

VICENTE FRANCO NASCIMENTO

CARACTERIZAÇÃO DE BIOMASSAS AMAZÔNICAS – OURIÇO DE CASTANHA-DO-BRASIL, OURIÇO DE SAPUCAIA E CAROÇO DO FRUTO DO TUCUMÃ – VISANDO SUA UTILIZAÇÃO EM PROCESSOS DE TERMOCONVERSÃO

CAMPINAS 2012



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

VICENTE FRANCO NASCIMENTO

CARACTERIZAÇÃO DE BIOMASSAS AMAZÔNICAS – OURIÇO DE CASTANHA-DO-BRASIL, OURIÇO DE SAPUCAIA E CAROÇO DO FRUTO DO TUCUMÃ – VISANDO SUA UTILIZAÇÃO EM PROCESSOS DE TERMOCONVERSÃO

Orientadora: Profa. Dra. Katia Tannous

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na área de concentração de Engenharia de Processos.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO VICENTE FRANCO NASCIMENTO E ORIENTADO PELA PROFA. DRA. KATIA TANNOUS

Katio annons

Katia Tannous

CAMPINAS 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

	Nascimento, Vicente Franco
N17c	Caracterização de biomassas amazônicas – ouriço de
	castanha-do-brasil, ouriço de sapucaia e caroço do fruto
	do tucumã - visando sua utilização em processos de
	termoconversão/Vicente Franco Nascimento
	Campinas, SP: [s.n.], 2012.
	Orientador: Katia Tannous.
	Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
	Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
	1. Fontes renováveis. 2. Biomassa vegetal.
	3. Propriedades físicas. 4. Propriedades químicas.
	5. Propriedades térmicas. I. Tannous, Katia, 1962 II.
	Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
	Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Characterization of amazonian biomasses – woody shell of Brazil nut, woody shell of sapucaia nut and tucumã endocarp – aiming its use in thermoconversion processes
Palavras-chave em Inglês: Renewable source, Vegetable biomass, Physical properties, Chemical properties, Thermal properties
Área de concentração: Engenharia de Processos
Titulação: Mestre em Engenharia Química
Banca examinadora: Antônio Carlos Luz Lisboa, Edgardo Olivares Gómez
Data da defesa: 17-08-2012
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química Dissertação de Mestrado defendida por Vicente Franco Nascimento e aprovada em 17 de agosto de 2012 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof^a. Dr^a. Katia Tannous (Orientadora) Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Prof. Dr. Antônio Carlos Luz Lisboa (Titular) Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Prof. Dr. Edgardo Olivares Gómez (Titular) Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE)

"A imaginação é mais importante que a ciência, porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro".

Albert Einstein

Dedico este trabalho a minha mãe Judite Franco Nascimento pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida. A Deus pelo dom da vida, sabedoria e presença constante na minha vida.

À minha mãe Judite e minha irmã Thaís pelo apoio incondicional, conselhos, incentivo e paciência em todos os momentos.

À Prof. Dra. Katia Tannous pela dedicação e orientação recebida.

Ao prof. Dr. Caio Glauco Sánchez (FEM/UNICAMP) e prof. Dr. Antônio Carlos Luz Lisboa (FEQ/UNICAMP) que cederam seus laboratórios.

À prof. Dra. Sandra Maria Guerreiro (IB/UNICAMP) pela ajuda na obtenção e identificação das micrografias das biomassas.

Ao prof. Dr. Antônio Carlos Luz Lisboa e prof. Dr. Edgardo Olivares Gómez (CTBE) pelas sugestões e contribuições valorosas.

Aos colegas de laboratório Joana, Wilson, Francisco e Aline pelo incentivo, descontração e principalmente pela ajuda nos momentos difíceis.

Aos colegas da segunda turma MINTER/DINTER Ivanei, Bruno, Alex, Enio, Érika, Vinícius e Jaílson pelo apoio e amizade.

Ao Sr. Levi Esmael Madeira sempre disposto a ajudar.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) pela concessão de bolsa de estudo.

Muitíssimo obrigado!

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial de biomassas amazônicas (ouriço de castanha-do-brasil, ouriço da sapucaia e caroço do fruto do tucumã) visando sua utilização como insumo energético em processos de termoconversão. As caracterizações das propriedades estabelecidas foram: física (diâmetro médio, esfericidade, massa específica real e aparente, e morfologia), química (analises química, elementar e imediata), térmica (Poder Calorífico Superior, Poder Calorífico Inferior e termogravimetria) e um estudo cinético (energia de ativação e fator pré-exponencial) a partir da análise termogravimétrica. As biomassas foram moídas em um moinho de martelo e separadas por peneiramento, onde o intervalo granulométrico escolhido foi de 497-2019 µm. As partículas foram definidas como irregulares e suas esfericidades foram calculadas mediante as equações de Massarani e Peçanha (1986) e Riley (1941), obtendo as faixas de 0,3-0,8 e 0,6-0,9, respectivamente. As massas específicas, real e aparente, foram determinadas através de picnômetro a gás de Hélio e porosímetro de mercúrio, tendo como resultado valores entre 1424-1479 kg/m³ e entre 678-1115 kg/m³, respectivamente. Na análise morfológica foram encontradas duas estruturas celulares principais relacionadas à rigidez das biomassas, sendo estas: fibras e esclereídes. A análise da composição química apresentou teores de hemicelulose entre 2-3%, de celulose entre 31-58%, e de lignina 36-38%. A composição elementar foi determinada mediante analisador elementar CHN-S, onde se constatou a predominância dos teores de carbono e oxigênio (máx. 48%-47%, respectivamente). A composição imediata foi determinada mediante normas técnicas, obtendo-se: teor de umidade entre 7%-8% (ASTM E871-82), materiais voláteis 79%-86% (ASTM E872-82), cinzas 0,4%-2,0% (ASTM E1755-01) e carbono fixo 13-20% (por diferença). O Poder Calorífico Superior foi determinado pela norma ASTM D240-09 (Sanchez, 2010) e situou-se entre 19-20 MJ/kg. O Poder Calorífico Inferior foi determinado pela equação de Mendeleev resultando em 16 MJ/kg-17 MJ/kg. A partir da análise termogravimétrica das biomassas foram identificadas três regiões de perda de massa: 25-150°C, atribuída à eliminação de água; 200-420°C e 430-900°C, atribuídas à degradação térmica das biomassas. Os principais componentes associados foram hemicelulose e celulose, e lignina, respectivamente. Na análise cinética da reação, a energia de ativação e fator pré-exponencial foram determinados através de dois métodos dinâmicos (Kissinger e Ozawa). A variação destes parâmetros foi mais significativa para o caroço do fruto do tucumã em relação os diâmetros médios, bem como entre as conversões das reações de degradação.

Palavras-chave: Fonte renovável, biomassa vegetal, propriedades físicas, propriedades químicas e propriedades térmicas.

ABSTRACT

This study aims to evaluate the potential of Amazonian biomass (woody shell of the Brazil nut, woody shell of the sapucaia and tucumã endocarp) for their use as energy input into thermoconversion processes. The characterizations of the properties were established: physical (mean particle diameter, sphericity, real and apparent density, and morphology), chemical (chemical, ultimate and proximate analysis), thermal (Higher Heating Value, Lower Heating Value, thermogravimetry) and a kinetic study (activation energy, pre-exponential factor) from the thermogravimetric analysis. The biomasses were ground in a hammer mill and separated by sieving, where the particle sizes range 497-2019 microns was chosen. The particles were defined as irregular and its sphericities were calculated by Massarani and Peçanha (1986) and Riley (1941) equations obtaining ranges from 0.3 to 0.8 and 0.6 to 0.9 respectively. The densities (apparent and true) were determined by gas Helium pycnometer and mercury porosimeter resulting 1424-1479 kg/m³ and between 678-1115 kg/m³, respectively. In the morphological analysis, two major cellular structures related to the rigidity of biomass were found: fibers and sclereids. The chemical composition analysis showed that: 2-3% of hemicelluloses content, 31-58% of cellulose content and 36-38% of lignin content. The ultimate analysis was determined by CHN-S elemental analyzer, which it is noticed the predominance of carbon and oxygen (máx.48%-47%, respectively). The proximate analysis was determined by testing standards according: 7%-8% of moisture content (ASTM E871-82), 79%-86% of volatile materials (ASTM E872-82), 0.4%-2.0% of ash (ASTM E1755-01) and 13-20% of fixed carbon (by difference). The Higher Heating Value was determined by ASTM D240-09 (Sanchez, 2010) and obtaining between 19 MJ/kg -20 MJ/kg. The Lower Heating Value was determined by the Mendeleev formula resulting in 16 MJ/kg-17 MJ/kg. From the thermogravimetric analysis of biomass three regions of mass loss were identified: 25°C-150°C attributed to the elimination of water; 200°C-420°C and 430°C-900°C attributed to thermal degradation of biomass corresponded to hemicelluloses and cellulose, and lignin, respectively. In analyzing the reaction kinetics, the activation energy and pre-exponential factor were determined through two dynamic methods (Kissinger and Ozawa). The variation of these parameters was more significant for the tucumã endocarp relating to mean particle diameters as well as conversion of thermal degradation reactions.

Keywords: Renewable source, vegetable biomass, physical properties, chemical properties and thermal properties.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS xiv
ÍNDICE DE TABELAS
NOMENCLATURA
Capítulo 1 INTRODUÇÃO1
1.1 OBJETIVOS
Capítulo 2 REVISÃO DA LITERATURA
2.1 MATRIZ ENERGÉTICA MUNDIAL
2.2 MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA
2.3 BIOMASSA
2.3.1 Fontes de biomassa5
2.3.2 Conversão energética
2.3.2.1 Combustão direta7
2.3.2.2 Gaseificação
2.3.2.3 Pirólise
2.4 CARACTERIZAÇÃO DE BIOMASSAS VEGETAIS
2.4.1 Caracterização das propriedades químicas e térmicas11
2.4.1.1 Composição química11
2.4.1.2 Composição elementar
2.4.1.3 Composição imediata14
2.4.1.4 Poder Calorífico Superior e Inferior16
2.4.2 Análise térmica17
2.4.2.1. Considerações teóricas e experimentais17
Termogravimetria (TGA)18

Derivada da termogravimetria (DTG)19
2.4.2.2. Estudo de casos encontrados na literatura
2.5 MÉTODOS CINÉTICOS
2.5.1 Considerações teóricas e modelos cinéticos
2.5.1.1 Método de Kissinger27
2.5.1.2 Método de Ozawa
2.5.1.3 Estudos experimentais cinéticos de biomassas a partir da análise termogravimétrica
Capítulo 3 MATERIAIS E MÉTODOS
3.1 BIOMASSAS VEGETAIS SELECIONADAS
3.2 PROCESSO DE MOAGEM DAS BIOMASSAS
3.3 AMOSTRAGEM
3.4 PARÂMETROS ESTATÍSTICOS
3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS
3.5.1 Distribuição granulométrica e diâmetro médio de Sauter
3.5.2 Esfericidade
3.5.3 Massa Específica42
3.5.3.1 Massa especifica real42
3.5.3.2 Massa específica aparente43
3.5.4 Porosidade das partículas44
3.5.5 Morfologia
3.5.5.1 Microscopia de luz44
3.5.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)
3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS
3.6.1 Composição química45

3.6.1.1 Determinação dos teores de polissacarídeos	46
Curva de calibração para obtenção da massa de polissacarídeos	49
3.6.1.2 Determinação do teor de lignina total	50
3.6.2 Composição elementar	51
3.6.3 Composição imediata	52
3.6.3.1 Determinação do teor de umidade	52
3.6.3.2 Determinação do teor de materiais voláteis	53
3.6.3.3 Determinação do teor de cinzas	54
3.6.3.4 Determinação do teor de carbono fixo	54
3.7 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS	55
3.7.1 Poder Calorífico Superior (PCS) e Poder Calorífico Inferior (PCI)	55
3.7.2 Análise termogravimétrica	57
3.8 ANÁLISE CINÉTICA	57
3.8.1 Método de Kissinger	57
3.8.2 Método de Ozawa	59
Capítulo 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS	62
4.1.1 Distribuição granulométrica e diâmetro médio de Sauter	62
4.1.2 Esfericidade	64
4.1.3 Massa específica aparente e real	65
4.1.4 Porosidade das partículas	66
4.1.5 Morfologia	67
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS	72
4.2.1 Composição química	72
4.2.2 Composição elementar	73

4.2.3 Composição imediata74
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS
4.3.1 Poder Calorífico Superior (PCS) e Poder Calorífico Inferior (PCI)75
4.3.2 Análise termogravimétrica76
4.3.2.1 Determinação da massa das amostras77
4.3.2.2 Influência da natureza da biomassa77
4.3.2.3 Influência da taxa de aquecimento80
4.3.2.4 Influência do diâmetro das partículas
4.4 ANÁLISE CINÉTICA
4.4.1 Método de Kissinger85
4.4.2 Método de Ozawa90
Capítulo 5 CONCLUSÕES
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS
APÊNDICE A – Propriedades físicas
APÊNDICE B – Propriedades químicas e térmicas
APÊNDICE C - Análise termogravimétrica
APÊNDICE D - Análise cinética

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Matriz energética mundial em 2009 3
Figura 2.2 Matriz energética mundial em 2010 4
Figura 2.3 Processos de conversão da biomassa7
Figura 2.4 Processo de combustão da biomassa em várias etapas
Figura 2.5 Estrutura da biomassa vegetal 12
Figura 2.6 Classificação dos combustíveis fósseis e orgânicos em função das razões H/C e O/C
Figura 2.7 Esquema dos termogramas obtidos pelos diferentes métodos termogravimétricos (a)
isotérmico, (b) semi-isotérmico, (c) dinâmico 18
Figura 2.8 Comparação entre as curvas de (a) TGA e (b) DTG 19
Figura 2.9 Degradação da celulose, hemicelulose e lignina
Figura 2.10 Curva TGA/DTG para a degradação do Bambu 22
Figura 2.11 Curvas TGA/DTG em função da temperatura para algumas biomassas vegetais 23
Figura 3.1 Imagens das biomassas selecionadas
Figura 3.2 Local de coleta das biomassas
Figura 3.3 Equipamento utilizado na moagem
Figura 3.4 Distribuição granulométrica das biomassas após o processo de moagem
Figura 3.5 Equipamentos utilizados na amostragem
Figura 3.6 Amostras das biomassas após o processo de moagem e peneiramento 40
Figura 3.7 Interface do software APOGEO com partículas do caroço do fruto do tucumã
$(\bar{d}_p = 499,4 \mu\mathrm{m})41$
Figura 3.8 Diâmetro da circunferência inscrita (dci) e circunscrita (dcc) de uma partícula do
caroço do fruto do tucumã (\bar{d}_p = 499,4 µm) obtida por microscopia eletrônica de varredura 41
Figura 3.9 Micrótomo deslizante utilizado para cortar as biomassas
Figura 3.10 Diagrama simplificado da extração dos polissacarídeos (pectina, hemicelulose total e
celulose)
Figura 3.11 Curva de calibração da massa de glicose em função da absorbância 50
Figura 3.12 Balança termogravimetria TGA-50 57

Figura 3.13 Curva termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) em função da temperatura -
temperatura do pico (T _p) para o ouriço de sapucaia ($\bar{d}_p = 497,3 \mu\text{m}; \beta = 10^{\circ}\text{C/min}$)
Figura 3.14 Método de Kissinger para a determinação de Ea e A - ouriço de sapucaia
$(\bar{d}_p = 497,3 \mu\mathrm{m})$
Figura 3.15 Curva termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) em função da temperatura -
faixa de temperatura correspondente ao principal evento de desvolatilização do ouriço de
sapucaia ($\bar{d}_p = 497,3 \mu\text{m}; \beta=10^{\circ}\text{C/min}$)
Figura 3.16 Exemplo de aplicação do método de Ozawa61
Figura 4.1 Distribuição granulométrica e diâmetro médio de Sauter das partículas com menor
diâmetro das biomassas
Figura 4.2 Distribuição granulométrica e diâmetro médio de Sauter das partículas com diâmetro
intermediário das biomassas
Figura 4.3 Distribuição granulométrica e diâmetro médio de Sauter das partículas com maior
diâmetro das biomassas
Figura 4.4 Esfericidades das partículas em função dos diâmetros médios
Figura 4.5 Massa específica real em função do diâmetro médio das partículas
Figura 4.6 Porosidade das partículas das biomassas
Figura 4.7 MEV das amostras das biomassas com menor diâmetro de partícula
Figura 4.8 Micrografias do ouriço de castanha-do-brasil
Figura 4.9 Micrografias do ouriço de sapucaia
Figura 4.10 Micrografias do caroço do fruto do tucumã
Figura 4.11 Composição química das biomassas
Figura 4.12 Composição elementar das partículas das biomassas com diâmetro de aprox. 500 μ m
(base seca)
Figura 4.13 Composição imediata das partículas das biomassas com diâmetro de aprox. 500 μ m
(base seca)
Figura 4.14 Poder Calorífico Superior (PCS) e Inferior (PCI) das biomassas (base seca)
Figura 4.15 Curvas TGA/DTG do caroço do fruto do tucumã para diferentes massas
$(\bar{d}_p = 499,4 \ \mu m)$
Figura 4.16 Influência da natureza das biomassas nas curvas termogravimétricas $(\bar{d}_p \text{ aprox. 500})$
μ m; $\beta = 10^{\circ}$ C/min)

Figura 4.17 Influência da taxa de aquecimento na degradação do ouriço de castanha-do-brasil
$(\bar{d}_p = 499,2 \ \mu m)$
Figura 4.18 Influência da taxa de aquecimento na degradação do ouriço de sapucaia
$(\bar{d}_p = 497,3 \ \mu m)$
Figura 4.19 Influência da taxa de aquecimento na degradação do caroço do fruto do tucumã
$(\bar{d}_p = 499,4 \ \mu m)$
Figura 4.20 Influência do diâmetro das partículas nas curvas TGA/DTG do ouriço de castanha-
do-brasil ($\beta = 10^{\circ}$ C/min)
Figura 4.21 Influência do diâmetro das partículas nas curvas TGA/DTG do ouriço de sapucaia
$(\beta = 10^{\circ}C/min)$
Figura 4.22 Influência do diâmetro das partículas nas curvas TGA/DTG do caroço de tucumã
$(\beta = 10^{\circ}C/min)$
Figura 4.23 Determinação das temperaturas de pico do ouriço de castanha-do-brasil
$(\bar{d}_p = 499,2 \ \mu m)$
Figura 4.24 Determinação das temperaturas de pico do ouriço de sapucaia ($\bar{d}_p = 497,3 \ \mu m$) 86
Figura 4.25 Determinação das temperaturas de pico do caroço de tucumã ($\bar{d}_p = 499,4 \ \mu m$) 87
Figura 4.26 Aplicação do método de Kissinger para partículas com menor diâmetro
(aprox. 500 μm)
Figura 4.27 Energia de ativação das biomassas determinada pelo método de Kissinger
Figura 4.28 Conversão (α) do ouriço de castanha-do-brasil em função da temperatura
$(\bar{d}_p = 499 \ \mu m)$
Figura 4.29 Aplicação do método de Ozawa para o ouriço de castanha-do-brasil (\bar{d}_p = 499,2 µm)
Figura 4.30 Conversão (α) do ouriço de sapucaia em função da temperatura ($\bar{d}_p = 497 \ \mu m$) 92
Figura 4.31 Aplicação do método de Ozawa para o ouriço de sapucaia ($\bar{d}_p = 497,3 \ \mu m$)
Figura 4.32 Conversão (α) do caroço de tucumã em função da temperatura ($\bar{d}_p = 499 \ \mu m$)
Figura 4.33 Aplicação do método de Ozawa para o caroço de tucumã ($\bar{d}_p = 499 \ \mu m$)
Figura 4.34 Energia de ativação referente a cada nível de conversão - comparação entre
biomassas

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Condições de operação para diferentes tecnologias de pirólise de biomassa 10
Tabela 2.2 Composição química de biomassas vegetais 13
Tabela 2.3 Composição elementar (%b.s) de biomassas vegetais amazônicas
Tabela 2.4 Composição imediata e umidade de biomassas para diferentes diâmetros médios 15
Tabela 2.5 Comparativo entre os valores experimentais e calculados do PCS de biomassas
vegetais amazônicas
Tabela 2.6 Principais técnicas, instrumentos e parâmetros de medição da análise térmica 17
Tabela 2.7 Métodos experimentais para o estudo cinético de reação do estado sólido 24
Tabela 2.8 Trabalhos experimentais da literatura que aplicaram os métodos cinéticos para
diferentes biomassas
Tabela 3.1 Dados das massas iniciais e volumes de sólidos para as diferentes biomassas e
diâmetros médios
Tabela 3.2 Referências de absorbância em função do tipo de polissacarídeo 49
Tabela 4.1 Dados referentes à perda de massa da Região I79
Tabela 4.2 Dados referentes à perda de massa da Região II79
Tabela 4.3 Dados referentes à perda de massa da Região III 79
Tabela 4.4 Dados obtidos das curvas DTG do ouriço de castanha-do-brasil ($\bar{d}_p = 499,2 \ \mu m$) 86
Tabela 4.5 Dados obtidos das curvas DTG do ouriço de sapucaia ($\bar{d}_p = 497,3 \ \mu m$)
Tabela 4.6 Dados obtidos das curvas DTG do caroço do fruto do tucumã ($\bar{d}_p = 499,4 \ \mu m$) 87
Tabela 4.7 Equações de ajuste linear, energias de ativação, fatores pré-exponenciais e ordens de
reação determinados pelo método de Kissinger
Tabela 4.8 Equações de ajuste linear e parâmetros cinéticos determinados pelo método de Ozawa
– ouriço de castanha-do-brasil (\bar{d}_p = 499,2 µm)
Tabela 4.9 Equações de ajuste linear e parâmetros cinéticos determinados pelo método de Ozawa
– ouriço de sapucaia (\bar{d}_p = 497,3 µm)
Tabela 4.10 Equações de ajuste linear e parâmetros cinéticos determinados pelo método de
Ozawa – caroço do fruto do tucumã (\bar{d}_p = 499,4 µm)

