAPANTIS, A.; BECK, L.; CONSOLI, C.; HAVERCROFT, I.; REJI, N. **Global status of CCS 2019**. Global CCS Institute, 2019.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. **Fuel**, v. 86, p. 1710–1719, 2007.

PEZOTI, O.; CAZETTA, A. L.; BEDIN, K. C.; SOUZA, L. S.; MARTINS, A. C.; SILVA, T. L.; SANTOS JÚNIOR, O. O.; VISENTAINER, J. V.; ALMEIDA, V. C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, vol. 15, p. 778–788, 2016.

PIMENTEL, A.S.; ARBILLA, G. **Cinética não-isotérmica na análise térmica de sólidos**. Universidade Federal do Rio de Janeiro – RJ, 1997.

POCHA, C.K.R.; CHIA, S.R.; CHIA, W.Y.; KOYANDE, A.K.; NOMANBHAY, S.; CHEW, K.W. Utilization of agricultural lignocellulosic wastes for biofuels and green diesel production. **Chemosphere**, v. 290, 133246, 2022.

PUIG-ARNAVAT, M.; BRUNO, J. C.; CORONAS, A. Review and analysis of biomass gasification models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 9, p. 2841–2851, 2010.

RATNADHARIYA, J.; CHANNIWALA, S. Three zone equilibrium and kinetic free modeling of biomass gasifier—a novel approach. **Renewable energy**, v. 34, n. 4, p. 1050–1058, 2009.

REINA, L.J.C.; ARANGUREN, D. D.; ROJAS, L.F.F.; VIVEROS, L.F.T.; SEQUEDA, D.D.; CARAZZONE, C.; SIERRA, R. Chemical composition and bioactive compounds of cashew (*Anacardium occidentale*) apple juice and bagasse from Colombian varieties. **Heliyon**, v.8, n. 5, 2022.

REZZADORI, K.; BENEDETTI, S.; AMANTE, E.R. Review Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products. **Food and Bioproducts Processing**, vol. 90, p. 606–614, 2012.

RIDENTI, M.A.; AMORIM, J.; DAL PINO, A. **Termodinâmica das reações químicas aplicada à combustão e à física de plasmas**. Rev. Bras. Ensino Fís. vol.40 n°3. São Paulo, 2018.

RODRIGUES, R.C.L.B.; RODRIGUES, B.G.; CANETTIERI, E.V.; MARTINEZ, E.A.; PALLADINO, F.; WISNIEWSKI, A.; RODRIGUES, D. Comprehensive approach of

methods for microstructural analysis and analytical tools in lignocellulosic biomass assessment – A review. **Bioresource Technology**, v. 348, 126627, 2022.

SALDARRIAGA, J. F.; AGUADO, R.; PABLOS, A.; AMUTIO, M.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA). **Fuel**, v. 140, p. 744-751, 2015.

SANTOS, F.A.; QUEIRÓZ, J.H.de.; COLODETTE, J.L.; FERNANDES, S.A.; GUIMARÃES, V.M.; REZENDE, S.T. **Potencial da Palha de Cana de Açúcar para Produção de Etanol**. Revista Química Nova, Vol. 35, No. 5, 1004-1010, 2012.

SCHNEIDER, D.; ESCALA, M.; SUPAWITTAYAYOTHIN, K.; TIPPAYAWONG, N. Characterization of biochar from hydrothermal carbonization of bamboo. **International Journal of Energy Environment**, 2, 647–652, 2011.

SEO, D. K.; LEE, S. K.; KANG, M. W.; HWANG, J.; YU, T.-U. Gasification reactivity of biomass chars with CO₂. **Biomass and Bioenergy**. v. 34, n. 12, p. 1946-1953, 2010.

SEYE, O. **Análise de ciclo de vida aplicada ao processo produtivo de cerâmica estrutural tendo como insumo energético capim elefante (Pennisetum purpureum Schaum)**. 2003. 167 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

SHAHABUDDIN, M.; ALAM, MD. T.A.; BHAVYA, B.K.; BHASKAR, T.; PERKINS, G. A review on the production of renewable aviation fuels from the gasification of biomass and residual wastes. **Bioresource Technology**. 312, 123596, 2020.

SHAHBAZ, M.; YUSUP, S.; INAYAT, A.; AMMAR, M.; PATRICK, D.O.; PRATAMA, A.; NAQVI, S.R. Syngas production from steam gasification of palm kernel shell with subsequent CO₂ capture using CaO Sorbent: An aspen plus modeling. **Energy Fuels**. 31 (11), 12350–12357, 2017.