а	Tempo de ignição	[s]
a_b	Absorvidade	[l/g cm]
A	Fator pré-exponencial da Equação de Arrhenius	[1/min]
A_b	Absorbância	[-]
A _e	Equivalente em água do calorímetro	[cal/°C]
As	Alíquota de solução utilizada na análise	[m ³]
b	Tempo em que a elevação de temperatura alcança 60% do total	[s]
С	Tempo em que a temperatura torna-se constante	[s]
С	Teor de carbono	[%]
CF	Teor de carbono fixo	[%]
CZ	Teor de cinzas	[%]
D	Fator de diluição, igual a 50	[-]
d_{cc}	Diâmetro de uma circunferência circunscrita	[m]
d _{ci}	Diâmetro de uma circunferência inscrita	[m]
\bar{d}_i	Diâmetro médio entre duas peneiras consecutivas	[µm]
$ar{d}_p$	Diâmetro médio de Sauter	[µm]
d_{pi}, d_{pi+1}	Diâmetro da peneira i e da peneira posterior $i+1$	[µm]
e ₁	Correção para o calor de formação do ácido nítrico em calorias	[cal]
e ₂	Correção para o fio de ignição que entra em combustão	[cal]
E _a	Energia de ativação	[kJ/mol]
Es	Massa seca (Eq. 3.13)	[g]
Н	Teor de hidrogênio	[%]
l	Comprimento da cubeta	[cm]
m	Massa da amostra (Eq. 3.19)	[kg]
m_{a}	Massa da amostra (Eq. 3.12)	[kg]
m _{ca}	Massa do cadinho	[kg]
$m_{ m f}$	Massa final da amostra + cadinho	[kg]
$m_{ m fi}$	Massa final da amostra	[kg]

$m_{ m i}$	Massa inicial da amostra + cadinho	[kg]
m_0	Massa inicial da amostra	[kg]
$m_{ m p}$	Massa de polissacarídeo	[kg]
m _r	Massa do recipiente	[kg]
m _s	Massa de sólido da Equação 3.8	[kg]
m _t	Massa total da amostra	[kg]
m _{tt}	Massa da amostra no tempo t	[kg]
Δm	Variação da perda de massa	[%]
MV	Teor de materiais voláteis	[%]
0	Teor de oxigênio	[%]
P ₁	Pressão após a pressurização da câmara com a amostra	[Pa]
P ₂	Pressão após a conexão da câmara de referência com a câmara da amostra	[Pa]
r ₁	Razão na qual a temperatura elevou-se durante o período de 5 min antes da ignição	[°C/s]
_	Razão na qual a temperatura elevou-se durante o período de 5 min	r ⁰ O/ 1
r ₂	após o tempo na qual a temperatura permanece constante	[°C/s]
R	Constante universal dos gases	[J/mol.K]
S	Teor de enxofre	[%]
Т	Elevação de temperatura corrigida calculada	[°C]
T _a	Temperatura no momento da ignição	[°C]
T_{α}	Temperatura absoluta correspondente a conversão	[°C]
T _c	Temperatura no tempo c	[°C]
T _d	Taxa de degradação	[%/°C]
Tendset	Temperatura final de degradação	[°C]
T _L	Teor de lignina solúvel	[%]
T _{máx}	Temperatura da taxa máxima de degradação	[°C]
Tonset	Temperatura inicial de degradação	[°C]
Tp	Temperatura de pico	[°C]
T _{pl}	Teor de polissacarídeo	[%]
TU	Teor de umidade	[%]

Va	Volume da amostra	[m ³]
V _c	Volume da célula vazia	[m ³]
V _f	Volume de solução final onde o polissacarídeo ficou dissolvido	[m ³]
V _m	Volume de mercúrio	[m ³]
Vr	Volume de referência	[m ³]
Vs	Volume do sólido	[m ³]
V_{sf}	Volume da solução final contendo polissacarídeo	[m ³]
W	Teor de umidade da Equação 3.20	[%]
x _c	Teor de carbono	[%]
Xe	Valor experimental	[-]
x _i	Fração mássica retida na peneira i	[-]
x _{i,s}	i - ésimo valor do parâmetro de referência	[-]
X _t	Valor teórico	[-]
\bar{x}	Média amostral	[-]

Letras Gregas

α	Conversão	[-]
β	Taxa de aquecimento	[°C/min]
ε_p	Porosidade da partícula	[-]
φ	Esfericidade da partícula	[-]
ρ_p	Massa específica aparente	$[kg/m^3]$
ρ_s	Massa específica real	$[kg/m^3]$
σ	Desvio Padrão	[-]

ABREVIAÇÕES E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
BEN	Balanço Energético Nacional
CENBIO	Centro Nacional de Referência em Biomassa
DSC	Calorimetria diferencial de varredura (Differential Scanning Calorimetry)
DTA	Análise térmica diferencial (Differential Thermal Analysis)

DTG	Derivada da termogravimetria (Derivative Thermogravimetric Analysis)		
ERMA	Erro Relativo Médio Absoluto		
	Espectrometria de emissão atômica por plasma (Inductively Coupled Plasma		
ICF-AES	Atomic Emission Spectroscopy)		
IEA	International Energy Agency		
LaProM	Laboratório de Tecnologia de Partículas e Processos Multifásicos		
LDPSP	Laboratório de Desenvolvimento em Sistemas Particulados		
LRAC	Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração		
MEV	Microscopia eletrônica de varredura		
PCI	Poder Calorífico Inferior		
PCS	Poder Calorífico Superior		
tep	Tonelada equivalente de petróleo		
TGA	Termogravimetria (Thermogravimetric Analysis)		
TMA	Análise termomecânica		

A forte dependência mundial de combustíveis fósseis, principalmente o petróleo, ficou evidente nas crises de 1973 e 1979. Essas crises impulsionaram grandes esforços no sentido de não só desenvolver tecnologias para produção de energia a partir de fontes renováveis, como também à obtenção de outros subprodutos da indústria química (ex.: etanol), que até hoje são produzidos a partir do petróleo.

Neste contexto, destaca-se a biomassa, uma fonte alternativa de energia renovável com potencial suficiente para desempenhar um papel expressivo no desenvolvimento de programas energéticos. No entanto, ressalta-se que apesar dos benefícios ambientais provenientes do uso da biomassa, sua produção e emprego de forma não sustentável, sem políticas adequadas e esquemas de manejo, pode causar impactos adversos de ordem econômica, social e ambiental, além de interferir na produção de alimentos.

Entre os processos de termoconversão da biomassa em insumo energético, destacam-se a combustão (ex: calor, gases a alta temperatura), gaseificação (ex: gás de síntese) e pirólise (ex: gases combustíveis; líquidos - alcatrão, ácido pirolenhoso e bio-óleo; sólido - carvão vegetal). A escolha do processo mais eficiente de conversão energética requer o conhecimento das propriedades fundamentais da biomassa como propriedades químicas e térmicas, e análise cinética da reação de degradação.

A região amazônica abrange quase 60% do território nacional e apresenta uma grande diversidade de fontes renováveis naturais, principalmente resíduos de biomassas vegetais oriundos do beneficiamento de agroindústrias como, por exemplo, caroço de açaí, caroço do fruto do tucumã, caroço de bacuri, ouriço de castanha-do-brasil, ouriço de sapucaia e casca de cupuaçu. No entanto, grande parte destes resíduos é descartada no meio ambiente, devido sua pouca aplicação, sendo basicamente voltada para o artesanato.

Uma possível solução para a utilização dos resíduos de biomassas vegetais seria convertêlos em energia através de processos de termoconversão, visando principalmente atender a pequenas comunidades isoladas da região, que não dispõem de recursos básicos, como energia elétrica.

1.1 OBJETIVOS

Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o potencial do ouriço de castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa*), ouriço da sapucaia (*Lecythis pisonis*) e caroço do fruto do tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) como insumos energéticos em processos de termoconversão, mediante a caracterização das propriedades físicas, químicas e térmicas, bem como uma análise cinética da reação de degradação controlada.

Objetivo Específico

Objetivos específicos referentes às etapas de desenvolvimento deste trabalho são:

- Realizar a caracterização das propriedades físicas das biomassas, mediante diâmetro de partícula, esfericidade, massa especifica real e aparente, porosidade e morfologia;
- Realizar a caracterização das propriedades químicas das biomassas, mediante composição química, composição elementar e composição imediata, baseando-se em metodologias e normas padrão descritas na literatura;
- Realizar a caracterização das propriedades térmicas das biomassas através da determinação do Poder Calorífico Superior e Poder Calorífico Inferior, bem como a análise da degradação térmica em atmosfera inerte;
- Determinar a energia de ativação da reação de degradação e o fator pré-exponencial através da análise termogravimétrica aplicando métodos cinéticos não-isotérmicos (Kissinger, 1956; Ozawa, 1965).

2.1 MATRIZ ENERGÉTICA MUNDIAL

Os principais constituintes da matriz energética mundial (oferta de energia) são os combustíveis fósseis, sendo estes: petróleo, carvão mineral e gás natural (Figura 2.1). O petróleo representa a principal fonte de energia com 32,8%, seguido pelo carvão mineral com 27,2% e o gás natural com 20,9%. Dados da agência internacional de energia (IEA, 2011) apontam que em 2009, a oferta de energia foi de 12,15 bilhões de toneladas equivalentes de petróleo (tep).

Os biocombustíveis e resíduos representam apenas 10,2% do total da oferta mundial de energia, e são definidos como qualquer matéria vegetal usada diretamente como combustível ou convertida em calor ou eletricidade (ex.: madeira, resíduos vegetais, etanol e resíduos animais). Nesta categoria, também, inclui-se os resíduos municipais correspondentes aos resíduos domiciliar, comercial e de serviços públicos (IEA, 2011).



Figura 2.1 Matriz energética mundial em 2009 (IEA, 2011)

O crescimento acelerado do consumo mundial de energia e as incertezas com relação ao fornecimento de petróleo tornam a busca por novas tecnologias, que utilizam fontes renováveis, tais como, energia de biomassa, energia solar, energia eólica, energia geotérmica, de grande importância para diversificação da matriz energética mundial, e consequente redução gradativa da dependência dos combustíveis fósseis.

2.2 MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA

A matriz energética brasileira (Figura 2.2) destaca-se por apresentar 45,5% da oferta de energia primária proveniente de fontes renováveis, enquanto que, a matriz mundial apresenta apenas 13,3% (biocombustíveis e resíduos, energia hidráulica e outros). As principais fontes que compõem a matriz nacional são: cana-de-açúcar e seus derivados (bagaço de cana-de-açúcar e etanol) com 17,8%, energia hidráulica com 14,0% e lenha e carvão vegetal com 9,7% (Figura 2.2). Em 2010, a produção destas fontes foi de 47,8 milhões de tep, 37,7 milhões de tep e 26,1 milhões de tep, respectivamente (BEN, 2011).



Figura 2.2 Matriz energética mundial em 2010 (BEN, 2011)

A cana-de-açúcar é utilizada principalmente para a obtenção de açúcar e etanol, e o bagaço, resíduo deste processamento, é aproveitado na geração de energia elétrica em usinas sucroenergéticas através da queima em caldeiras. A energia proveniente dos rios (hidráulica) destina-se exclusivamente à geração de energia elétrica, enquanto que o carvão vegetal, derivado da lenha, é empregado na geração de energia térmica, sendo utilizado em vários setores industriais, tais como: alimentício, metalúrgico, siderúrgico e de olarias (RODRIGUES, 2009).

Assunção *et al.* (2010) afirmam que o Brasil tem grande potencial para consolidar-se como o país com maior aproveitamento de fontes energéticas renováveis, principalmente com relação a sua diversidade, considerando: culturas agrícolas e florestas plantadas (ex.: cana-de-açúcar e eucalipto); intensa radiação solar e água em abundância.

2.3 BIOMASSA

A biomassa é uma das fontes de energia mais antigas da humanidade, abrangendo toda a matéria presente na terra derivada de plantas e animais (TILMAN, 1991; LOPPINET-SERANI *et al.*, 2008). Esta é obtida de forma direta ou indireta por meio da reação de fotossíntese, processo pelo qual as plantas transformam a energia proveniente do sol em energia química, absorvendo dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O) e convertendo-os em carboidratos, moléculas constituídas de carbono, oxigênio e hidrogênio (C_n(H₂O)_m) e oxigênio (O₂), conforme reação (SAXENA *et al.*, 2007):

 $nCO_2 + mH_2O + lus_solar_e_clorofila \rightarrow C_n(H_2O)_m + nO_2$

O grande interesse na utilização da biomassa, como fonte de obtenção de energia, dá-se pelos seguintes benefícios (SAXENA *et al.*, 2007):

- Fonte renovável, potencialmente sustentável e ambientalmente aceitável;
- Combustíveis com teor de enxofre desprezível, não contribuindo para as emissões de dióxido de enxofre, que causam a chuva ácida;
- Eliminação de resíduos agrícolas, florestais e sólidos urbanos;
- Recurso interno não submetido a flutuações dos preços de mercado.

2.3.1 Fontes de biomassa

As fontes de biomassa possuem origem e características peculiares que devem ser consideradas, visando obter maior eficiência nos processos de conversão energética. A biomassa pode ser oriunda de vegetais não lenhosos, vegetais lenhosos e resíduos orgânicos.

Os vegetais não lenhosos são classificados de acordo com sua principal substância de armazenamento de energia (NOGUEIRA e LORA, 2003; CENBIO, 2011), podendo ser:

- Sacarídeos: vegetais que tem como característica o armazenamento de açúcares, tais como cana-de-açúcar e beterraba;
- Amiláceos: vegetais que possuem como tecido de armazenamento o amido, um carboidrato complexo que pode ser quebrado em glicose pela hidrólise ácida ou enzimática num processo denominado malteação ou sacatificação. Pode-se citar como exemplo o milho, mandioca e batata-doce;
- Aquáticos: plantas que armazenam energia através da fotossíntese, destacando-se o aguapé ou lírio aquático, algas e microalgas;
- Oleaginosos: vegetais que possuem óleos e gorduras, que podem ser extraídos através de processos biotecnológicos, como óleo de girassol, óleo de soja e óleo de mamona.

Os vegetais lenhosos são vegetais capazes de produzir madeira como tecido de suporte dos seus caules, podendo ser oriundos de florestas nativas ou plantadas. As florestas nativas têm servido de reserva energética por séculos, no entanto sua exploração, por muitas vezes de maneira não sustentável, contribuiu de forma significativa para seu desaparecimento em vários países (CENBIO, 2011). As florestas plantadas surgiram como alternativa para utilização da madeira de forma sustentável, através de avanços tecnológicos alcançados no campo da silvicultura, tanto em termos de manejo e condução da floresta, quanto no desenvolvimento genético, objetivando índices elevados de produtividade em espaços pequenos, variando de 3 m x 2 m a 3 m x 3 m (COUTO e MULLER, 2008).

Os resíduos orgânicos são classificados em agrícolas, urbanos e industriais. Os resíduos agrícolas são subprodutos das atividades de silvicultura, como restos de colheita. Os resíduos urbanos (ex.: lixo e esgoto) são provenientes de atividades domiciliares e comerciais. Os resíduos industriais são considerados aqueles provenientes do beneficiamento de produtos agrícolas e florestais, como por exemplo, bagaço de cana-de-açúcar e licor negro (CORTEZ *et al.*, 2008).

2.3.2 Conversão energética

A conversão da energia armazenada na biomassa é feita principalmente por duas rotas tecnológicas: processos termoquímicos (combustão direta, pirólise e gaseificação), caracterizados

por temperaturas elevadas, e processos bioquímicos (fermentação e hidrólise), que geralmente ocorrem com umidade elevada e temperaturas próximas da temperatura ambiente (Figura 2.3) (NOGUEIRA e LORA, 2003).



Figura 2.3 Processos de conversão da biomassa (adaptado de NOGUEIRA e LORA, 2003)

Mckendry (2002b) destaca que diversos fatores influenciam a escolha do processo de conversão adequado, dentre os quais, destacam-se o tipo e a quantidade de biomassa (matériaprima), forma desejada de energia, normas ambientais e condições econômicas.

A seguir serão abordados os processos de combustão direta, gaseificação e pirólise, pois este trabalho busca a obtenção de dados experimentais de caracterização das propriedades térmicas das biomassas escolhidas visando futuras aplicações em processos de termoconversão.

2.3.2.1 Combustão direta

A combustão da biomassa é a tecnologia de conversão mais antiga utilizada pelo homem e tem como fundamento a transformação da energia química dos combustíveis em energia térmica, por meio de uma série de reações químicas (DEMIRBAS, 2005).

A biomassa é um combustível rico em voláteis, constituindo cerca de 3/4 de seu peso. Tal característica faz com que o processo de combustão aconteça em várias etapas, conforme apresentado na Figura 2.4 (NOGUEIRA e LORA, 2003).



Figura 2.4 Processo de combustão da biomassa em várias etapas (NOGUEIRA e LORA, 2003)

A Figura 2.4 relaciona a fração percentual consumida durante a combustão e a temperatura de cada uma destas etapas de queima de um combustível. Ressalta-se que durante o processo de combustão da biomassa, este transcorre primeiramente em uma etapa homogênea caracterizada pela queima de materiais voláteis (secagem, emissão, ignição e combustão dos voláteis), com aproximadamente 60% da fração consumida. Em seguida, em uma etapa heterogênea, caracterizada pela combustão do resíduo de carbono (extinção da chama e combustão do coque) correspondendo a aproximadamente 40% (NOGUEIRA e LORA, 2003).

2.3.2.2 Gaseificação

A gaseificação é o processo de conversão térmica de um insumo sólido ou líquido em uma mistura gasosa combustível, através da oxidação parcial (inserção de oxigênio insuficiente para combustão completa) a temperaturas elevadas (800 ~ 1000°C). O gás obtido como produto

da conversão é denominado de gás pobre ou *producer gas* e é composto basicamente por monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrogênio (H₂), metano (CH₄) e o nitrogênio (N₂), que está contido no ar atmosférico (SALES, 2007). Este gás possui grande aplicabilidade prática, como por exemplo, para a geração direta de calor, ou como matéria-prima para a obtenção de combustíveis líquidos, como biodiesel, metanol, etanol, entre outros (LORA *et al.*, 2008).

Nogueira e Lora (2003) destacam que, em diversas situações, a gaseificação é mais vantajosa em relação aos demais processos de conversão energética (combustão e pirólise). Os autores citam, por exemplo, a possibilidade de combustão do gás em fornos e câmaras de combustão de geradores de vapor e motores de combustão interna, projetados para combustíveis derivados do petróleo, sem grandes modificações no equipamento e na eficiência do processo, bem como a geração de eletricidade em pequena escala sem a necessidade de um ciclo de vapor.

No entanto, Lora *et al.* (2008) salientam que apesar das vantagens significativas sobre a combustão e outros processos de conversão da biomassa, a gaseificação é um processo tecnicamente mais complicado de se realizar do que a queima direta da biomassa, devido principalmente aos cuidados que devem ser tomados com relação ao produto obtido, o gás, que é tóxico.

2.3.2.3 Pirólise

Enquanto que na gaseificação tem-se a transformação da biomassa sólida em gás combustível, a proposta básica da pirólise é a decomposição térmica da biomassa na ausência total ou quase total de oxigênio a temperaturas entre 500-700°C, resultando na formação de um resíduo sólido rico em carbono (carvão) e uma fração volátil composta por gases e vapores orgânicos condensáveis (NOGUEIRA e LORA, 2003).

A pirólise da biomassa pode ser realizada em diferentes condições de temperatura e tempo de residência com variáveis que afetam diretamente o produto final (taxa de aquecimento, pressão e catalisadores), bem como a proporção das fases líquida e gasosa (NOGUEIRA e LORA, 2003).

De acordo com o tempo de permanência, taxa de aquecimento e temperatura de operação, a pirólise pode ser classificada como: carbonização, convencional, rápida, flash, ultra-rápida, vácuo, hidropirólise e metanopirólise (Tabela 2.1).

- 9 -

Processo de	Tempo de	Taxa de	Temperatura	Due dute e	
pirólise	residência aquecimento final (°C)		final (°C)	Produtos	
Carbonização	Dias	Muito lenta	400	Carvão vegetal	
Convencional	5-30 min	Lenta	600	Carvão, bio-óleo e gás	
Rápida	< 2 s	Alta	~ 500	Bio-óleo	
Flash	< 1 s	Muito alta	< 650	Bio-óleo, produtos	
				químicos e gás	
Ultra-rápida	< 0.5 s	Muito alta	~1000	Produtos químicos e	
entia rupida	• 0,5 5	White and	1000	gás	
Vácuo	2-30 s	Média	400	Bio-óleo	
Hidropirólise	< 10s	Alta	< 500	Bio-óleo	
Metanopirólise	< 10s	Alta	> 700	Produtos químicos	

Tabela 2.1 Condições de operação para diferentes tecnologias de pirólise de biomassa

Fonte: Adaptado de Basu (2010)

Basu (2010) destaca que os rendimentos dos produtos da pirólise (sólido, líquido e gás) variam de acordo com os parâmetros utilizados, sendo:

- Aumento do rendimento sólido (carbonização): taxa de aquecimento lenta (<0,01-2,0°C/s), temperatura final baixa e um longo tempo de residência;
- Aumento do rendimento líquido (rápida, flash, vácuo, hidropirólise): taxa de aquecimento elevada, temperatura moderada (450-600°C) e curto tempo de residência;
- Aumento do rendimento gasoso (metanopirólise, utra-pirólise): taxa de aquecimento lenta, temperatura final (700-900°C) e longo tempo de residência.

O produto sólido (carvão) é composto principalmente por carbono (~85%), no entanto pode conter também oxigênio e hidrogênio. O produto líquido (bio-óleo), conhecido como alcatrão, é um fluido negro que contém até 20% de água. Este produto é uma mistura de hidrocarbonetos complexos e grandes quantidades de oxigênio e água. O produto gasoso corresponde a uma mistura de gases condensáveis (vapor) e não condensáveis. Os gases não

condensáveis são de baixo peso molecular, como dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), metano (CH_4), etano (CH_3CH_2OH) e etileno (C_2H_4) (BASU, 2010).

2.4 CARACTERIZAÇÃO DE BIOMASSAS VEGETAIS

A caracterização da biomassa deve ser baseada na sua utilização, fornecendo informações sobre as propriedades químicas (composição química, elementar e imediata) e térmicas (poder calorífico e termogravimetria) de cada material. Essas informações são fundamentais para a avaliação da qualidade, aplicações potenciais e problemas ambientais relacionados ao uso da biomassa (VASSILEV *et al.* 2010).

2.4.1 Caracterização das propriedades químicas e térmicas

A avaliação do potencial de um combustível tem relação direta com o conhecimento das características químicas e térmicas. Essas características fundamentais são: composição química, composição elementar, composição imediata e, Poder Calorífico Superior e Inferior (CORTEZ *et al.*, 2008).

2.4.1.1 Composição química

A biomassa é uma mistura complexa de materiais orgânicos, sendo estes: carboidratos, gorduras e proteínas, juntamente com pequenas quantidades de minerais, como sódio, fósforo, cálcio e ferro. A composição polimérica da parede celular de uma biomassa, como por exemplo, a madeira (Figura 2.5) varia amplamente (BERGMAN *et al.*, 2005), mas é essencialmente formada por: celulose, hemicelulose, lignina e extrativos (BASU, 2010).

A celulose é o principal componente estrutural da parede celular das biomassas, variando entre 40-60% de seu peso seco. É um polímero linear constituído exclusivamente por unidades de anidroglicose, associadas entre si por ligações $\beta(1\rightarrow 4)$ glicosídicas, que tem a celobiose como unidade repetitiva (ZHANG, 2008; DEMIRBAS, 2009).

O termo hemicelulose (20-40% da biomassa seca) é utilizado coletivamente para grupos distintos de polissacarídeos, que têm como característica uma estrutura amorfa e aleatória composta pela combinação de vários açúcares. Sua cadeia principal pode ser um homopolímero, como no caso das xilanas ou heteropolímeros, tais como: arabinose, galactose,





Figura 2.5 Estrutura da biomassa vegetal (adaptado de WILD, 2011)

A lignina (10-25% da biomassa seca) depois da celulose é o polímero mais importante dentre os materiais lignocelulósicos. Este componente fornece rigidez, impermeabilidade e resistência às plantas. Trata-se de um polímero amorfo, altamente complexo e ramificado tridimensionalmente, gerado a partir da polimerização desidrogenativa dos alcoóis hidroxicinamílicos (HAMELINCK *et al.*, 2005).

Os extrativos (3-10% da biomassa seca) consistem em substâncias orgânicas e inorgânicas de baixo peso molecular e solúveis em solventes neutros. Exemplos de extrativos orgânicos incluem terpenos, gorduras, ceras, proteínas, compostos fenólicos e hidrocarbonetos, e extrativos inorgânicos incluem sais de potássio e sódio. Estes componentes são parâmetros importantes para avaliar a utilização de biomassa como insumo energético, tendo em vista que elevados teores influem negativamente no poder calorífico (DEMIRBAS, 2009; WILD, 2011).

A Tabela 2.2 apresenta a composição química dos principais constituintes da parede celular da madeira de pino, bagaço de cana e bambo.

Biomassa	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Madeira de pino	40-45	25-30	26-34
Bagaço de cana	40-46	24,5-29	12,5-20
Bambo	42,3-49,1	24,1-27,7	23,8-26,1

Tabela 2.2 Composição química de biomassas vegetais

Fonte: Yao et al. (2008)

2.4.1.2 Composição elementar

Através da composição elementar de uma amostra orgânica, determinam-se as porcentagens mássicas de carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S), oxigênio (O), nitrogênio (N) e cinzas.

Van Krevlen (1950, *apud* MCKENDRY 2002a) propôs um diagrama a partir da composição elementar de diversos combustíveis, fósseis (antracite, carvão, lignito e turfa) e orgânicos (biomassa, celulose e lignina), relacionando a razão atômica entre hidrogênio/carbono (H/C) e oxigênio/carbono (O/C) (Figura 2.6).



Figura 2.6 Classificação dos combustíveis fósseis e orgânicos em função das razões H/C e O/C (VAN KREVLEN, 1950)

Os autores verificaram que, quanto menor a razão O/C e maior H/C, maior o poder calorífico desses combustíveis. Mckendry (2002a) ressalta que a redução do conteúdo de energia dos combustíveis se deve a menor energia contida nas ligações carbono-oxigênio e carbono-hidrogênio, quando comparadas com ligações carbono-carbono.

Kleinlein (2010) em seu trabalho de caracterização energética determinou a composição elementar (base seca) de 20 biomassas amazônicas através de um analisador CHNS/O (Perkin Elmer, Series II 2400, EUA), com amostras retidas na peneira de *mesh* 80 e massa de 1,5 mg a 3,0 mg. Os resultados de seis biomassas (caroço de açaí, caroço do fruto do tucumã, casca de castanha-do-brasil, casca de coco, madeiras de marupá e andiroba) estão apresentados na Tabela 2.3.

Biomassa	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Enxofre	Oxigênio*
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Caroço de acai	46,17	6,01	4,33	0,13	43,37
Caroço do fruto do tucumã	51,35	6,50	5,18	0,11	36,86
Casca de castanha- do-brasil	49,93	5,23	4,98	0,78	39,08
Casca de coco	51,22	5,71	5,05	-	36,86
Madeira de marupá	48,53	6,28	4,13	0,73	40,33
Madeira de andiroba	48,93	6,11	5,03	0,52	39,41

Tabela 2.3 Composição elementar (%b.s) de biomassas vegetais amazônicas

Fonte: Kleinlein (2010) *Obtido por diferença

2.4.1.3 Composição imediata

A composição imediata de uma amostra orgânica refere-se aos teores de umidade (W), materiais voláteis (V), carbono fixo (F) e cinzas (A). A umidade é a medida da quantidade de água livre na biomassa. Os materiais voláteis podem ser definidos como substâncias que são desprendidas da biomassa (gases) durante a elevação da temperatura (carbonização e/ou queima). O carbono fixo é a fração que permanece na amostra após o processo de desvolatilização. O teor de cinzas é o resíduo sólido inorgânico resultante da queima completa do combustível, tendo como principais constituintes a sílica, alumínio, ferro, cálcio e pequenas quantidades de magnésio, titânio, sódio e potássio (NOGUEIRA e LORA 2003; BASU, 2010).

Farias (2012) determinou a composição imediata de várias biomassas vegetais (casca de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, fibra de coco, ouriço de castanha-do-brasil, caixeta e jequitibárosa) em base seca, baseando-se na norma ABNT 8112 (1986) (Carvão vegetal - Análise imediata) em forno mufla, com amostras de diâmetros médios entre 494-2080 µm, massas de 1 g e cadinhos de porcelana. Os resultados de três biomassas (ouriço de castanha-do-brasil, caixeta e jequitibá-rosa) estão apresentados na Tabela 2.4, onde se observa que o efeito do tamanho das partículas não foi significativo nesta análise. Considerando, por exemplo, o ouriço de castanhado-brasil, constata-se uma variação de 8% entre os teores de umidade, 2% entre os teores de materiais voláteis, 10% entre os teores de carbono fixo e 122% entre os teores de cinzas. Salienta-se que apesar da diferença entre os teores de cinzas, estes foram irrelevantes sendo menores que 0,5%.

Diamagga	\overline{d} (um)	Umidade	Voláteis	C. fixo	Cinzas
Diomassa	up (µm)	(%b.u)	(%b.s)	(%b.s)	(%b.s)
	496	4,47	83,01	16,66	0,33
Ourias de asstanha de	706	4,81	82,38	16,97	0,49
brasil	989	4,61	83,49	16,01	0,49
Ulasii	1494	4,61	83,43	16,35	0,22
	2080	4,56	84,32	15,46	0,22
	500	5,22	85,03	14,69	0,28
	715	5,57	84,35	15,34	0,31
Madeira de caixeta	1006	5,21	84,78	14,98	0,24
	1420	5,24	84,37	15,34	0,29
	1993	5,18	84,09	15,62	0,29
	494	5,23	84,12	15,35	0,53
Madaina da iaquitibá	681	5,28	84,38	15,10	0,52
rosa	986	5,28	82,25	17,20	0,55
108a	1395	5,56	84,67	14,78	0,55
	2008	5,66	84,34	15,11	0,55
Fonte: Farias (2012)					

Tabela 2.4 Composição imediata e umidade de biomassas para diferentes diâmetros médios

- 15 -

2.4.1.4 Poder Calorífico Superior e Inferior

O poder calorífico de uma fonte energética como a biomassa pode ser definido como a quantidade de energia liberada na forma de calor (entalpia de combustão) durante a combustão completa de uma unidade de massa do combustível. Este parâmetro pode ser classificado como: Poder Calorífico Superior (PCS) ou Poder Calorífico Inferior (PCI). Nogueira e Lora (2003) e Cortez et al. (2008) citam que o PCI é cerca de 10% a 20% menor que PCS, pois não considera o calor latente de condensação do vapor da água presente nos produtos de combustão.

Nogueira e Rendeiro (2008) destacam que o PCS pode ser obtido de duas formas: experimental mediante bomba calorimétrica adiabática (ASTM D2015-77) ou de forma empírica, como por exemplo, através da equação de Tillman (1978) (Equação 2.1), sendo esta baseada na composição elementar (teor de carbono).

$$PCS = 437,288 (x_c) - 305,869$$
(2.1)
onde $x_c = \acute{e}$ o teor de carbono na biomassa combustível seca em percentagem e PCS é obtido em kJ/kg.

Kleinlein (2010) em seu trabalho de caracterização energética determinou o Poder Calorífico Superior experimentalmente para vinte biomassas vegetais numa bomba calorimétrica adiabática (IkaWerke, C2000 control), sendo que cinco destas (casca de castanha-do-brasil, caroço de açaí, madeiras de marupá, andiroba e louro) estão apresentadas na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 Comparativo entre os valores experimentais e calculados do PCS de biomassas

	~ ·
vegetais	amazonicas
0	

Biomassa	% Carbono ¹	PCS (MJ/kg) Experimental ¹	PCS (MJ/kg) Calculado ²	Erro Relativo (%)
Casca de castanha-do- brasil	49,93	20,51	21,52	4,92
Caroço de açaí	46,17	19,26	19,88	3,22
Madeira de marupá	48,53	19,68	20,91	6,25
Madeira de andiroba	48,93	19,78	21,09	6,62
Madeira de louro	48,43	20,12	20,87	3,73
A fim de verificar a confiabilidade dos dados experimentais e teóricos apresentados pelo autor, aplicou-se a equação de Tillman (1978), onde se verifica que o erro relativo entre os valores de PCS não ultrapassou 10%.

2.4.2 Análise térmica

2.4.2.1. Considerações teóricas e experimentais

Define-se análise térmica como um grupo de técnicas que monitora a variação das propriedades físicas (ex: mudanças de fase) e químicas (ex.: oxidação, degradação) de uma amostra contra o tempo ou temperatura, quando submetida a uma programação controlada de temperatura em uma atmosfera específica (ex: oxigênio ou nitrogênio) (HILL, 1991).

As principais técnicas das análises térmicas são: termogravimetria (TGA); derivada da termogravimetria (DTG); análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termomecânica (TMA). Estas técnicas estão compiladas na Tabela 2.6, com seus respectivos instrumentos, parâmetros e medidas.

Técnica	Instrumento Parâmetro		Medida (MOTHÉ e AZEVEDO 2009)
Termogravimetria (TGA) Derivada da termogravimetria (DTG)	Analisador termogravimétrico	Variação de massa	Umidade, materiais voláteis, resíduos ou cinzas
Análise térmica diferencial (DTA)	Analisador térmico	Variação de temperatura	Temperaturainicialdosprocessosendotérmicoseexotérmicos
Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	Calorímetro	Variação da entalpia	Entalpia, calor específico, transição vítrea e ponto de fusão
Análise termomecânica (TMA)	Dilatômetro	Variação da dimensão do volume	Mudançadaspropriedadesvisco-elásticas e transições

Tabela 2.6 Principais técnicas, instrumentos e parâmetros de medição da análise térmica

Segue abaixo a descrição das técnicas utilizadas neste trabalho, a saber: termogravimetria (TGA) e derivada da termogravimetria (DTG).

Termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) caracteriza-se pela variação da massa de uma amostra (perda ou ganho) em função da temperatura (T) ou tempo (t), em um processo contínuo, resultando em uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, oxidação) (HAINES, 1995; MATOS e MACHADO, 2004).

Os métodos termogravimétricos mais utilizados são:

- Isotérmico: a massa da amostra é monitorada em função do tempo à temperatura constante (Figura 2.7a).
- Semi-isotérmico: a amostra é aquecida até a massa constante a cada série de aumento de temperatura (Figura 2.7b);
- Dinâmico ou não isotérmico: a redução da massa é registrada continuamente com o aumento da temperatura (Figura 2.7c).



Figura 2.7 Esquema dos termogramas obtidos pelos diferentes métodos termogravimétricos (a) isotérmico, (b) semi-isotérmico, (c) dinâmico (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009)

Derivada da termogravimetria (DTG)

A derivada da termogravimetria (DTG) corresponde à variação da massa de uma amostra é uma função do tempo (t) ou temperatura (T) (Equação 2.2):

$$\frac{dm}{dt} = f(T \text{ ou } t) \tag{2.2}$$

Através deste método torna-se possível visualizar e esclarecer eventos ocorridos no processo de desvolatilização de uma amostra, pois uma série de picos é obtida quando ocorrem inflexões na curva TGA, sendo estes proporcionais à perda de massa, conforme representação da Figura 2.8 (a e b).



Tempo/Temperatura

Figura 2.8 Comparação entre as curvas de (a) TGA e (b) DTG (adaptado de WENDLANDT, 1986)

Os principais parâmetros fornecidos pela curva DTG são: temperatura inicial e final de degradação e temperatura onde ocorre a maior perda de massa (picos da curva DTG) (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009).

2.4.2.2. Estudo de casos encontrados na literatura

Não foram encontrados na literatura dados sobre o processo de degradação das biomassas estudadas neste trabalho (processo de pirólise) mediante TGA/DTG, por isso serão apresentados

alguns estudos de materiais lignocelulósicos a fim de auxiliar as análises apresentadas no item 4.4.2.

A degradação térmica dos principais componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) foi investigada por Yang *et al.* (2007), mediante um estudo da pirólise numa termobalança TGA (NETZSCH, STA 409C, Alemanha), com amostras comerciais (Sigma-Aldrich Chemie GmbH). As condições dos ensaios foram: massa das amostras de aproximadamente 10 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, faixa de temperatura entre 25-900°C e atmosfera inerte de nitrogênio. Os autores verificaram grandes diferenças no processo de desvolatilização dos principais constituintes da biomassa vegetal: a degradação da hemicelulose ocorreu entre 220-350°C, com perda máxima de massa em 268°C; a degradação da celulose situou-se entre 315-400°C, com perda máxima de massa em 355°C; e a lignina degradada de forma lenta e gradual por toda a faixa de temperatura, com formação de resíduo de aproximadamente 45% (Figura 2.9).



Figura 2.9 Degradação da celulose, hemicelulose e lignina (YANG et al. 2007)

A degradação da celulose resulta na formação do composto intermediário levoglucosan e liberação de quantidades moderadas de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e acido acético (CH₃COOH) na forma de voláteis. Já a degradação da hemicelulose origina maior quantidade de produtos voláteis, menos alcatrão e menos carvão que a celulose. A lignina é

termicamente mais estável que a celulose e hemicelulose, e sua degradação origina maior quantidade de carvão (MOHAN *et al.*, 2006).

Costa *et al.* (2004) analisaram a degradação do bambu (*Bambusa vulgaris* Schard) em uma balança termogravimétrica (Shimadzu, TGA-50, Japão), visando sua utilização como carvão vegetal. Os ensaios de TGA/DTG foram conduzidos com massa das amostras de 2 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, faixa de temperatura entre 25-900°C em atmosferas de inerte (N_2) e oxidante (ar) a 50 mL/min.

A Figura 2.10 apresenta as curvas termogravimétricas TGA/DTG da degradação do bambu, em atmosfera inerte (Figura 2.10a) e atmosfera oxidante (Figura 2.10b).

Na faixa de temperatura entre 25-120°C, Costa *et al.* (2004) observaram uma diminuição da massa de 7,2%, em atmosfera inerte e 9,6% em atmosfera oxidante, sendo atribuída a umidade. Na faixa de 120-400°C constataram uma redução significativa da massa das amostras para ambas as atmosferas, de aproximadamente 65%, atribuída à degradação térmica do bambu. Por fim, entre 400°C e 600°C, em atmosfera oxidante, notou-se uma rápida perda de massa devido à oxidação do material carbonáceo, e consequente formação de cinzas com teor de 1,3%. Enquanto que, em atmosfera inerte, a degradação deste material ocorreu de forma lenta e parcial entre 400°C e 900°C, com formação de resíduo de aproximadamente 11%. Os autores concluíram que em temperaturas inferiores a 400°C tem-se maior teor de materiais voláteis. Acima desta temperatura, há o aparecimento de resíduos carbonáceos (carbono fixo).

Yao *et al.* (2008) estudaram a estabilidade térmica de dez fibras naturais, incluindo bambu, haste de algodão, casca e palha de arroz através da análise termogravimétrica mediante uma termobalança (TA Instrument, TGA Q50, Estados Unidos), com amostras retidas nas peneiras de *mesh* 20 e 28. As condições dos ensaios foram: massa das amostras entre 8-10 mg, taxa de aquecimento entre 2-15°C/min, faixa de temperatura entre 25-800°C e atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 60 mL/min. Os autores identificaram através das curvas TGA/DTG um pequeno pico denominado de ombro em aproximadamente 250°C, considerado como resultado da degradação da hemicelulose e um pico distinto aproximadamente em 300°C, correspondendo à degradação da celulose. A lignina foi decomposta a partir 350°C (Figura 2.11).

Os autores concluíram que as curvas TGA/DTG foram semelhantes devido à origem lignocelulósica das fibras, e que o principal evento de desvolatilização ocorreu entre 215-310°C, com perda de massa de 60%. Nesta região ocorre a degradação da hemicelulose e celulose.



(b) Atmosfera oxidante (ar)

Figura 2.10 Curva TGA/DTG para a degradação do Bambu (Costa et al. 2004)



Figura 2.11 Curvas TGA/DTG em função da temperatura para algumas biomassas vegetais (adaptado de YAO et al., 2008)

Poletto *et al.* (2010) e Slopiecka *et al.* (2011) estudaram o comportamento térmico das madeiras de eucalipto e pinus, e álamo, respectivamente, por termogravimetria, com amostras entre 200-800 µm. As condições dos ensaios foram: massa das amostras de 10 mg, taxa de aquecimento entre 2-40°C/min, faixa de temperatura entre 25-900°C e atmosfera inerte de nitrogênio. Os dois autores identificaram três regiões distintas de perda de massa: a primeira, inferior a 110°C, atribuída à evaporação de água; a segunda, entre 177-400°C, relacionada à degradação da hemicelulose e celulose, com picos característicos e perda de massa acentuada (aprox. 75%); e a terceira, em temperatura superior a 400°C, atribuída a degradação da lignina, sem picos característicos.