SHEN, J. et al. The prediction of elemental composition of biomass based on proximate analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 983–987, 2010.

SHIE, J.L.; LIN, J.P.; CHANG, C.Y.; LEE, D. J.; WU, C.H. Pyrolysis of oil sludge with additives of sodium and potassium compounds. **Resources, Conservation and Recycling**, 39. 51-64, 2003.

SIKARWAR, V.S.; ZHAO, M.; CLOUGH, P.; YAO, J.; ZHANG, X.; MEMON, M.Z.; SHAN, N.; ANTHONY, E.J.; FENNELLS, P.S. An overview of advances in biomass gasification. **Energy Environ. Sci.** 9, 2939 – 2977, 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, J.S.; MENDES, J.S.; CORREIA, J.A.C.; ROCHA, M.V.P.; MICOLI, L. Cashew apple bagasse as new feedstock for the hydrogen production using dark fermentation process. **Journal of Biotechnonology**, v.286, 71-78, 2018.

SILVEIRA, I.S. **Pirólise de pequi (caryocar brasiliense) – avaliação do rendimento e da caracterização físico-química da fração orgânica**. Universidade Federal do Tocantins-campus universitário de Palmas. Pós-graduação em Agroenergia, 2012.

TANG, B.; XU, H.; XU, Z.; XU, C.; XU, Z.; LEI, P.; QIU, Y.; LIANG, J.; FENG, X. Conversion of agroindustrial residues for high poly(γ -glutamic acid) production by *Bacillus subtilis* NX-2 via solid-state fermentation. **Bioresource Technology**, vol. 181, p. 351-354, 2015.

TKEMALADZE, G.S.; MAKHASHVILI, K.A. Climate changes and photosynthesis. **Annals of Agrarian Science**. 14(2), 119-126, 2016.

TRIPATHI, N.; HILLS, C.D.; SINGH, R.S.; ATKINSON, C.J. Biomass waste utilisation in low-carbon products: harnessing a major potential resource. **Climate and atmospheric Science**, 35, 2019.

TURNES, S. R. **Introdução à Combustão: conceitos e aplicações**. AMGH Editora, 3 ed. 2013.

TURSI, A. A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion. **Biofuel: Research Journal** 22, 962- 979, 2019.

UCSD, UC San Diego. Scripps Institution of Oceanography. **The Keeling Curve** – (2022). Disponível em: <<https://keelingcurve.ucsd.edu/>>. Acesso em 08 de ago 2022.

VALE, A.T; MENDES, R.M.; AMORIM, M.R.S.; DANTAS, V.F.S. **Potencial Energético da Biomassa e Carvão Vegetal do Epicarpo e da Torta de Pinhão Manso (*Jatropha curcas*)**. Cerne, Lavras, v. 17, n. 2, p. 267-273, abr./jun. 2011.

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.

XU, R.S.; ZHANG, J.; WANG, G.; ZUO, H.; ZHANG, P.; SHAO, J. Gasification behaviors and kinetic study on biomass char in CO₂ condition. **Chemical Engineering Research and Design**, v.107, 34-42, 2016.

WANG, G. et al. Experimental and modeling studies on CO₂ gasification of biomass chars. **Energy**, v. 114, p. 143–154, 2016.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuel and chemical feed stocks. **Energy Convers Manag**, 45. 651-671, 2004.

YE, D. P.; AGNEW, J. B.; ZHANG, D. K. Gasification of a south australian low-rank coal with carbon dioxide and steam: kinetics and reactivity studies. **Fuel**. v. 77, n. 11, p. 1209-1219, 1998.

YU, D.; XU, M.; SUI, J.; LIU, X.; YU, Y.; CAO, Q. Effect of coal particle size on the proximate composition and combustion properties. **Thermochemica Acta**, v. 439, p. 103-109, 2005.

YUE, C.; MEIHONG, W.; NINGBO, G.; YIHANG, D.; JIAQI, L. Experimental study on pyrolysis/gasification of biomass and plastics for H₂ production under new dual-support catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 396, p. 125- 260, 2020.

ZHANG, Y.; GENG, P.; ZHENG, Y. Exploration and practice to improve the kinetic analysis of char-CO₂ gasification via thermogravimetric analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, 298-304, 2019.

ZHAO, Y.; SUN, S.; TIAN, H.; QIAN, J.; SU, F.; LING, F. Characteristics of rice husk gasification in an entrained flow reactor. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 6040- 6044, 2009.