Os autores concluíram que as amostras iniciam suas degradações entre as temperaturas de 210-230°C, sendo que o principal evento de degradação ocorreu a 400°C com elevada perda de massa (aprox. 75%). Em temperaturas acima de 400°C, constataram-se uma taxa de degradação lenta, devido à estabilidade térmica da lignina. Slopiecka *et al.* (2011), no entanto, ressaltam a complexidade do processo de degradação e a necessidade de uma investigação mais detalhada dos principais componentes químicos da biomassa.

2.5 MÉTODOS CINÉTICOS

Segundo Slopiecka *et al.* (2011), há vários métodos para análise dos dados cinéticos do estado sólido a partir de curvas termogravimétricas. Estes métodos podem ser divididos em dois tipos: modelos de ajuste e modelos cinéticos livres (isoconversionais), apresentados na Tabela 2.7. Os modelos de ajuste, como sugere o nome, consistem no ajuste estatístico de diferentes parâmetros cinéticos. Os modelos livres necessitam de várias curvas cinéticas para executar a análise. Os cálculos a partir de diversas curvas de diferentes taxas de aquecimento são realizados no mesmo valor de conversão, o que permite calcular a energia de ativação para cada ponto.

Modelo de ajuste não-linear		Modelo cinético livre		
Isotérmico	Não-isotérmico	Isotérmico	Não-isotérmico	
Convencional	Diferencial	Standard	Kissinger (1956)	
	Freeman-Carroll	Friedman (1964)	Ozawa (1965) e Flynn-Wall	
	(1958)		(1966)	
	Coats-Redfern (1964)	AIC (1974)	AIC (1974) e Vyazovkin	
			(1999)	
			Kissinger (1956) e Akahira-	
			Sonuse (1971)	

Tabela 2.7 Métodos experimentais para o estudo cinético de reação do estado sólido

Fonte: adaptado de Khawam (2007)

Os modelos de ajuste foram amplamente utilizados para a reação do estado sólido por causa da sua capacidade de determinar diretamente os parâmetros cinéticos a partir de uma simples medição de TGA. Em contrapartida, estes métodos sofrem vários problemas, como por exemplo, a incapacidade de determinar o modelo da reação, especialmente para os dados não-isotérmicos. Vários modelos podem ser encontrados como equivalentes estatisticamente, enquanto que os parâmetros de ajustes cinéticos podem diferir pela ordem de magnitude e, portanto, a seleção de um modelo adequado poderá ser difícil. A aplicação destes modelos pode apresentar valores mais elevados para os parâmetros cinéticos.

Comparativo a estes métodos, encontra-se os métodos cinéticos livres, que apresentam como vantagem a simplicidade de utilização e prevenção de erros relacionados à escolha de um modelo cinético. Estes métodos permitem estimativas da energia de ativação, E_a , de uma conversão específica, α_i , para um modelo independente. Repetindo esse procedimento para diferentes valores de conversão, obtém-se um perfil de E_a em função de α_i . O pressuposto é que o modelo da reação, $f(\alpha)$, é idêntico ao α_i para uma dada reação sobre diferentes condições. A desvantagem destes métodos é uma série de medições de diferentes taxas de aquecimento, na qual deve ser feito para a mesma massa de amostras e o mesmo volume de fluxo de gás inerte. Nem todos os métodos são isoconversionais: o método de Kissinger é uma dessas exceções, onde assume uma energia de ativação (E_a) constante sem precisar calcular a energia de ativação para diferentes conversões. Além disso, uma única amostra é necessária para a determinação da temperatura de início da reação de degradação (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009; SLOPIECKA *et al.*, 2011).

2.5.1 Considerações teóricas e modelos cinéticos

O estudo cinético da degradação de um material sólido consiste na determinação do grau ou função da conversão das frações de decomposição (α). A função da conversão pode ser calculada considerando a diferença de massa inicial e final de uma amostra decomposta, definida pela Equação (2.3):

$$\alpha = \frac{m_0 - m_{tt}}{m_0 - m_{fi}}$$
(2.3)

onde:

 m_0 = massa inicial da amostra (g); m_{tt} = massa da amostra no tempo t (g); m_{fi} = massa final da amostra (g).

A função da conversão de uma reação do estado sólido, $d\alpha/dt$, depende da temperatura e da massa da amostra, como apresentado na Equação 2.4:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \tag{2.4}$$

onde:

d\alpha/*dt* corresponde o grau de conversão em função do tempo,

k(T) é a constante da taxa da reação e é uma função da temperatura,

 $f(\alpha)$ é uma função do grau de conversão do mecanismo de reação.

De acordo com a equação de Arrhenius, a constante da taxa de reação é dependente da temperatura e é expressa pela Equação 2.5.

$$k = Ae^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \tag{2.5}$$

onde A é o fator pré-exponencial (min⁻¹), E_a é a energia de ativação (kJ/mol), R a constante universal dos gases (J/mol K) e T a temperatura absoluta (K).

O fator pré-exponencial representa a frequência de colisões efetivas entre as moléculas e a energia de ativação corresponde à barreira energética requerida para conversão dos reagentes em produtos (NETO, 2010).

A combinação das Equações (2.4) e (2.5) resulta na expressão fundamental (2.6) de métodos analíticos para o cálculo dos parâmetros cinéticos, a partir de dados das análises termogravimétricas.

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha) \ e^{\left(-\frac{E_{\alpha}}{RT}\right)}$$
(2.6)

A expressão da função $f(\alpha)$ e sua derivada $f'(\alpha)$ = -1 são usadas para descrever uma reação de primeira ordem, apesar de alguns autores restringirem a função matemática f(α) para a seguinte expressão:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \tag{2.7}$$

onde n é a ordem de reação.

Substituindo a Equação (2.7) na Equação (2.6), tem-se a expressão da taxa de reação na forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1-\alpha)^n \, e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \tag{2.8}$$

Sabendo que a taxa de aquecimento (β) linear é dependente da temperatura (T) e tempo (t) dos experimentos de TGA não-isotérmicos, pode-se escrever:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \tag{2.9}$$

Então, a Equação 2.8 pode ser reescrita conforme:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} (1 - \alpha)^n \, e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \tag{2.10}$$

Dentre os modelos apresentados na Tabela 2.7, serão abordados dois métodos cinéticos não-isotérmicos, sendo estes de Kissinger (1956) e Ozawa (1965) a fim de obter informações cinéticas (E_a e A) referentes ao processo de desvolatização por termogravimetria das biomassas selecionadas.

2.5.1.1 Método de Kissinger

O método de Kissinger (1956) baseia-se na obtenção de dados da degradação térmica de uma amostra que sofre modificação física ou química à medida que é aquecida, a partir da análise térmica diferencial (DTA) ou análise termogravimétrica (TGA/DTG).

Trata-se de um modelo livre não-isotérmico onde não há necessidade de calcular os parâmetros cinéticos ($E_a e A$) para várias conversões. Com isso, a energia de ativação é assumida constante para todos os valores de conversão. Assim, este método não pode detectar complexidades de reação durante o decurso da reação de decomposição.

No caso de uma reação de ordem n qualquer, o comportamento pode ser descrito pela Equação 2.10. O autor deriva esta equação para a determinação de E_a e A, baseando-se na

temperatura de pico (T_p), a qual corresponde a taxa máxima de perda de massa ($d^2\alpha/dt^2 = 0$), conforme Equação 2.11:

$$\frac{E\beta}{RT_p^2} = An \left(1 - \alpha\right)_p^{n-1} e^{\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right)}$$
(2.11)

onde $(1 - \alpha)$ corresponde a fração mássica residual no ponto de máxima perda de massa.

Aplicando logaritmo neperiano na Equação 2.11 e rearranjando, tem-se:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{ARn\left(1-\alpha\right)_p^{n-1}}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p}$$
(2.12)

O produto $n (1 - \alpha)_p^{n-1}$ é independente da taxa de aquecimento (β). Para o caso de uma reação ser de primeira ordem (n=1) a equação 2.12 torna-se:

$$ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p}$$
(2.13)

Derivando a Equação 2.13, obtém-se a seguinte expressão:

$$\frac{d\left(\ln\frac{\beta}{T_p^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E_a}{R}$$
(2.14)

A partir da Equação 2.14, a energia de ativação (E_a) pode ser determinada para diferentes taxas de aquecimento, através da inclinação da reta do gráfico de $ln \beta/T_p^2 e 1/T_p$. Em seguida, o fator pré-exponencial pode ser obtido pela Equação 2.13 substituindo os valores de R e E_a e coeficiente linear.

2.5.1.2 Método de Ozawa

O método de Ozawa (1965) é aplicado para a obtenção de parâmetros cinéticos através de curvas termogravimétricas. Neste método o peso ponderal, w, do material a ser analisado, é expresso como função da fração da quantidade estrutural, tal como um grupo, um componente, uma ligação quebrada, representado por α , conforme Equação 2.15.

$$w = f(\alpha) \tag{2.15}$$

onde α varia de acordo com a equação cinética ordinária (Equação 2.16).

$$-\frac{d\alpha}{dt} = Aexp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)f(\alpha)$$
(2.16)

Integrando-se a Equação 2.16, obtém-se a Equação 2.17, onde $\alpha_0 = \alpha$ para t = to.

$$-\int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_{t_0}^{t} exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dt$$
(2.17)

Quando a temperatura da amostra aumenta a uma taxa constante, a mudança de α é dada pela Equação 2.18:

$$-\int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T} exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT$$
(2.18)

onde a temperatura $T_0 =$ T em $t = t_0 e \beta$ é a taxa de aquecimento. Na maioria das vezes a taxa de reação é muito pequena para baixas temperaturas.

Sabendo que:

$$g(\alpha) = -\int_{0}^{1} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T} exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT$$
(2.19)

Outra aproximação é válida para o lado direito da Equação 2.19:

$$\int_{T_0}^{T} exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT = \int_0^{T} exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT$$
(2.20)

Esta integração não tem solução analítica, mas foi tabelada por Doyle (1961) como função de p, apresentado na Equação 2.21:

$$\frac{E_a}{R}p\left(\frac{E_a}{RT}\right) = \int_0^T exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)dT$$
(2.21)

Se 20<E_a/RT<60, $p\left(\frac{E_a}{RT}\right)$ pode ser aproximado pela Equação 2.22:

$$\log p\left(\frac{E_a}{RT}\right) = -2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT}$$
(2.22)

Então, a Equação de Ozawa torna-se:

$$\log g(\alpha) = \log \left(\frac{AE_a}{R}\right) - \log \beta - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT}$$
(2.23)

Uma vez que log $g(\alpha)$ é muito pequeno comparado com log A, os valores de A e E_a podem ser estimados graficamente, considerando a reação de primeira ordem. Então, estabelecese um gráfico entre log β em função de 1/T onde se obtêm linhas retas e a energia de ativação da decomposição térmica é determinada pela inclinação dada por:

$$E_a = -\frac{R}{0,4567} \frac{d(\log\beta)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$
(2.24)

A E_a pode ser usada para calcular o valor de A pela intercepção do eixo y, conforme Equação 2.25:

 $\log A = \log \beta - \log E_a + \log R + \text{const.}$ (2.25) onde o termo "const" é obtida pela equação da reta (coeficiente linear) para cada conversão.

As variáveis desconhecidas A, E_a e a forma de $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ devem ser determinadas a partir de dados experimentais. Desta forma, a cinética da reação fica completamente especificada por três partes de informação, denominadas de triplete cinético: modelo da reação [$f(\alpha)$ ou de $g(\alpha)$] e os dois parâmetros de Arrhenius (A e E_a) (NETO, 2010).

A cinética de reação de decomposição pode ser classificada da seguinte forma:

- Reação de ordem zero ocorre quando a perda ou decomposição do sólido independe da concentração do reagente e é constante com relação ao tempo;
- Reação de primeira ordem pode ser observada quando a degradação do sólido for diretamente proporcional a concentração de remanescente com relação ao tempo.
- Reação de segunda ordem verifica-se quando a velocidade de reação for proporcional ao quadrado da concentração atual do produto (NETO, 2010).

2.5.1.3 Estudos experimentais cinéticos de biomassas a partir da análise termogravimétrica

Um grande número de trabalhos vem sendo publicados visando à aplicação das técnicas termoanalíticas com o objetivo de determinar os parâmetros cinéticos de reação de decomposição térmica de compostos, poliméricos e farmacêuticos com diferentes propósitos. O primeiro objetiva a análise do ponto de transição vítrea, cura, ponto de fusão e cristalização (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009) e o segundo, permite controlar a validade de medicamentos (AHAWAM, 2007; NETO, 2010). No que tange as biomassas vegetais, poucos trabalhos foram encontros principalmente àqueles que serão discutidos neste trabalho. Por isso, decidiu-se citar algumas referências (Tabela 2.8) contextualizando o tema e resgatando informações sobre os trabalhos experimentais permitindo comparação dos resultados obtidos neste trabalho.

Autor	Biomassa	Diâmetro	Meio	Taxa de aquecimento	Método analítico	Modelo/Parâmetros
Seye <i>et al.</i> (2003)	Bagaço e palha de cana-de-açúcar, resíduos de madeira, capim elefante	<0,15mm 0,60 <dp<0,84mm 1,19<dp<2,38mm< td=""><td>Ar e argônio</td><td>20 K/min 60 K/min 100 K/min</td><td>TGA</td><td>Método integral</td></dp<2,38mm<></dp<0,84mm 	Ar e argônio	20 K/min 60 K/min 100 K/min	TGA	Método integral
Yao <i>et al</i> . (2008)	Madeiras de pino e bordo, bambu, palha de arroz, casca de arroz, bagaço de cana, talo de algodão, fibras de juta, cânhamo e fibra kenaf	3,2 <dp<6,4mm< td=""><td>Nitrogênio</td><td>2°C/min 3°C/min 5°C/min 7,5°C/min 10°C/min 15°C/min</td><td>TGA</td><td>Coats-Redfern, Friedman, OFW e Kissinger</td></dp<6,4mm<>	Nitrogênio	2°C/min 3°C/min 5°C/min 7,5°C/min 10°C/min 15°C/min	TGA	Coats-Redfern, Friedman, OFW e Kissinger
Riegel et al. (2008)	Madeira de acácia- negra	2 <dp<6mm< td=""><td>Nitrogênio</td><td>5°C/min 10°C/min 15°C/min 20°C/min 30°C/min 50°C/min</td><td>TGA</td><td>Kissinger e Ozawa</td></dp<6mm<>	Nitrogênio	5°C/min 10°C/min 15°C/min 20°C/min 30°C/min 50°C/min	TGA	Kissinger e Ozawa
Bianchi et al. (2010)	Madeiras de pínus e garapeira	0,11 <dp<0,19mm< td=""><td>Nitrogênio</td><td>5 °C/min 10 °C/min 20 °C/min 40°C/min</td><td>TGA</td><td>OFW</td></dp<0,19mm<>	Nitrogênio	5 °C/min 10 °C/min 20 °C/min 40°C/min	TGA	OFW
Slopiecka et al. (2011)	Madeira de álamo	0,2 mm	Nitrogênio	2 K/min, 5 K/min, 10 K/min 15K/min	TGA	OFW, KAS e Kissinger

Tabela 2.8 Trabalhos experimentais da literatura que aplicaram os métodos cinéticos para diferentes biomassas

3.1 BIOMASSAS VEGETAIS SELECIONADAS

No presente trabalho foram utilizadas três biomassas vegetais amazônicas: ouriço de castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa*) (Figura 3.1a), ouriço de castanha de sapucaia (*Lecythis pisonis*) (Figura 3.1b) e caroço de tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) (Figura 3.1c).





(a) Ouriço (mesocarpo) de castanha-do-brasil

(b) Ouriço (mesocarpo) de castanha de sapucaia



(c) Caroço (endocarpo) do fruto do tucumã

Figura 3.1 Imagens das biomassas selecionadas

As biomassas selecionadas neste trabalho são resíduos provenientes do consumo das sementes da castanheira e sapucaia, e do fruto do tucumã, os quais estão fortemente presentes na dieta da população da Região Norte. Os resíduos foram coletados no perímetro urbano e rural da cidade de Parintins (Figura 3.2), interior do estado do Amazonas, devido à facilidade de obtenção e disponibilidade.



Figura 3.2 Local de coleta das biomassas (i3Geo)

A castanha-do-brasil também conhecida como castanha-do-pará, é um fruto oriundo da castanheira (*Bertholletia excelsa*) que pertence à família *Lecythidaceae*. As castanheiras são árvores de grande porte, que vivem centenas de anos e chegam a atingir 50 m de altura e diâmetros que podem alcançar até 3 m na base. Seu tronco coberto por uma casca escura é cilíndrico e sem galhos até a copa (SOUZA *et al*, 2004).

O fruto da castanheira é classificado como pixídio imperfeito, conhecido comumente como ouriço, tendo formato esférico ou levemente globoso-deprimido, de 0,08 a 0,16 m de diâmetro e com peso entre 0,5 kg e 1,5 kg. Seu mesocarpo é extremamente rígido constituído de

células pétreas, lenhoso, de cor castanha, contendo de 12 a 25 sementes, mais ou menos triangulares, com polpa branco-amarelada (BENTES, 2007; SERRANO, 2005). As amêndoas encontradas nas sementes têm elevado valor nutricional, sendo extremamente ricas em proteínas e gorduras.

A sapucaia é uma árvore pertencente à família *Lecythidaceae*, a mesma a qual pertence à castanheira-do-brasil. Esta árvore é característica de florestas pluviais atlânticas, podendo atingir até 30 metros de altura e diâmetro do tronco de 1 m, com folhas simples de até 0,15 m de comprimento que quando jovens têm coloração rosa e posteriormente verde. Sua distribuição estende-se desde o Ceará até o Rio de Janeiro, com maior concentração no sul da Bahia e no norte do Espírito Santo, além da Região Amazônica, onde é encontrada naturalmente (BRAGA *et al.*, 2007).

Seu fruto conhecido como castanha de sapucaia, sapucainha, pau de cachimbo, papo de anjo, fruta de cotia e fruta da lepra, caracteriza-se por apresentar forma arredondada semelhante a uma urna, com casca rígida e de aparência lenhosa, tendo sua abertura através de um opérculo onde libera as sementes (castanhas) comestíveis e saborosas (SILVA, 2001).

O tucumã também conhecido como tucumã-do-amazonas pertence à família *Arecaceae* e caracterizado por ser uma palmeira monocaule podendo atingir até 25 m de altura, com caule e espinhos nos entrenós medindo em média 0,25 m de diâmetro. Sua ocorrência dá-se na Colômbia, Venezuela, Trinidad, Guianas, Bolívia e Brasil, nos estados Acre, Mato Grosso, Pará Rondônia, Roraima e principalmente no Amazonas (MIRANDA *et al.*, 2001).

O fruto do tucumã é classificado entre subgloboso e ovóide, atingindo dimensões entre 0,033 m e 0,056 m. Este fruto possui epicarpo (casca) liso, mesocarpo (polpa) carnoso, oleoso e fibroso e endocarpo (caroço) duro-lenhoso (MIRANDA e RABELO, 2008).

3.2 PROCESSO DE MOAGEM DAS BIOMASSAS

As biomassas inicialmente tiveram seu tamanho reduzido manualmente com a ajuda de um martelo, e em seguida foram submetidas ao processo de moagem em um de moedor martelo elétrico (Tigre S.A., CV2, Brasil) acoplado a um motor de indução de 3800 rpm, CV5 (General Electric, 25.4062.405, Brasil) (Figura 3.3a).



(b) Tela e martelos no interior do moinho

(a) Moinho de marteloFigura 3.3 Equipamento utilizado na moagem

Uma tela com malha de aproximadamente 0,02 m (Figura 3.3b) reveste o interior do moedor, abaixo de suas lâminas, tendo como função auxiliar a moagem e separação das partículas sólidas.

O moinho foi alimentado com aproximadamente 0,05 kg/seção de moagem, com tempo de permanência de 30 s para o caroço de tucumã e ouriço de castanha-do-brasil, e 20 s para o ouriço de sapucaia, além dos 16 s adicionais referentes à parada completa do motor. Estas condições foram determinadas após testes de 10 s, 20 s e 30 s.

A Figura 3.4 apresenta a distribuição granulométrica das biomassas moídas nos tempos preestabelecidos.



Figura 3.4 Distribuição granulométrica das biomassas após o processo de moagem

3.3 AMOSTRAGEM

A amostragem foi realizada através de um alimentador vibratório (Fritsch, Laborette 24, Alemanha) acoplado a um divisor rotativo de amostras (Fritsch, Laborette 27, Alemanha) (Figura 3.5a). Neste experimento, as partículas das biomassas escoaram gradativamente através de um funil anexado a calha do alimentador vibratório (Figura 3.5b) levando as mesmas ao divisor rotativo de amostras (Figura 3.5b), onde o material sólido foi subdividido em 8 frascos de vidro. A intensidade de vibração aplicada foi de 15 Hz. Este procedimento foi repetido até a obtenção da massa adequada, aproximadamente 60 g, sendo esta utilizada em todos os experimentos de caracterização realizados neste trabalho.



(a) Alimentador vibratório e divisor rotativo de amostras(b) Escoamento das partículas de biomassa na calha vibratória

Figura 3.5 Equipamentos utilizados na amostragem

3.4 PARÂMETROS ESTATÍSTICOS

Os resultados referentes às caracterizações das propriedades das biomassas foram analisados mediante o cálculo do erro relativo médio absoluto e desvio padrão, conforme as Equações 3.1 e 3.2, respectivamente:

• Erro Relativo Médio Absoluto, ERMA (%):

$$ERMA = 100 \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{|x_e - x_t|}{x_e}$$
(3.1)

onde:

n = número total de amostras

 $x_e = valor experimental$

 $x_t = valor teórico$

• Desvio Padrão, Σ:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (x_{i,s} - \bar{x})^2}$$
(3.2)

onde:

 $x_{i,s} = i$ - ésimo valor do parâmetro de referência $\bar{x} =$ média amostral

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS

3.5.1 Distribuição granulométrica e diâmetro médio de Sauter

A distribuição granulométrica foi determinada pelo método de peneiramento, onde o material moído foi separado por um conjunto de peneiras padrão da série Tyler (Granutest, Brasil) de números 6 a 100 (3360 μ m a 150 μ m), mantendo-se $\sqrt{2}$ entre a abertura das malhas.

Os ensaios de peneiramento foram conduzidos utilizando uma massa de amostra de 10 g e séries de 5 peneiras, as quais foram submetidas à vibração de intensidade de 9 por 15 min (Produtest, Modelo T, Brasil). Estas peneiras foram pesadas antes e depois do processo de separação, usando uma balança semi-analítica (Gehaka, BG 4000, Brasil), onde após a determinação da massa, obteve-se a fração mássica retida em cada peneira (x_i).

A partir da distribuição granulométrica, optou-se por utilizar as partículas retidas em três diâmetros médios entre peneiras, sendo estes: 510 μ m (grupo B), 1015 μ m (grupo D) e 2030 μ m (grupo D). Os grupos apresentados correspondem à classificação de Geldart (1986). A escolha destes tamanhos visou sua aplicabilidade futura em reatores de leito fluidizado para fins energéticos.

Após a escolha dos diâmetros de partícula, calculou-se o diâmetro médio de Sauter (\bar{d}_p) em triplicata, através da relação entre a fração mássica retida na peneira *i* (x_i) e diâmetro médio entre duas peneiras consecutivas (d_i), de acordo com a Equação 3.3.

$$\bar{d}_p = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{\bar{d}_i}}$$
(3.3)

Onde o diâmetro médio entre duas peneiras foi obtido conforme Equação 3.4:

$$\bar{d}_i = \frac{d_{pi} + d_{pi+1}}{2} \tag{3.4}$$

A Figura 3.6 apresenta imagens das partículas moídas e separadas com seus respectivos diâmetros médios de Sauter.

3.5.2 Esfericidade

A esfericidade das biomassas foi determinada com a ajuda do software APOGEO versão 1.0 (Figura 3.7), desenvolvido em linguagem de programação Java SE, no Laboratório de Tecnologia de Partículas e Processos Multifásicos (LaProM) (SILVA e TANNOUS, 2012). O método consistiu na captura de imagens de 100 partículas de cada biomassa moída através de um scanner (HP, Scanjet 3800) e processamento pelo software, obtendo-se as dimensões maiores e menores para a determinação da esfericidade.

As biomassas moídas foram classificadas como irregulares, pois não foi possível associálas as geometrias regulares existentes. Com isso, foram determinadas duas dimensões (Figura 3.8) e duas equações foram usadas para o cálculo da esfericidade (Riley, 1941 e Massarani/ Peçanha, 1986). As definições das equações estão apresentadas a seguir:

Riley (1941): raiz quadrada da razão entre os diâmetros correspondentes as circunferências inscrita (d_{ci}) e circunscrita (d_{cc}),

$$\varphi = \sqrt{\frac{d_{ci}}{d_{cc}}} \tag{3.5}$$

Massarani e Peçanha (1986): razão entre os diâmetros das circunferências inscrita (d_{ci}) e circunscrita (d_{cc}).

$$\varphi = \frac{d_{ci}}{d_{cc}} \tag{3.6}$$

CAP. 3 MATERIAIS E MÉTODOS



Figura 3.6 Amostras das biomassas após o processo de moagem e peneiramento



Figura 3.7 Interface do software APOGEO com partículas do caroço do fruto do tucumã ($\bar{d}_p = 499,4 \ \mu m$)



Figura 3.8 Diâmetro da circunferência inscrita (dci) e circunscrita (dcc) de uma partícula do caroço do fruto do tucumã ($\bar{d}_p = 499,4 \,\mu$ m) obtida por microscopia eletrônica de varredura

3.5.3 Massa Específica

3.5.3.1 Massa especifica real

A massa específica real foi determinada através de um picnômetro a gás de Hélio (Micromeritics, AccuPyc 1330 V2.02, EUA) no Laboratório de Análise e Caracterização de Produtos e Processos (LCPP) da FEQ/UNICAMP.

O equipamento é constituído por duas câmaras de volumes conhecidos: uma câmara contendo uma célula $(11,95 \times 10^{-6} \text{ m}^3)$ onde foi colocada a amostra e uma câmara de referência $(9,18 \times 10^{-6} \text{ m}^3)$, ligadas por uma válvula. Antes do início da análise, a amostra foi submetida a 20 purgas para a remoção de impurezas.

As condições operacionais utilizadas neste ensaio foram: temperatura média 28°C, taxa de equilíbrio de 6,89407 Pa/min e pressão de preenchimento de 19,5 psig (1,344 x 10^5 Pa).

O volume do sólido (V_s) foi determinado pela diferença entre o volume da célula com a amostra (V_a) e o volume de referência (V_r) relacionado às diferenças de pressão após a pressurização da câmara com a amostra (P_1) e a pressão após a conexão da câmara de referência com a câmara da amostra (P_2), conforme Equação 3.7:

$$V_{s} = V_{a} - \frac{V_{r}}{\left(\frac{P_{1}}{P_{2}} - 1\right)}$$
(3.7)

Na Tabela 3.1 estão apresentados os dados da massa inicial das biomassas para cada diâmetro médio e os volumes de sólido determinados pela Equação 3.5. A massa das biomassas foi medida em uma balança analítica (Gehaka, AG200, Brasil).

A massa especifica real foi calculada pela razão entre a massa do sólido (m_s) e o volume do sólido da partícula (V_s) , de acordo com a Equação 3.8.

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s} \tag{3.8}$$

O picnômetro foi programado para efetuar 10 leituras de cada amostra, sendo o resultado final da massa específica real a média entre elas.

- 42 -

Biomassa	\bar{d}_p (µm)	m_s (kg)	V_s (m ³)
Ouriço de castanha- do-brasil	499,2	$3,41 \times 10^{-3} \pm 5 \times 10^{-8}$	$2,33 \times 10^{-6} \pm 8,6 \times 10^{-10}$
	986,4	$3,07 \times 10^{-3} \pm 5 \times 10^{-8}$	$2,09 \times 10^{-6} \pm 1,1 \times 10^{-9}$
	2004,8	$3,13 \times 10^{-3} \pm 5 \times 10^{-8}$	$2,15x10^{-6} \pm 1,2x10^{-9}$
Ouriço de sapucaia	497,3	$2,50 \text{ x}10^{-3} \pm 5 \text{ x}10^{-8}$	$1,69 \times 10^{-6} \pm 1,5 \times 10^{-9}$
	976,1	$2,86 \text{ x}10^{-3} \pm 5 \text{ x}10^{-8}$	$1,94 \times 10^{-6} \pm 6,9 \times 10^{-9}$
	1973,4	$2,67 \times 10^{-3} \pm 5 \times 10^{-8}$	$1,80 \times 10^{-6} \pm 4,1 \times 10^{-9}$
Caroço do fruto do tucumã	499,4	$4,50 \text{ x}10^{-3} \pm 5 \text{ x}10^{-8}$	$3,12 \times 10^{-6} \pm 3,8 \times 10^{-9}$
	994,5	$5,28 \text{ x} 10^{-3} \pm 5 \text{ x} 10^{-8}$	$3,70 \times 10^{-6} \pm 1,8 \times 10^{-9}$
	2018,8	$6,00 \text{ x} 10^{-3} \pm 5 \text{ x} 10^{-8}$	$4,21x10^{-6} \pm 1,9x10^{-9}$

Tabela 3.1 Dados das massas iniciais e volumes de sólidos para as diferentes biomassas e diâmetros médios

3.5.3.2 Massa específica aparente

A massa específica aparente foi determinada através de um porosímetro de mercúrio (Aminco, N.5-7118, Estados Unidos) pertencente ao Laboratório de Revestimentos Cerâmicos da Universidade Federal de São Carlos.

Nesta análise foram usados pedaços *in natura* do ouriço de castanha-do-brasil (0,1444 g), ouriço de sapucaia (0,1479 g) e caroço do fruto do tucumã (0,1207 g), devido a limitações operacionais do equipamento. Estes pedaços foram alocados em um penetrômetro (2,0x10⁻⁶ m³) previamente pesado em uma balança analítica (Quimis, Q-500L2010C, Brasil). Na sequência o penetrômetro com a amostra foi evacuado para a retirada de ar e depois preenchido com mercúrio, determinando-se a massa total (m_t).

A massa do mercúrio foi determinada pela diferença entre a massa total e as massas do penetrômetro e da amostra. Sabendo-se a massa específica do mercúrio (13600 kg/m³), determinou-se o volume ocupado (V_m) por este no penetrômetro.

A diferença entre o volume do penetrômetro vazio (V_c) e o volume ocupado pelo mercúrio (V_m) fornece o volume da amostra (V_a), de acordo com a Equação 3.9:

$$V_a = V_c - V_m \tag{3.9}$$

Com o volume da amostra (V_a) determinado e a massa da amostra (m_a) previamente pesada, calculou-se a massa específica aparente, através da Equação 3.10:

$$\rho_p = \frac{m_a}{V_a} \tag{3.10}$$

3.5.4 Porosidade das partículas

A porosidade das partículas foi determinada através da razão entre as massas específicas, aparente (ρ_p) e real (ρ_s), conforme Equação 3.11 (BASU, 2010):

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_s} \tag{3.11}$$

3.5.5 Morfologia

As técnicas de microscopia de luz e a microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas a fim de obter informações detalhadas das microestruturas das biomassas estudadas.

3.5.5.1 Microscopia de luz

As micrografias das partículas foram obtidas mediante um microscópio de luz (Olympus, BX51, Japão) com câmera digital acoplada (DP Controller, Olympus, Japão), pertencente ao Laboratório de Biologia Vegetal do Instituto de Biologia (IB) da UNICAMP.

Primeiramente as biomassas foram cortadas em lâminas com espessura de 40 µm através de um micrótomo deslizante (Leica, SM 2010R, Alemanha) (Figura 3.9).

Em seguida, as lâminas foram clarificadas com hipoclorito de sódio (20%), submetidos à dupla coloração mediante uma solução de safrablau por aproximadamente 5 min e lavados em água destilada para retirada do excesso do corante. A solução de safrablau corresponde a uma solução de: 5 mL de solução aquosa de safranina 1%, 95 mL de solução aquosa de azul de astra 1% e 2 gotas de ácido acético glacial.

A partir das lâminas coradas, placas de vidro foram montadas com gelatina glicerinada e colocadas no microscópio para a obtenção das imagens.



Figura 3.9 Micrótomo deslizante utilizado para cortar as biomassas

3.5.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A obtenção das micrografias deu-se através de um microscópio eletrônico de varredura (Leo, Leo 440i, Inglaterra) do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ/UNICAMP.

As amostras das biomassas foram inicialmente submetidas ao processo de recobrimento no equipamento sputter coater (VG Microtech, SC7620, Inglaterra). Neste processo, uma fina camada de ouro (Au) foi depositada na superfície da amostra permitindo a condução dos elétrons que atingem sua superfície. Após este recobrimento, as amostras foram levadas ao MEV, para realização das análises, aplicando-se uma corrente igual a 100 pA através de um filamento capilar de tungstênio, bem como uma diferença de potencial de 15 kV para aceleração dos elétrons emitidos em direção à amostra. As imagens foram obtidas mediante detecção dos elétrons secundários emitidos pela amostra.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS

3.6.1 Composição química

A determinação dos teores dos polissacarídeos e lignina das biomassas foi realizada no Laboratório de Fisiologia Vegetal do Instituto de Biologia (IB) da UNICAMP.

3.6.1.1 Determinação dos teores de polissacarídeos

A determinação dos teores dos polissacarídeos (pectina, hemicelulose total e celulose) foi baseada no método de Kamisaka (1990) e no método de ácido fenol-sulfúrico (DUBOIS, 1956), consistindo na separação destes componentes por extração e quantificação pelo teor de glicose. O teor de hemicelulose total corresponde à soma das frações, solúvel e insolúvel, das biomassas.

Com relação à fração de pectina, esta foi determinada a fim de seguir a metodologia adotada. No entanto, sabe-se que este polissacarídeo é encontrado principalmente no albedo dos citros ou polpa (ex: maçã e laranja) (UENOJO *et al.*, 2007).

A fim de verificar a reprodutibilidade do método, foram utilizadas 3 amostras de $1,5x10^{-4}$ kg (m_a) de cada biomassa, sendo que para cada amostra realizaram-se 3 repetições, totalizando 9 ensaios.

Na Figura 3.10 está apresentado o diagrama simplificado do procedimento adotado para a obtenção dos teores de pectina, hemicelulose total e celulose.

Inicialmente, as amostras das biomassas foram moídas em um moedor de bolas (Marconi, MA701/21, Brasil), resultando em um pó, que foi homogeneizado com 5 mL de água destilada em um misturador vortex (Velp Scientífica, ZX3F20230176, Itália) e centrifugado por 10 min à frequência de 1000 x_g .

Na sequência, o material sólido resultante foi inserido em uma solução com 5 mL de água, 5 mL de acetona (CH₃(CO)CH₃) e uma mistura metanol (CH₃OH)/clorofórmio (CHCl₃) 1/1 (v/v). A mistura formada foi centrifugada, originando um material sólido, o qual foi transferido para uma capela, onde permaneceu por 24 h à temperatura ambiente. Após este tempo, o mesmo foi colocado em uma solução de 5 mL de R-amilase pancreática (Sigma Chemical Co, tipo I-A, EUA, 2 unidades/ml) e 0,1 M da solução tampão de acetato de sódio (CH₃COONa) (pH = 6,5) por 3 h a 37°C.

A solução resultante foi centrifugada e o sedimento onde os componentes de interesse estavam presentes (polissacarídeos) foi recuperado, enquanto que o amido foi retirado junto com a solução sobrenadante. A partir do sedimento recuperado, 3 extrações foram realizadas, utilizando 3 mL de oxalato de amônio ($(NH_4)_2C_2O_4$) a 20 mM (pH = 4), sendo que para cada repetição, a mistura foi mantida a 70°C por 1 h. Deste processo extraiu-se a fração de pectina, que ficou no líquido sobrenadante, em uma mistura pectina-oxalato, resultando em um volume final (V_f) de 9 mL. As etapas de remoção de amido e obtenção da pectina foram realizadas a fim de confirmar a presença destes componentes na estrutura vegetal das biomassas. No entanto, sabe-se que estes são encontrados principalmente em raízes, caules e sementes, maça e frutas cítricas, respectivamente.

O resíduo sólido resultante da centrifugação foi utilizado para a obtenção da hemicelulose solúvel, por extração com 3 mL de hidróxido de sódio (NaOH) (0,1M) a temperatura ambiente. Esta mistura foi colocada num dessecador a vácuo e depois centrifugada por 10 min. A fração de hemicelulose solúvel ficou diluída no líquido sobrenadante, com V_f de 3 mL.

A fração de hemicelulose insolúvel foi extraída com 2 mL de hidróxido de sódio 17,5% (m/v), por 8 h à temperatura ambiente, mantendo-se a mistura num dessecador a vácuo. Posteriormente, esta mistura foi centrifugada obtendo-se um V_f de 4 mL de líquido sobrenadante.

O sólido resultante da extração da hemicelulose insolúvel foi misturado com 5 mL de água destilada, 5 mL de 1 mM de ácido acético (CH₃COOH) e 5 mL de etanol (CH₃CH₂OH), e em seguida seco a 37°C. Esta fração foi dissolvida em 5 mL de acido sulfúrico (H₂SO₄) (72%) por 2 h, a temperatura ambiente, e então diluída 30 vezes com água destilada, para obtenção da fração de celulose, resultando em um V_f de 150 mL.

Alíquotas das soluções (A_s) contendo as frações dos compostos analisados foram separadas e colocadas em tubos de ensaio diferentes, sendo 350 μ L da solução contendo pectina, 10 μ L da solução contendo celulose, 20 μ L da solução contendo a fração de hemicelulose solúvel e 20 μ L da solução contendo a fração de hemicelulose insolúvel. Cada tubo de ensaio teve seu volume completado com água até atingir 500 μ L. Em seguida, foram adicionados 500 μ L de solução de fenol (5%) e 2 mL de ácido sulfúrico. Após a adição de todos os reagentes, os tubos foram agitados manualmente e posto na capela por cerca de 10 min.

A concentração final de pectina, celulose e hemicelulose total (solúvel e insolúvel) em cada solução diluída foi determinada de acordo com o método de ácido fenol-sulfúrico (DUBOIS, 1956), usando a glicose como padrão, em um espectrofotômetro UV Visível (Femto, Modelo 600, Brasil) na absorbância de 490nm. O método baseia-se na propriedade de que açúcares simples (polissacarídeos e derivados) produzem uma cor amarelo-alaranjado, quando tratadas com fenol e ácido sulfúrico concentrado.



Figura 3.10 Diagrama simplificado da extração dos polissacarídeos (pectina, hemicelulose total e celulose)

A absorbância de cada polissacarídeo na mistura final, descrita acima, foi mensurada usando como referência, oxalato de amônio ($(NH_4)_2C_2O_4$), hidróxido de sódio (NaOH) e água (H₂O) (Tabela 3.2).

Polissacarídeo	olissacarídeo Mistura final		Referênciaparaabsorbância (branco)	
Pectina		Pectina (350 µL), fenol (5%, 500 µL)	$(\mathbf{NH}_{1}) \cdot \mathbf{C}_{1} \mathbf{O}_{2} (20 \text{ mM})$	
		ácido sulfúrico (2 mL)	$(1\sqrt{14})_{2}C_{2}O_{4}(20)$ (11)	
Hemicelulose s	solúvel	HCS (20 µL), fenol (5%, 500 µL) ácido	NaOH (0,1 M)	
(HCS)		sulfúrico (2 mL)		
Hemicelulose ins	solúvel	HCIS (20 µL), fenol (5%, 500 µL) ácido	NaOH (17,5%, m/v)	
(HCIS)		sulfúrico (2 mL)		
Celulose		Celulose (10 µL), fenol (5%, 500 µL)	ЦО	
		ácido sulfúrico (2 mL)	H ₂ O	

Tabela 3.2 Referências de absorbância em função do tipo de polissacarídeo

Curva de calibração para obtenção da massa de polissacarídeos

As massas dos polissacarídeos (pectina, hemicelulose total e celulose) foram determinadas a partir da curva de calibração (ajuste linear) baseada na massa de glicose em função de sua absorbância (Figura 3.11).

A partir destes dados, o teor de polissacarídeos na biomassa foi determinado através da Equação 3.12:

$$T_{pl} = \left(\frac{m_p}{m_a} \frac{V_f}{As} \frac{1}{10}\right) \tag{3.12}$$

onde:

 T_{pl} = teor de polissacarídeos (%),

 m_p = massa de polissacarídeo (µg),

 m_a = massa de amostra (g),

 V_f = volume final onde o polissacarídeo ficou dissolvido (mL),

As = alíquota de solução utilizada na análise (mL).



Figura 3.11 Curva de calibração da massa de glicose em função da absorbância

3.6.1.2 Determinação do teor de lignina total

O teor de lignina total (solúvel e insolúvel) foi determinado através do método de Klason (BOYES *et al.* 2001), conforme descrição abaixo.

As amostras em pedaços das biomassas inicialmente foram congeladas em nitrogênio líquido, liofilizadas (Liotop, L101, Brasil) e depois moídas em moedor de bolas (Marconi, MA701/21, Brasil). Após a moagem, aproximadamente $2,0x10^{-4}$ kg foram colocados em um extrator de Soxhlet com 500 mL de acetona por 8 h, visando à remoção de componentes, que poderiam formar pseudolignina, provenientes da decomposição da hemicelulose e celulose, e comprometer os resultados. O extrato resultante foi levado à capela para secagem a temperatura ambiente.

Na sequência, o extrato seco (E_s) foi colocado em frascos de vidro de 15 mL com 3 mL de ácido sulfúrico. Os frascos foram agitados em um misturador vórtex (Velp Scientífica, ZX3F20230176, Itália) por 1 min e posteriormente colocados no gelo para conservar as amostras. Em seguida, os mesmos foram postos em banho-maria a 20°C e agitados por 1 min no misturador vórtex em intervalos de 10 min. Esta etapa teve duração de 2 h. A solução obtida na etapa anterior foi colocada em tubos de 125 mL com 112 mL de água deionizada (água MilliQ). Em seguida estes tubos foram transferidos para uma autoclave (Phoenix, AV75, Brasil) com tempo de permanência de 60 min a 121°C. Depois, as amostras foram resfriadas e filtradas a vácuo, utilizando filtros de microfibra de vidro (secos a 105°C, por 24 h, em estufa e guardados em dessecador). Estes filtros foram lavados com 200 mL de água MilliQ pré-aquecida a 50°C para remover resíduos de ácidos e açúcares, obtendo-se o volume da solução formada (V_{sf}).

Uma alíquota de 5 mL do líquido obtido na filtração, teve sua absorbância lida em 205 nm para a determinação da lignina solúvel (%), conforme Equação 3.13. O fator diluição (D) de 50 é referente a 1 mL da solução diluída em 49 mL de água.

$$T_L = \frac{A_b}{l.a_b} \frac{V_{sf}D}{1000E_s} \ 100 \tag{3.13}$$

onde:

- T_L = teor de lignina solúvel (%),
- A_b = absorbância (-),
- l = comprimento da cubeta (1 cm),

 a_b = absorvidade, igual a 110 l/g cm,

 V_{sf} = volume da solução final onde o polissacarídeo ficou retido (L)

- D = fator de diluição, igual a 50,
- $E_s = massa seca (g).$

O sólido retido no filtro foi colocado em placas de petri e levado à estufa por 24 h a 105°C para remoção da umidade. A massa final resultante deste procedimento foi considerada como massa de lignina insolúvel.

3.6.2 Composição elementar

A obtenção dos teores de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) em base seca foi realizada através de um analisador elementar CHN (Perkin Elmer, Series II 2400, EUA) pertencente à Central Analítica do Instituto de Química (IQ) da USP.

O procedimento para a determinação da composição elementar das biomassas consistiu primeiramente na oxidação completa de aproximadamente 10^{-6} kg das amostras a 925°C em um tubo de quartzo com atmosfera de oxigênio em excesso. Em seguida, um fluxo de gás contendo dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O) e óxidos de nitrogênio (N_xO_x) resultantes da combustão, atravessou uma coluna de redução à 750°C com cobre metálico, reduzindo os óxidos de nitrogênio à nitrogênio gasoso (N₂). Depois esses gases foram arrastados por He para um reator de mistura e mantidos em condições controladas de pressão, temperatura e volume, sendo transferidos posteriormente para a zona de detecção, onde foram separados e detectados por condutividade térmica e convertidos em teores de C, H e N, expressos em porcentagem mássica.

A determinação do teor de enxofre (S) foi realizada através da técnica de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma (ICP-AES) (Spectro, Arcos SOP, Estados Unidos). O procedimento inicial consistiu em queimar aproximadamente $1,5x10^{-5}$ kg das amostras das biomassas em um frasco de Schoniger, hermeticamente fechado, onde o enxofre foi convertido no íon sulfato (SO₄²⁻). O frasco foi mantido fechado por 3 h para que todo o SO₄²⁻ formado fosse absorvido no líquido absorvente (água). Por fim, o teor de enxofre das amostras foi quantificado mediante uma curva de calibração com padrão certificado para o enxofre a partir de seu comprimento de onda.

O teor de oxigênio foi determinado pela diferença entre os teores de C, H e N. O teor de cinzas não será considerado neste caso, pois não foi possível a sua quantificação.

3.6.3 Composição imediata

A composição imediata das partículas das biomassas em base seca foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Sistemas Particulados (LDPSP) da FEQ/UNICAMP. Os ensaios foram realizados em duplicata com partículas de menor diâmetro (aprox.. 500 µm), baseando-se no trabalho de Farias (2012), que constatou que a variação do diâmetro não influencia significativamente esta propriedade.

3.6.3.1 Determinação do teor de umidade

A determinação do teor de umidade foi baseada na norma padrão ASTM E871-82 (2006) (*Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels*).
Inicialmente placas de petri secas e taradas, com aproximadamente 0,05 kg de biomassa foram levadas a uma estufa (Quimis, Q314M-242, Brasil) previamente aquecida a $103 \pm 1^{\circ}$ C por 16 h. Depois, o recipiente e a amostra foram retirados da estufa e colocados num dessecador por 1 h para a determinação da massa remanescente. Na sequência foram recolocados na estufa por 2 h e postos no dessecador por 1 h, determinando-se uma nova massa. Este procedimento foi repetido até que a variação da massa final fosse inferior a 0,2%. O cálculo do teor de umidade das amostras foi realizado conforme Equação 3.14.

$$TU = \left[\frac{(m_i - m_f)}{(m_i - m_r)}\right] \times 100 \,(\%) \tag{3.14}$$

onde:

 $m_i = \text{massa inicial da amostra + recipiente(kg)},$

 m_f = massa final da amostra + recipiente (kg),

 m_r = massa do recipiente (kg).

3.6.3.2 Determinação do teor de materiais voláteis

O teor de materiais voláteis foi determinado de acordo com a norma padrão ASTM E872-82 (2006) (*Standard Test Method for Volatile in the Analysis of Particulate Wood Fuels*).

Primeiro, um cadinho de porcelana de 50 mL com tampa foi pesado e sua massa anotada. Em seguida, foi adicionado no mesmo 10^{-3} kg de amostra livre de umidade, pesando-o novamente para a determinação da massa inicial. Depois, o cadinho com a amostra foi levado a mufla previamente aquecida a 950 ± 20°C por exatamente 7 min, e posteriormente colocado no dessecador por 1 h, determinando-se a massa final. O teor de materiais voláteis (MV) foi determinado através da Equação 3.15.

$$MV = \left[\frac{(m_i - m_f)}{(m_i - m_{ca})}\right] \times 100 \,(\%)$$
(3.15)

onde:

 m_i = massa inicial da amostra + cadinho (kg), m_f = massa final da amostra + cadinho (kg), m_{ca} = massa do cadinho (kg). 3.6.3.3 Determinação do teor de cinzas

Para determinação do teor de cinzas, a norma padrão ASTM E1755-01 (*Standard Test Method for Ash in Biomass*) foi utilizada como referência.

O primeiro passo foi levar um cadinho de porcelana de 50 mL sem tampa à mufla previamente aquecida a 575 \pm 25°C por 3 h e depois deixá-lo num dessecador por 1 h para determinar sua massa. O cadinho retornou a mufla por mais 1 h a mesma temperatura para determinação de uma nova massa. Esse procedimento foi repetido até que a variação entre as massas fosse inferior a 3,0x10⁻⁷ kg, determinando-se assim a massa inicial. Depois, 10⁻³ kg de biomassa foi adicionado no cadinho seco e levado a mufla previamente aquecida a 575 \pm 25°C por 4 h e posto num dessecador por 1 h para a determinação da massa remanescente. Na sequência, o cadinho foi levado novamente a mufla, em intervalos de 1 h, até que a massa após o resfriamento fosse constante, determinando-se a massa final. O teor de cinzas (CZ) foi calculado de acordo com a Equação 3.16.

$$CZ = \left[\frac{(m_f - m_{ca})}{(m_i - m_{ca})}\right] \times 100 \ (\%)$$
onde:
$$m_i = \text{massa inicial da amostra + cadinho (kg)},$$
(3.16)

 $m_f = massa$ final da amostra + cadinho (kg),

 $m_{ca} =$ massa do cadinho (kg).

3.6.3.4 Determinação do teor de carbono fixo

O teor de carbono fixo (CF) é uma medida indireta e foi calculado a partir da diferença entre os teores de materiais voláteis e cinzas através da Equação 3.17:

$$CF(\%) = 100 - (CZ - MV)$$
 (3.17)

3.7 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS

3.7.1 Poder Calorífico Superior (PCS) e Poder Calorífico Inferior (PCI)

O PCS em base seca foi determinado através de uma bomba calorimétrica adiabática (Analis, Bélgica) mediante adaptação da norma ASTM D240-09 (*Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter*) (SÁNCHEZ, 2010). Os ensaios foram realizados em triplicata no Laboratório de Sistemas Térmicos da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) da UNICAMP.

O procedimento de determinação do PCS consistiu inicialmente na confecção de uma pastilha de formato cilíndrico, a partir da compressão de 10^{-3} kg de amostra de biomassa e a ponta de um fio de algodão de 0,15 m. Salienta-se que neste experimento foram utilizados somente partículas com menores diâmetros (aprox.. 500 µm) das biomassas, baseando-se nos resultados apresentados por Farias (2012) para esta propriedade.

Após a confecção da pastilha, um fio de ignição de ferro com 0,12 m de comprimento foi ligado aos terminais elétricos da bomba e a pastilha foi colocada num cadinho de quartzo, conectando o fio de algodão ao fio de ignição.

O passo seguinte foi pressurizar a bomba com oxigênio sintético a 30 bar (3×10^3 kPa) e mergulhá-la em um recipiente de paredes duplas, contendo 2,7 L de água, com agitação, para assegurar a uniformidade da temperatura da água ao redor da bomba.

A combustão da pastilha foi iniciada mediante a aplicação de uma corrente alternada de 8 Ampères por 5 s nos terminais da bomba, elevando a temperatura da água em virtude da liberação de energia do processo. A elevação da temperatura (T) é medida em função do tempo, conforme Equação 3.18:

$$T = T_c - T_a - r_1(b - a) - r_2(c - b)$$
(3.18)

onde:

a = tempo de ignição (s),

b = tempo em que a elevação de temperatura alcança 60% do total (s),

c = tempo em que a temperatura torna-se constante (s),

- T_a = temperatura no momento da ignição (°C),
- T_c = temperatura no tempo c (°C),

 r_1 = razão na qual a temperatura elevou-se durante o período de 5 min antes da ignição (°C/s),

 r_2 = razão na qual a temperatura elevou-se durante o período de 5 min após o tempo no qual a temperatura permanece constante (°C/s).

A bomba foi retirada do recipiente contendo água e despressurizada. Na sequência, o interior da bomba, incluindo os eletrodos e suporte da amostra, foi lavado com água destilada, e a água da lavagem foi recolhida num béquer e titulada com solução padrão de carbonato de sódio (Na₂CO₃), usando alaranjado de metila para a determinação da correção do calor de formação do ácido nítrico (HNO₃).

Com isso, pode-se determinar o Poder Calorífico Superior a partir da Equação 3.19, em kcal/kg.

$$PCS = \frac{T \times A_e - e_1 - e_2}{m} \tag{3.19}$$

onde:

T = elevação de temperatura corrigida calculada (°C),

 A_e = equivalente em água do calorímetro igual a 3,53394 kcal/°C,

 e_1 = correção para o calor de formação do ácido nítrico em calorias (kcal),

 e_2 = correção para o fio de ignição que entra em combustão (kcal),

m = massa da amostra (kg).

O PCI foi calculado pela fórmula de Mendeleev (1949, *apud* SURIS, 2011) (Equação 3.20) a partir dos dados da análise elementar das biomassas.

$$PCI = 339C + 1030H - 109(0 - S) - 25,2W$$
(3.20)
onde:
C = teor de carbono (%),
H = teor de hidrogênio (%),
O = teor de oxigênio (%),
S = teor de enxofre (%),

W = teor de umidade (%).

3.7.2 Análise termogravimétrica

Uma balança termogravimétrica (Shimadzu, TGA-50, Japão) (Figura 3.12) pertencente ao LCCP/FEQ/UNICAMP foi utilizada para a obtenção das curvas termogravimétricas (TGA/DTG).

As amostras foram submetidas a uma programação controlada de temperatura, desde a temperatura ambiente até 900°C em um porta-amostra de platina, com taxas de aquecimento de 5, 10, 20, 40°C/min, massa de 10^{-5} kg e gás inerte (N₂) com vazão de 50 mL/min.



Figura 3.12 Balança termogravimetria TGA-50

3.8 ANÁLISE CINÉTICA

Neste trabalho optou-se por utilizar métodos não isotérmicos (dinâmicos) de Kissinger (1957) e Ozawa (1965) para a determinação da energia de ativação da reação de degradação das biomassas estudadas, a partir de curvas TGA/DTG nas taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 40° C/min e atmosfera inerte de nitrogênio (N₂).

3.8.1 Método de Kissinger

Baseado no descritivo apresentado no item 2.4.2.3, o método de Kissinger (1957) propõe a determinação dos parâmetros cinéticos através da taxa máxima de conversão, representada pelo

pico de maior amplitude (T_p) da curva derivada da termogravimetria (DTG). Os parâmetros cinéticos correspondem à energia de ativação e fator pré-exponencial. A reação de degradação das biomassas foi considerada de primeira ordem. E com isso, resulta na Equação 2.13 (item 2.5.1.1):

$$ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p}$$
(2.13)

A Figura 3.13 apresenta um exemplo da curva termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) para o ouriço de sapucaia ($\bar{d}_p = 497,3 \ \mu m$; $\beta = 10^{\circ}$ C/min), onde determinou-se a temperatura de pico (332,8°C).



Figura 3.13 Curva termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) em função da temperatura temperatura do pico (T_p) para o ouriço de sapucaia ($\bar{d}_p = 497,3 \ \mu m; \beta = 10^{\circ}$ C/min)

A Figura 3.14 relaciona graficamente $\ln\beta/T_p^2$ em função de $1/T_p$ para as 4 taxas de aquecimento (β), sendo estas: 5, 10, 20 e 40°C/min, obtendo-se uma função linear na forma:

y = 17650x + 18,628

- 58 -

Os coeficientes, angular e linear, foram utilizados para a determinação da energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A), respectivamente.



Figura 3.14 Método de Kissinger para a determinação de Ea e A - ouriço de sapucaia $(\bar{d}_p = 497,3 \,\mu\text{m})$

3.8.2 Método de Ozawa

No método de Ozawa (1965), a determinação da energia de ativação (E_a) da reação de degradação é realizada a partir dos dados das curvas termogravimétricas do material analisado, em diferentes taxas de aquecimento. Para o cálculo de E_a , fez-se um corte na curva TGA/DTG das biomassas, com o intuito de estudar a cinética de degradação do principal estágio de perda de massa das amostras, ocorrendo na faixa de temperatura entre 200-420°C (Figura 3.15). Esta região é comumente atribuída na literatura à degradação da hemicelulose e celulose.

Estabelecida à região de interesse, calculou-se a conversão (α) para todas as taxas de aquecimento empregadas (5, 10, 20, 40°C/min) através da Equação 2.3 (item 2.5.1), em 9 níveis de degradação (0,1 a 0,9). Os valores de conversão das biomassas foram determinados a partir da diferença de massa inicial e final das amostras, tendo como base os dados obtidos das curvas termogravimétricas. Em cada nível de conversão determinou-se uma temperatura absoluta correspondente (T_{α}).



Figura 3.15 Curva termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) em função da temperatura faixa de temperatura correspondente ao principal evento de desvolatilização do ouriço de sapucaia ($\bar{d}_p = 497,3 \,\mu\text{m}; \beta = 10^{\circ}\text{C/min}$)

$$\alpha = \frac{m_0 - m_{tt}}{m_0 - m_{fi}} \tag{2.3}$$

onde:

 m_0 = massa inicial da amostra (kg); m_{tt} = massa da amostra no tempo t (kg); m_{fi} = massa final da amostra (kg).

Na sequência um gráfico foi construído relacionando log das taxas de aquecimento (β) e o recíproco das temperaturas (1/T_a) para cada conversão (α), conforme Equação 2.23 (log g(α)<log A) onde retas semelhantes da Figura 3.16 com suas respectivas funções lineares foram determinadas por regressão linear. Considerou-se reação de primeira ordem.



Figura 3.16 Exemplo de aplicação do método de Ozawa

A energia de ativação foi calculada pela Equação 2.24 (item 2.5.1.2) para cada conversão, empregando-se o valor do coeficiente angular (inclinação da reta, $\Delta(\log \beta)/\Delta(1/T)$) e da constante dos gases (8,314 J/ mol K).

$$E_a = -\frac{\Delta(\log\beta)}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} \times \frac{R}{0,4567}$$
(2.24)

Para a determinação do fator pré-exponencial utilizou-se a Equação 2.25 (item 2.5.1.2):

$$\log A = \log R - \log E_a + 2,315 + \text{const.}$$
 (2.25)

Sendo a constante obtida pelo coeficiente linear da função, como mostrada na Figura 3.16.

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais referentes à caracterização das propriedades física, química e térmica, bem como a análise cinética do ouriço de castanha-do-brasil, ouriço de sapucaia e caroço do fruto do tucumã, de acordo com metodologias apresentadas no Capítulo 3.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS

A caracterização das propriedades físicas das biomassas foi realizada através da distribuição granulométrica, diâmetro médio de Sauter, esfericidade, massas específicas, real e aparente, porosidade das partículas e morfologia.

4.1.1 Distribuição granulométrica e diâmetro médio de Sauter

As distribuições granulométricas das partículas das biomassas estão apresentadas nas Figuras 4.1 (ouriço de castanha-do-brasil), 4.2 (ouriço de sapucaia) e 4.3 (caroço do fruto do tucumã). A partir destas distribuições, foram calculados os diâmetros médios de Sauter (\bar{d}_p), sendo estes: 499,2 µm, 986,4 µm, 2004,8 µm para o ouriço de castanha-do-brasil; 497,3 µm, 976,1 µm, 1973,4 µm para o ouriço de sapucaia e 499,4 µm, 994,5 µm, 2018,8 µm para o caroço do fruto do tucumã.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 mostraram que o processo de separação das amostras foi satisfatório, tendo em vista que os diâmetros médios de Sauter diferiram muito pouco dos diâmetros médios entre peneiras (máximo 4%). Isto se deve à elevada percentagem de massa retida nas peneiras de interesse, sendo superior a 87% para todos os materiais, demonstrando que as partículas apresentam caráter praticamente homogêneo.



Figura 4.1 Distribuição granulométrica e diâmetro médio de Sauter das partículas com menor diâmetro das biomassas



Figura 4.2 Distribuição granulométrica e diâmetro médio de Sauter das partículas com diâmetro intermediário das biomassas



Figura 4.3 Distribuição granulométrica e diâmetro médio de Sauter das partículas com maior diâmetro das biomassas

4.1.2 Esfericidade

As esfericidades foram determinadas a partir dos procedimentos descritos no item 3.3.3 e estão apresentadas na Figura 4.4.



Figura 4.4 Esfericidades das partículas em função dos diâmetros médios

Através da Figura 4.4 observa-se que as esfericidades das partículas das biomassas tiveram um ligeiro aumento em relação ao diâmetro médio de Sauter. Este comportamento está associado ao aumento proporcionalmente maior da circunferência inscrita em relação à circunferência circunscrita das partículas. Comparando, por exemplo, os diâmetros médios de Sauter de 499,4 μ m e 2018,8 μ m do caroço do fruto do tucumã, constata-se um aumento de 234% entre os diâmetros médios inscritos (0,63 mm e 2,14 mm) e 183% entre os diâmetros médios circunscritos (0,97 mm e 2,74 mm) das amostras, respectivamente.

As esfericidades determinadas pelos métodos de Massarani/Peçanha e Riley tiveram variação máxima entre diâmetros médios de 30% e 14% para o ouriço de castanha-do-brasil, 39% e 19% para o ouriço de sapucaia e 5% e 6% para o caroço do fruto do tucumã, respectivamente. A pequena diferença entre as esfericidades do caroço do fruto do tucumã pode ser atribuída à uniformidade das partículas, tendendo a um valor mais próximo a unidade (0,8-0,9 Riley).

4.1.3 Massa específica aparente e real

A massa especifica aparente (ρ_p) determinada por porosimetria de mercúrio apresentou valores de 677,59 kg/m³, 853,95 kg/m³ e 1115,01 kg/m³ para o ouriço de sapucaia, ouriço de castanha-do-brasil e caroço do fruto do tucumã, respectivamente.

Com relação à massa específica real (ρ_s), os valores situaram-se entre 1424,6 kg/m³ e 1478,9 kg/m³ (Figura 4.5).



Figura 4.5 Massa específica real em função do diâmetro médio das partículas

Pequenas diferenças foram observadas entre os diâmetros, bem como entre as biomassas, sendo a variação máxima entre os diâmetros de 0,2% para o ouriço de sapucaia, 0,4% para o ouriço de castanha-do-brasil e 1,3% para o caroço do fruto do tucumã, e entre as biomassas, esta foi de 3,8%. Estas pequenas diferenças estão associadas à porosidade das partículas, uma vez que está técnica visa à exclusão dos poros para a determinação do volume do sólido. Assim, tomando como exemplo o ouriço de sapucaia, observa-se que este apresentou maior massa especifica real, quando comparado com o ouriço de castanha-do-brasil e caroço do fruto do tucumã, por ser mais poroso (Figura 4.6).

4.1.4 Porosidade das partículas

A partir das massas específicas, real e aparente, determinou-se a porosidade das partículas conforme Equação 3.9 do item 3.3.5. Na Figura 4.6 estão apresentados os resultados, onde se constata que o caroço do fruto do tucumã possui menor porosidade (aprox. 0,22), seguido pelo ouriço de castanha-do-brasil (aprox. 0,42) e ouriço de sapucaia (aprox. 0,54) (Figura 4.6). Isto significa que as partículas do caroço do fruto do tucumã apresentam maior grau de empacotamento, o qual pode ser observado através das micrografias apresentadas no Item 4.2.5.



Figura 4.6 Porosidade das partículas das biomassas

4.1.5 Morfologia

Na Figura 4.7 estão exemplificadas micrografias das partículas com menor diâmetro (aprox. 500 μ m), obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliação de 250x. Observa-se que a partícula do caroço do fruto do tucumã (Figura 4.7a) apresenta forma mais arredondada do que as partículas dos ouriços de sapucaia e castanha-do-brasil (Figura 4.7b e 4.7c). Tal característica justifica a diferença entre os valores de esfericidade das biomassas apresentados na Figura 4.4 do item 4.2.2.



(a) Caroço do fruto do Tucumã (\bar{d}_p = 499,4 µm)

b) Ouriço da sapucaia (\bar{d}_p = 497,3 µm)



(c) Ouriço da castanha do brasil (\bar{d}_p = 499,2 µm)

Figura 4.7 MEV das amostras das biomassas com menor diâmetro de partícula

Nas Figuras 4.8 (ouriço de castanha-do-brasil), 4.9 (ouriço de sapucaia) e 4.10 (caroço do fruto do tucumã) estão exemplificadas micrografias das partículas com maior diâmetro (aprox. 2000 µm), obtidas por MEV e micrografias *in natura*, obtidas por microscopia de luz. Dentre estas duas técnicas, a microscopia de luz mostrou-se uma técnica interessante e complementar para a identificação de estruturas celulares das biomassas, permitindo a distinção qualitativa destas estruturas mediante a coloração das amostras.

Analisando as micrografias obtidas por MEV do ouriço de castanha-do-brasil (Figura 4.8a e b) e ouriço de sapucaia (Figura 4.9a e b), constata-se a existência de dois tipos de células do esclerênquima (tecido de sustentação), sendo estas: esclereídes e fibras, exceto para o caroço do fruto do tucumã (Figura 4.10a e b), onde não foram identificadas fibras. As esclereídes, em geral, são células mortas, isodiamétricas e com paredes secundárias espessas e lignificadas, podendo ser encontradas isoladas ou em grupos. Já as fibras são caracterizadas por serem células longas e geralmente lignificadas, que tem como função principal sustentar as partes do vegetal que não se alongam mais. Além disso, foram identificadas pontoações, que ocorrem nos esclereídes e permitem a comunicação entre as células (GLÓRIA e GUERREIRO, 2006).

Através da análise das micrografias obtidas por microscopia de luz do ouriço de castanhado-brasil (Figura 4.8c e 4.8d), ouriço de sapucaia (Figura 4.9c e 4.9d) e caroço do fruto do tucumã (Figura 4.10c e 4.10d), pode-se constatar a presença das estruturas celulares identificadas no MEV (esclereídes e fibras), bem como a distinção de duas colorações: azul e rosada. Qualitativamente, a coloração azul é atribuída à parede celular primária das biomassas, composta por polissacarídeos (celulose, hemicelulose e pectina) e proteínas, e a coloração rosada, é atribuída à presença de lignina (GLÓRIA e GUERREIRO, 2006). Ressalta-se que nas Figuras 4.10c e 4.10d, observa-se uma coloração azul intensa para as micrografias do caroço do fruto do tucumã. Isto se deve ao excesso de corante, tendo em vista que, esta biomassa apresenta apenas esclereídes, que são estruturas lignificas e de coloração rosada.

A aglomeração das esclereídes e fibras, dispostas aleatoriamente, são responsáveis pela alta resistência mecânica observada nas três biomassas caracterizadas, principalmente o caroço do fruto do tucumã, o qual apresenta apenas esclereídes. Este fato foi constatado fisicamente durante o processo de moagem, bem como, no corte das biomassas para elaboração das lâminas usadas para as micrografias de luz.



Figura 4.8 Micrografias do ouriço de castanha-do-brasil



(d) Microscopia de luz

Figura 4.9 Micrografias do ouriço de sapucaia



4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS

A caracterização das propriedades químicas das biomassas foi realizada através da composição química (celulose, lignina, hemicelulose e pectina), determinada com amostras das biomassas *in natura* e composições elementar e imediata, usando como referência partículas com menor diâmetro (aprox. 500 µm), devido a limitações operacionais dos equipamentos utilizados.

4.2.1 Composição química

Os dados da composição química (celulose, lignina, hemicelulose e pectina) das biomassas estão apresentados na Figura 4.11.



Figura 4.11 Composição química das biomassas

Os valores de celulose das três biomassas tiveram uma grande variação, com 57,7% para o ouriço de castanha, 40,8% para o caroço do fruto do tucumã e 30,7% para o ouriço de sapucaia. O teor de lignina se manteve aproximadamente em 37%, seguido pelo teor de hemicelulose, com aproximadamente 3% e traços de pectina. Salienta-se que, a baixa composição de pectina é justificável, visto ser um polissacarídeo encontrado principalmente em frutas cítricas.

De acordo com Hamelinck *et al.* (2005), a celulose é o principal componente da parede celular (40-60%) da biomassa, seguida pela hemicelulose (20-40%) e lignina (10-25%).

Analisando os dados da composição química determinada neste trabalho, se observa que estes não correspondem às faixas descritas pelo autor, principalmente os teores de hemicelulose.

A diferença encontrada entre os valores determinados neste trabalho e a literatura consultada pode ser atribuída a diferentes metodologias para a quantificação dos componentes da parede celular das biomassas. Um estudo mais detalhado se faz necessário para verificar qual método seria mais adequado.

4.2.2 Composição elementar

A composição elementar das biomassas (base seca) está apresentada na Figura 4.12. Os resultados correspondem à média da duplicada dos ensaios de partículas com menor diâmetro (aprox. 500 µm).

Como esperado para biomassas lignocelulósicas, os principais componentes elementares são carbono (C) e oxigênio (O) (BASU, 2010; VASSILEV *et al.*, 2010), com percentagem entre 45-48% e 45-47%, respectivamente. O teor de hidrogênio (H) variou muito pouco, em torno de 6% e o teor de nitrogênio (N) máximo foi de 0,48%. O teor de enxofre (S) foi desconsiderado, pois ficou abaixo do limite de detecção do equipamento, sendo inferior a 0,1%.



Figura 4.12 Composição elementar das partículas das biomassas com diâmetro de aprox. 500 µm (base seca)

O teor de oxigênio foi calculado por diferença, através dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e cinzas, sendo este último, determinado pela composição imediata, tendo em vista que não foi possível detectá-lo na composição elementar. De acordo com Basu (2010), o teor de cinzas da composição imediata pode ser usado como referência para a composição elementar.

Comparando os dados obtidos neste trabalho com os dados obtidos por Kleinlein (2010) (Tabela 2.3 do Capítulo 2) para várias biomassas amazônicas, observam-se teores de carbono e hidrogênio muito próximos, no entanto, o teor de nitrogênio (acima de 4%) foi muito superior ao determinado neste trabalho, influenciando no menor teor de oxigênio. Vassilev *et al.* (2010) apresentaram a composição elementar de vinte e oito madeiras e biomassas lenhosas e constataram teores médios de nitrogênio muito próximos aos teores determinados neste trabalho.

4.2.3 Composição imediata

A composição imediata das biomassas (base seca) está apresentada na Figura 4.13. Os ensaios foram realizados em duplicatas utilizando partículas com menor diâmetro (aprox. 500 μm), baseados em normas padrão ASTM para biomassas, descritas no item 3.5.1.



Figura 4.13 Composição imediata das partículas das biomassas com diâmetro de aprox. 500 µm (base seca)

Analisando os dados da composição imediata das biomassas, observa-se que estas são formadas basicamente por materiais voláteis (MV), com teores acima de 78% e carbono fixo

(CF), com teores entre 13-20%. McKendry (2002a) destaca que as percentagens de MV e CF fornecem informações acerca da facilidade com que as biomassas podem ser convertidas em insumo energético através de processos termoquímicos.

O teor de cinzas não ultrapassou 2% e o teor de umidade ficou abaixo de 10%. Estes resultados são bons indicativos de aplicabilidade das biomassas em processos termoquímicos, tendo em vista que teores elevados de cinzas e umidade reduzem a energia disponível no combustível, bem como ocasionam problemas operacionais no processo (MCKENDRY 2002a).

Resgatando os dados apresentados por Farias (2012) (Tabela 2.4 do Capítulo 2) verificam-se diferenças entre os componentes. Exemplificando os dados do ouriço de castanhado-brasil, observam-se diferenças de 4% entre os teores de materiais voláteis, 25% entre os teores de carbono fixo e 12% entre os teores de cinzas. Estas diferenças podem estar associadas às metodologias utilizadas nos ensaios, uma vez que Farias determinou a composição imediata das biomassas baseando-se numa norma ASTM destinada a carvão vegetal.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS

As análises de Poder Calorífico Superior (PCS), Poder Calorífico Inferior (PCI) e termogravimetria foram realizadas com o objetivo de caracterizar termicamente as propriedades das biomassas selecionadas.

4.3.1 Poder Calorífico Superior (PCS) e Poder Calorífico Inferior (PCI)

Os ensaios de PCS foram realizados utilizando-se partículas com menor diâmetro (aprox. 500 μ m), devido à dificuldade na compactação das partículas maiores para a confecção de pastilhas usadas na bomba calorimétrica.

Os dados de PCS correspondem à média dos ensaios realizados em triplicata, conforme descrito no item 3.5.2, enquanto que os dados de PCI foram determinados empiricamente pela equação de Mendeliev (Equação 3.13 do item 3.5.2), fazendo-se uso dos resultados da composição elementar. Estes dados estão apresentados na Figura 4.14.

Analisando os resultados de PCS, verifica-se que as biomassas estudadas apresentaram valores semelhantes, sendo 19,52 MJ/kg para o ouriço de sapucaia, 20,20 MJ/kg para o ouriço de castanha-do-brasil e 20,33 MJ/kg para o caroço do fruto do tucumã. Demirbas (2004) destaca que

o Poder Calorífico Superior de biomassas em geral, situa-se entre 14 e 21 MJ/kg e que este é influenciado positivamente pelos teores de carbono e hidrogênio, o que explica os valores semelhantes, pois somando estes teores, obtém-se 53,98%, 52,6% e 51,91% para o caroço do fruto do tucumã, ouriço de castanha-do-brasil e ouriço de sapucaia, respectivamente.



Figura 4.14 Poder Calorífico Superior (PCS) e Inferior (PCI) das biomassas (base seca)

Os valores de PCI seguiram a mesma tendência, com 16,54 MJ/kg, 16,75 MJ/kg e 17,20 MJ/kg, para o ouriço de sapucaia, ouriço de castanha-do-brasil e caroço do fruto do tucumã, respectivamente. Nogueira e Lora (2003) citam que o PCS é cerca de 10% a 20% maior que o PCI, pois considera o calor latente de condensação do vapor de água presente nos produtos de combustão. Neste trabalho, a variação entre PCS e PCI das biomassas foi de 18% (caroço do fruto do tucumã) a 20,5% (ouriço de castanha-do-brasil).

4.3.2 Análise termogravimétrica

Na análise termogravimétrica das biomassas foram avaliadas as seguintes influências nas curvas TGA/DTG: natureza da biomassa, taxa de aquecimento e diâmetro de partícula.

Na sequência serão apresentados os gráficos referentes às influências analisadas para partículas com menor diâmetro (aprox. 500 μ m) e as discussões respectivas. Os gráficos referentes aos demais diâmetros de partícula estudados estão apresentados no Apêndice C.

4.3.2.1 Determinação da massa das amostras

A fim de verificar a relação entre as massas e os eventos de degradação das biomassas, testes de termogravimetria foram realizados com taxa de aquecimento de 10°C/min e amostras com massas de 2,5 mg, 5 mg e 10 mg.

A Figura 4.15 apresenta um exemplo das curvas TGA/DTG em função da temperatura de aquecimento do caroço do fruto do tucumã ($\bar{d}_p = 499,4 \ \mu m$), onde se observa que as massas utilizadas nos testes preliminares não influenciaram de forma significativa a degradação das amostras até a temperatura de 580°C. Tendo como base este resultado, optou-se em utilizar amostras com massa de 10 mg em todos os ensaios de termogravimetria devido à dificuldade de se realizar análises com massas inferiores, principalmente de partículas com maior diâmetro (aprox. 2000 μ m).



Figura 4.15 Curvas TGA/DTG do caroço do fruto do tucumã para diferentes massas $(\bar{d}_p = 499 \,\mu\text{m})$

4.3.2.2 Influência da natureza da biomassa

A degradação termogravimétrica do ouriço de castanha-do-brasil, ouriço de sapucaia e caroço do fruto do tucumã está apresentada na Figura 4.16.



Figura 4.16 Influência da natureza das biomassas nas curvas termogravimétricas (\bar{d}_p aprox. 500 μ m; $\beta = 10^{\circ}$ C/min)

Nota-se na Figura 4.16 que as curvas TGA/DTG das três biomassas apresentaram três regiões distintas de perda de massa, sendo:

- Região I (25-150°C): atribuída principalmente à liberação de água das amostras. Esta observação também foi constatada nos trabalhos de Poletto *et al.* (2010) e Villanuev *et al.* (2011) para madeiras.
- Região II (200-420°C): atribuída à degradação da hemicelulose (temperaturas menores) e celulose (temperaturas maiores), com picos característicos nas curvas DTG e início da degradação da lignina. Esta observação também foi descrita por Jeguirim e Trouvé (2009) e Slopiecka *et al.* (2011) para a cana-da-índia e madeira de álamo, respectivamente. Destaca-se nesta região a presença de dois picos para o caroço do fruto do tucumã, um ombro e um pico para o ouriço de castanha-do-brasil, e apenas um pico para ouriço de sapucaia possivelmente devido à sobreposição das reações de degradação da hemicelulose e celulose. Segundo Mészáros *et al.* (2007), tal fato está associado à diferença da composição química dos materiais lignocelulósicos analisados.

Região III (acima de 420°C): atribuída principalmente a degradação da lignina sem picos característicos. Esta análise foi baseada no trabalho de Yang *et al.* (2007).

Nestas regiões foram determinadas as temperaturas iniciais (T_{onset}) e finais (T_{endset}) de degradação; a temperatura da taxa máxima de degradação ($T_{máx}$), caracterizada pelo pico de maior amplitude da curva DTG; a taxa de degradação (T_d) e a variação da perda de massa (Δ_m) com o auxílio do software TA-60WS (versão 1.40). Estes dados estão compilados nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3.

Biomassa			Região I		
	Tonset (°C)	T _{endset} (°C)	T _{máx} (°C)	$T_{d}(\%/^{o}C)$	Δ m (%)
Castanha	32,62	88,87	61,81	0,13	7,09
Sapucaia	32,27	93,93	63,10	0,13	7,95
Tucumã	37,26	101,27	66,46	0,11	7,24

Tabela 4.1 Dados referentes à perda de massa da Região I

			1	U	
Diamagga			Região II		
DIOMASSA	Tonset (°C)	T _{endset} (°C)	T _{máx} (°C)	$T_{d}(\%/^{o}C)$	∆ m (%)
Castanha	311,36	396,15	379,20	0,74	62,67
Sapucaia	290,49	360,80	332,57	0,83	58,59
Tucumã	302,15	391,85	375,33	0,58	52,27

Tabela 4.2 Dados referentes à perda de massa da Região II

Tabela 4.3 Dados referentes à perda de massa da Região III

Biomassa			Região III		
Diomassa	Tonset (°C)	T _{endset} (°C)	$T_{máx}(^{o}C)$	$T_{d}(\%/^{o}C)$	∆ m (%)
Castanha	424,67	616,23	452,57	0,12	22,06
Sapucaia	434,06	610,01	487,60	0,17	28,96
Tucumã	430,94	628,57	453,67	0,13	26,50

Dentre as regiões identificadas, a Região II apresentou maior percentagem de perda de massa, com aproximadamente 63% para o ouriço de castanha-do-brasil, 59% para o ouriço de sapucaia e 52% para o caroço do fruto do tucumã. Além disso, nesta região também foi constatada a maior taxa de degradação das amostras, variando ente 0,6-0,8%/°C.

Esta perda de massa acentuada está associada à degradação da hemicelulose e celulose, as quais possuem estabilidade térmica menor que a lignina, devido à estrutura química, facilitando o processo de desvolatilização (YANG *et al.* 2006). Deste modo, em termos de degradação térmica, a ordem de estabilidade térmica dos três componentes é: hemicelulose < celulose < lignina.

4.3.2.3 Influência da taxa de aquecimento

Um dos parâmetros relevantes que influência a degradação das biomassas é a taxa de aquecimento. Por isso, escolheram-se as taxas de 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min e 40°C/min para verificar esta influência, apresentada nas Figuras 4.17, 4.18 e 4.19, respectivas ao ouriço de castanha-do-brasil, ouriço de sapucaia e caroço do fruto do tucumã.

Nestas figuras observa-se uma relação de aumento entre a taxa de aquecimento e a taxa máxima de perda de massa, evidenciada por picos de maior amplitude das curvas DTG das partículas das três biomassas, bem como o deslocamento das temperaturas de degradação para temperaturas superiores. Este comportamento foi reportado por vários autores para biomassas lignocelulósicas (VAMVUKA *et al.*, 2003; JUGUIRIM e TROUVÉ, 2009; POLLETO *et al.*, 2010; VAMVUKA e SFAKIOTAKIS, 2011).



Figura 4.17 Influência da taxa de aquecimento na degradação do ouriço de castanha-do-brasil $(\bar{d}_p = 499,2 \,\mu\text{m})$



Figura 4.18 Influência da taxa de aquecimento na degradação do ouriço de sapucaia $(\bar{d}_p = 497,3 \ \mu m)$



Figura 4.19 Influência da taxa de aquecimento na degradação do caroço do fruto do tucumã $(\bar{d}_p = 499.4 \ \mu m)$

- 81 -

Constata-se ainda que nas taxas de aquecimento de 20°C/min (45 min) e 40°C/min (22,5 min), a determinação da conversão das frações decompostas (α) dá-se de forma menos precisa do que nas taxas de aquecimento de 5°C/min (3 h) e 10°C/min (1,5 h), pois o tempo de permanência da amostra no equipamento foi menor, retardando o processo de desvolatilização.

Segundo Haykiri-Acma *et al.* (2006) e Gašparovič *et al.* (2010), os eventos observados nas curvas termogravimétricas resultantes do aumento da taxa de aquecimento podem estar relacionados a limitação de transferência de calor e massa, devido a diferença de temperatura entre o forno e uma partícula, levando a diferentes processos de desvolatilização, bem como a cinética do processo, resultando em uma degradação retardada, tendo como consequência o deslocamento das temperaturas de pico para temperaturas superiores.

4.3.2.4 Influência do diâmetro das partículas

A influência do diâmetro das partículas nas curvas TGA/DTG do ouriço de castanha-dobrasil, ouriço de sapucaia e caroço do fruto do tucumã, está apresentada nas Figuras 4.20, 4.21 e 4.22, respectivamente para a taxa de aquecimento de 10°C/min.

As curvas TGA/DTG apresentaram um padrão similar para todos os diâmetros das partículas estudados até aproximadamente 400°C constatando-se uma variação entre estes de no máximo 4% para o ouriço de castanha-do-brasil; 17,5% para o ouriço de sapucaia e 15% para o caroço do fruto do tucumã, considerando os picos de maior amplitude (DTG). Observam-se também diferenças no resíduo final (TGA) de no máximo 10% para o ouriço de castanha-do-brasil; 24% para o ouriço de sapucaia e 14% para o caroço do fruto do tucumã. Esta influência pode ser considerada irrelevante no processo de degradação termogravimétrica para as biomassas, ouriço de castanha-do-brasil e caroço do fruto do tucumã. No entanto, para o caso do ouriço de sapucaia as partículas com diâmetros de 497,3 µm e 976,1 µm foram degradadas em aproximadamente 630°C, enquanto que, partículas com diâmetro de 1973,4 não foram degradadas completamente na faixa de temperatura estudada (25-900°C).

Vamvuka *et al.* (2003) e Junpirom *et al.* (2010) destacam que o aumento do diâmetro das partículas pode originar gradientes de temperatura no interior da partícula, de modo que num dado momento, a temperatura do núcleo pode ser menor do que na superfície, o que possivelmente dará origem a um aumento no rendimento de sólidos e uma diminuição no rendimento de líquidos e gases, indicando maior resistência à transferência de calor.



Figura 4.20 Influência do diâmetro das partículas nas curvas TGA/DTG do ouriço de castanhado-brasil ($\beta = 10^{\circ}$ C/min)



Figura 4.21 Influência do diâmetro das partículas nas curvas TGA/DTG do ouriço de sapucaia ($\beta = 10^{\circ}$ C/min)



Figura 4.22 Influência do diâmetro das partículas nas curvas TGA/DTG do caroço de tucumã ($\beta = 10^{\circ}$ C/min)

Na Figura 4.21 observa-se que a curva TGA/DTG do maior diâmetro das partículas do ouriço de sapucaia apresentou um comportamento totalmente diferente, quando comparado com os demais diâmetros. Para os diâmetros menores a degradação completa das amostras ocorreu entre 620-630°C, enquanto que para o diâmetro maior verifica-se que estas não foram completamente pirolisadas levando a uma maior quantidade de resíduo (aprox. 25%). Vários ensaios foram realizados com a finalidade de averiguar esta divergência entre os diâmetros, no entanto, em todas as repetições, as curvas TGA/DTG de maior diâmetro do ouriço de sapucaia apresentaram o mesmo comportamento. Tal fato pode ser atribuído possivelmente à heterogeneidade do material e a transferência de calor entre partícula-partícula e partícula-meio. No entanto, uma investigação minuciosa deverá ser feita a fim de identificar possíveis diferenças na composição *in natura* desta biomassa.

4.4 ANÁLISE CINÉTICA

A análise cinética das partículas das biomassas consistiu na determinação da energia de ativação (E_a) da reação de degradação e do fator pré-exponencial, a partir de curvas termogravimétricas não-isotérmicas e pelos métodos matemáticos propostos por Kissinger (1956) e Ozawa (1965), conforme apresentado no item 2.4.2.3. A seguir serão apresentados os resultados referentes às análises das partículas de menor diâmetro (aprox. 500 µm). Os gráficos e tabelas referentes aos demais diâmetros estão apresentados no Apêndice D.

4.4.1 Método de Kissinger

Neste método, o passo inicial para o cálculo da energia de ativação (E_a) e do fator préexponencial (A) foi determinar as temperaturas da taxa máxima de perda de massa (temperaturas de pico) das amostras, a partir das derivadas das curvas da termogravimetria (DTG) para as taxas de aquecimento de 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min e 40°C/min.

As Figuras 4.23, 4.24 e 4.25 apresentam as curvas DTG das biomassas, onde foram identificadas as temperaturas de pico (T_p) . Estas temperaturas com as respectivas taxas de aquecimento estão compiladas nas Tabelas 4.4 (ouriço de castanha-do-brasil), 4.5 (ouriço de sapucaia) e 4.6 (caroço do fruto do tucumã).



Figura 4.23 Determinação das temperaturas de pico do ouriço de castanha-do-brasil $(\bar{d}_p = 499,2 \ \mu m)$

β (°C/min)	T _p (K)	$ln (\beta/T_p^2)$	$1/T_{\rm p} \ge 10^3 ({\rm K}^{-1})$
5	637,78	-11,31	1,57
10	652,35	-10,66	1,53
20	672,31	-10,03	1,49
40	687,06	-9,38	1,46

Tabela 4.4 Dados obtidos das curvas DTG do ouriço de castanha-do-brasil (\bar{d}_p = 499,2 µm)



Figura 4.24 Determinação das temperaturas de pico do ouriço de sapucaia ($\bar{d}_p = 497,3 \ \mu m$)

β (°C/min)	T _p (K)	$ln (\beta/T_p^2)$	$1/T_{\rm p} \ge 10^3 ({\rm K}^{-1})$
5	592,25	-11,16	1,69
10	605,72	-10,51	1,65
20	620,75	-9,87	1,61
40	633,04	-9,21	1,58

Tabela 4.5 Dados obtidos das curvas DTG do ouriço de sapucaia (\bar{d}_p = 497,3 µm)



Figura 4.25 Determinação das temperaturas de pico do caroço de tucumã ($\bar{d}_p = 499,4 \ \mu m$)

β (°C/min)	T _p (K)	$ln (\beta/T_p^2)$	$1/T_{\rm p} \ge 10^3 ({\rm K}^{-1})$
5	633,60	-11,29	1,58
10	649,31	-10,65	1,54
20	666,25	-10,01	1,50
40	684,16	-9,37	1,46

Tabela 4.6 Dados obtidos das curvas DTG do caroço do fruto do tucumã (\bar{d}_p = 499,4 µm)

Os valores apresentados nas colunas $ln (\beta/T_p^2)$ e $1/T_p$ das Tabelas 4.4 (ouriço de castanhado-brasil), 4.5 (ouriço de sapucaia) e 4.6 (caroço do fruto do tucumã) foram relacionados graficamente, e por regressão linear foram determinadas as equações das retas, bem como o coeficiente de correlação (\mathbb{R}^2), com ajuste acima de 0,99.

A Figura 3.26 representa a aplicação do método de Kissinger para partículas com menor diâmetro (aprox. 500 μm) das biomassas estudadas. Os demais resultados estão apresentados no Apêndice D.



Figura 4.26 Aplicação do método de Kissinger para partículas com menor diâmetro (aprox. 500 µm)

A energia de ativação (E_a) foi calculada de acordo com a Equação 2.14 (item 2.4.2.3), aplicando-se o valor do coeficiente angular (inclinação da reta) e da constante dos gases (8,314 J/K mol). Já o fator pré-exponencial (A) foi determinado através do coeficiente linear (const.) substituindo o valor da E_a na Equação 2.13 (const. = $ln AR/E_a$). Lembrando ainda que a reação de degradação para este caso foi considerada de primeira ordem.

Estes dados estão compilados na Tabela 4.7 com suas respectivas equações das retas e coeficientes de correlação (R^2). Analisando os dados desta tabela, constata-se uma variação máxima entre os diâmetros médios de 2,1% (138,86-141,81 kJ/mol) para o ouriço de castanhado-brasil, de 5,5% (146,74-154,81 kJ/mol) para o ouriço de sapucaia e de 17,2% (137,16-160,78 kJ/mol) para o caroço do fruto do tucumã.

A Figura 4.27 apresenta as E_a em função dos diâmetros de partícula, onde se verifica uma relação de aumento entre estes parâmetros. Seye *et al.* (2003) e Haykiri-Acma (2006) destacam que este aumento da energia de ativação pode ser proveniente da taxa de transferência de calor, sendo esta menos significativa para partículas com diâmetros maiores, implicando num aquecimento mais lento e consequente aumento de E_a .
\overline{d}_p	Fauccão do roto	\mathbf{D}^2	Ea	Fator pré-	74		
(µm)	Equação da reta	(kJ/mol)		exponencial (min ⁻¹)	n		
Ouriço de castanha-do-brasil							
499,2	y = -16702 + 14,894	0,9951	138,86	$4,91 \times 10^{10}$	1,0		
986,4	y = -16940 + 1,5262	0,9981	140,84	$7,20 \times 10^{10}$	1,0		
2004,8	y = -17057 + 15,346	0,9852	141,81	$7,88 \times 10^{10}$	1,0		
		Ouriç	o de sapucaia				
497,3	y = -17650 + 18,628	0,9973	146,74	$2,17 \times 10^{12}$	1,0		
976,1	y = -18182 + 19,251	0,9954	151,17	$4,17 \times 10^{12}$	1,0		
1973,4	y = -18621 + 19,191	0,9925	154,81	$4,02 \times 10^{12}$	1,0		
Caroço do fruto do tucumã							
499,4	y = -16498 + 14,752	0,9999	137,16	$4,21 \times 10^{10}$	1,0		
994,5	y = -18469 + 17,626	0,9986	153,55	$8,34x10^{11}$	1,0		
2018,8	y = -19338 + 18,913	0,9953	160,78	$3,16 \times 10^{12}$	1,0		

Tabela 4.7 Equações de ajuste linear, energias de ativação, fatores pré-exponenciais e ordens de reação determinados pelo método de Kissinger



Figura 4.27 Energia de ativação das biomassas determinada pelo método de Kissinger

4.4.2 Método de Ozawa

No método de Ozawa, primeiramente calculou-se a conversão (α) através da Equação 2.3 (item 2.5.1) para 9 níveis, sendo estes de 0,1 a 0,9 correspondendo à faixa de temperatura da Região II (discutida no item 4.3.2.2). As conversões em função das temperaturas de degradação das partículas com menor diâmetro estão exemplificadas nas Figuras 4.28 (ouriço de castanha-do-brasil), Figura 4.30 (ouriço de sapucaia) e Figura 4.32 (caroço do fruto do tucumã). A partir destas figuras foram determinadas as temperaturas de conversão (T_{α}) referentes às quatro taxas de aquecimento empregadas (5°C/min, 10°C/min, 20°C/min e 40°C/min), as quais estão apresentadas no Apêndice D.2.

As Figuras 4.29 (ouriço de castanha-do-brasil), 4.31 (ouriço de sapucaia) e 4.33 (caroço do fruto do tucumã) representam a aplicação do método de Ozawa para partículas com menor diâmetro (aprox. 500 μ m), relacionando graficamente o log das taxas de aquecimento (β) em função do inverso das temperaturas (T) de conversão (Equação 2.23), originando uma série de retas das quais foram obtidas as equações por regressão linear.

A energia de ativação (E_a) foi determinada para cada nível de conversão, conforme Equação 2.24 (item 2.5.1.2 e item 3.8.2), através do coeficiente angular da reta e da constante dos gases (R). Já o fator pré-exponencial (A) foi determinado através da Equação 2.25 (item 2.5.1.2 e item 3.8.2). Nas Tabelas 4.8 a 4.10 apresenta-se um exemplo dos resultados obtidos para estes parâmetros das partículas das biomassas com menor diâmetro médio (aprox. 500µm). Os demais dados processados encontram-se no Apêndice D.2.

Na Figura 4.34 estão apresentadas as E_a em função das conversões para as três biomassas e seus respectivos diâmetros médios. Constata-se através desta figura que a E_a das partículas das três biomassas foram próximas (<8,7% \bar{d}_p aprox. 500 µm; <13,5% \bar{d}_p aprox.1000 µm e <14,8% \bar{d}_p aprox. 2000 µm – desconsiderando ouriço de sapucaia).

Outro fato constatado na Figura 4.34 refere-se ao aumento das E_a com o aumento diâmetro (exceto ouriço de sapucaia $\bar{d}_p = 1973,4$). A variação máxima entre os diâmetros para o ouriço de castanha-do-brasil foi de 7,1%, para o ouriço de sapucaia foi de 8,6% e para o caroço do fruto do tucumã foi de 17,2%. Segundo Lee *et al.* (2000) a pequena diferença entre as E_a dos diâmetros dos ouriços indica possivelmente que o mecanismo da reação de degradação é o mesmo com energia de ativação praticamente constante.

Ouriço de castanha-do-brasil



Figura 4.28 Conversão (α) do ouriço de castanha-do-brasil em função da temperatura ($\bar{d}_p = 499 \ \mu m$)



Figura 4.29 Aplicação do método de Ozawa para o ouriço de castanha-do-brasil ($\bar{d}_p = 499,2 \ \mu m$)

Ouriço de sapucaia



Figura 4.30 Conversão (α) do ouriço de sapucaia em função da temperatura ($\bar{d}_p = 497 \ \mu m$)



Figura 4.31 Aplicação do método de Ozawa para o ouriço de sapucaia ($\bar{d}_p = 497,3 \ \mu m$)

Caroço do fruto do tucumã



Figura 4.32 Conversão (a) do caroço de tucumã em função da temperatura ($\bar{d}_p = 499 \ \mu m$)



Figura 4.33 Aplicação do método de Ozawa para o caroço de tucumã (\bar{d}_p = 499 µm)

Conversão (α)	Equação da reta	\mathbf{R}^2	E _a (kJ/mol)	A (min ⁻¹)
0,1	y = -7354,6 + 13,828	0,9943	133,89	$2,00 \times 10^{12}$
0,2	y = -7255,9 + 13,280	0,9962	132,09	$5,40 \times 10^{11}$
0,3	y = -7211,8 + 12,914	0,9968	131,29	$1,32 \times 10^{11}$
0,4	y = -7318,4 + 12,830	0,9900	133,23	$8,54 \times 10^{10}$
0,5	y = -7393, 2 + 12,714	0,9891	134,59	$1,15 \times 10^{11}$
0,6	y = -7629,6 + 12,914	0,9919	138,89	$1,07 \times 10^{11}$
0,7	y = -7508,7 + 12,577	0,9949	136,69	$1,93 \times 10^{11}$
0,8	y = -7313,2 + 12,142	0,9948	133,13	$4,79 \times 10^{10}$
0,9	y = -7216,9 + 11,861	0,9957	131,38	$1,71 \times 10^{10}$

Tabela 4.8 Equações de ajuste linear e parâmetros cinéticos determinados pelo método de Ozawa - ouriço de castanha-do-brasil (\bar{d}_p = 499,2 µm)

Tabela 4.9 Equações de ajuste linear e parâmetros cinéticos determinados pelo método de Ozawa

- ouriço de sapucaia	$(d_p = 497,3)$	μm)
----------------------	-----------------	-----

Conversão (α)	Equação da reta	\mathbf{R}^2	E _a (kJ/mol)	A (min ⁻¹)
0,1	y = -7542,0 + 14,496	0,9983	137,30	$3,92 \times 10^{12}$
0,2	y = -7423,6 + 13,941	0,9938	135,14	$1,11 \times 10^{12}$
0,3	y = -7478,5 + 13,803	0,9911	136,14	$8,01 \times 10^{11}$
0,4	y = -7688,3 + 13,940	0,9900	139,96	$1,07 \times 10^{12}$
0,5	y = -7693,6 + 13,750	0,9930	140,06	$6,89 \times 10^{11}$
0,6	y = -7592,0 + 13,424	0,9912	138,21	$3,30 \times 10^{11}$
0,7	y = -7791,4 + 13,526	0,9921	141,84	$4,06 \times 10^{11}$
0,8	y = -7671, 2 + 13, 163	0,9954	139,65	$1,79 \times 10^{11}$
0,9	y = -7850,0 + 13,098	0,9959	142,91	$1,51 \times 10^{11}$

Tabela 4.10 Equações de ajuste linear e parâmetros cinéticos determinados pelo método de

Conversão (α)	Equação da reta	\mathbf{R}^2	E _a (kJ/mol)	A (min ⁻¹)
0,1	y = -7399,8 + 14,196	0,9986	134,71	$2,00 \times 10^{12}$
0,2	y = -7261,5 + 13,619	0,9998	132,19	$5,40 \times 10^{11}$
0,3	y = -7059,6 + 12,996	0,9983	128,52	$1,32 \times 10^{11}$
0,4	y = -7114,3 + 12,809	0,9978	129,51	$8,54 \times 10^{10}$
0,5	y = -7378, 1 + 12,953	0,9977	134,31	$1,15 \times 10^{11}$
0,6	y = -7534,8 + 12,930	0,9970	137,17	$1,07 \times 10^{11}$
0,7	y = -7839,1 + 13,206	0,9961	142,71	$1,93 \times 10^{11}$
0,8	y = -7538,5 + 12,583	0,9982	137,23	$4,79 \times 10^{10}$
0,9	y = -7344,4 + 12,124	0,9986	133,52	$1,71 \times 10^{10}$

Ozawa – caroço do fruto	do tucumã (\bar{d}_p = 499,4 µm)
-------------------------	-------------------------------------



Figura 4.34 Energia de ativação referente a cada nível de conversão – comparação entre biomassas

Caracterização Física:

(a) Mediante a análise da porosidade das partículas, constatou-se que o caroço do fruto do tucumã apresentou menor valor (0,22), seguido pelos ouriços, de castanha-do-brasil (0,41) e sapucaia (0,54). Tal fato está associado ao maior empacotamento das células do caroço do fruto do tucumã, evidenciado na análise morfologia.

(b) Na análise morfológica foram identificadas duas estruturas do tecido de sustentação dos vegetais (esclereídes e fibras), que conferem as biomassas estudadas uma alta rigidez, principalmente para o caroço do fruto do tucumã. Este fato foi constatado durante o processo de moagem e no corte das biomassas para obtenção das micrografias por microscopia de luz.

Caracterização Química:

(c) A partir da composição química foram obtidos os teores de celulose do ouriço de castanha-do-brasil (57,7%), do caroço do fruto do tucumã (40,8%) e do ouriço de sapucaia (30,7%). Conclui-se que dentre estes materiais lignocelulósicos (faixa sugerida da literatura 40-60%), somente o ouriço da sapucaia apresentou valores abaixo do esperado. Os teores de hemicelulose total das três biomassas (castanha 2,4%, sapucaia 3,6% e tucumã 3,1%) ficaram muito abaixo dos teores reportados na literatura (20-40%). Os teores de lignina das três biomassas (castanha 37,7%, sapucaia 36,1% e tucumã 37,1%) apresentaram resultados um pouco acima dos observados na literatura (10-25% de acordo com Hamelinck *et al*, 2005 e 12,5-34% de acordo com Yao *et al.*, 2008), sendo estes justificados por maior presença de estruturas lignificadas (esclereides e fibras), observadas na análise morfologia. Um estudo mais detalhado desta análise se faz necessário para verificação destas diferenças.

(d) A composição elementar apresentou alto teor de carbono e oxigênio (>45%), hidrogênio com valores semelhantes, em torno de 6% e baixo teor nitrogênio (<0,5%). Elevados teores de carbono e hidrogênio influenciam positivamente no PCS das biomassas. Os teores de enxofre foram insignificantes (<0,1%) para todas as biomassas estudadas. Para o cálculo de oxigênio considerou-se o teor de cinzas da análise imediata.

(e) Na composição imediata observaram-se altos teores de materiais voláteis (>78%) e baixos teores de cinzas (cerca de 2%). Estes resultados são bons indicativos para utilização das biomassas em processos de termoconversão, tendo em vista que elevados teores de matérias voláteis facilitam o processo de desvolatilização das amostras, além do baixo teor de cinzas, que influencia positivamente no conteúdo de energia (poder calorífico) da biomassa.

Caracterização Térmica:

(f) O Poder Calorífico Superior apresentou resultados bastante satisfatórios (entre 19-20 MJ/kg), bem com o Poder Calorífico Inferior, determinado empiricamente, com resultados entre de 16-17 MJ/kg. Estes parâmetros são indicativos importantes para avaliar a utilização das biomassas como insumo energético, pois relacionam a quantidade de calor liberado (energia térmica) no processo de combustão.

(g) Na análise termogravimétrica das biomassas, concluiu-se que: as curvas TGA/DTG apresentaram três regiões distintas de perda de massa: Região I (25-150°C) relacionada à eliminação de água; Região II (200-420°C) relativa à degradação da hemicelulose, celulose e início da lignina, e a Região III (acima de 420°C) referente à degradação da lignina. Verificou-se também que a Região II apresentou maior perda de massa (63% castanha; 59% sapucaia e 52% tucumã), devido a menor estabilidade térmica da hemicelulose e celulose, quando comparado com a perda de massa da região atribuída à degradação da lignina (22% castanha; 29% sapucaia e 27% tucumã). Além disso, observou-se na Região III, para o caso do ouriço da sapucaia ($\bar{d}_p = 497,3 \,\mu$ m e 976,1 μ m), uma degradação completa em aproximadamente 620°C.

(h) As taxas de aquecimento empregadas neste trabalho (5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min e 40°C/min) influenciaram significativamente as curvas TGA/DTG ocasionando maior perda de massa (pico de maior amplitude da curva DTG) das amostras bem como deslocando a degradação para temperaturas superiores. Verificou-se ainda que nas taxas de aquecimento de 20°C/min (45 min) e 40°C/min (22,5 min), a conversão das frações decompostas (α) deu-se de forma menos precisa do que nas taxas de aquecimento de 5°C/min (3 h) e 10°C/min (1,5 h), pois o tempo de permanência da amostra no equipamento foi menor, retardando o processo de desvolatilização.

(i) Os diâmetros médios das partículas influenciaram a degradação das amostras (perda de massa) na temperatura acima de 400°C, onde se constatou uma variação entre estes de no máximo 4% para a castanha; 17,5% para a sapucaia e 15% para o tucumã, considerando os picos de maior

amplitude (DTG), bem como a diferença no resíduo final (TGA) de no máximo: 10% para a castanha; 24% para a sapucaia e 14% para o tucumã. Esta influência pode ser considerada irrelevante no processo de degradação termogravimétrica para as biomassas, ouriço de castanhado-brasil e caroço do fruto do tucumã. No entanto, para o caso do ouriço de sapucaia, as partículas com diâmetros de 497,3 µm e 976,1 µm foram degradadas em aproximadamente 630°C, enquanto que, partículas com diâmetro de 1973,4 não foram degradadas completamente na faixa de temperatura estudada (25-900°C). Este fato deve ser investigado e discutido de forma mais aprofundada, buscando esclarecer este comportamento.

Estudo cinético:

(j) A energia de ativação e fator pré-exponencial foram determinados através de dois métodos dinâmicos (Kissinger e Ozawa). A variação destes parâmetros foi mais significativa para o caroço do fruto do tucumã em relação aos diâmetros médios (17,2% válido para os dois modelos), bem como entre as conversões das reações de degradação pelo modelo de Ozawa. A diferença das energias entre os diâmetros está associada à taxa de transferência de calor, uma vez que na degradação das amostras com diâmetros maiores, o aquecimento se dá de maneira mais lenta, requerendo maior energia de ativação para que ocorra a reação. No entanto, uma investigação mais detalhada sobre a influência da taxa de transferência de calor deverá ser feita com partículas pertencentes a faixa granulométrica inferior à usada neste trabalho.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilização de uma faixa granulometria mais ampla, a fim de estudar o efeito do diâmetro das partículas sobre a reação de decomposição das biomassas;
- Estudar o efeito da taxa de aquecimento nas curvas termogravimétricas considerando a faixa de 1°C/min a 10°C/min;
- Estudar o efeito do diâmetro das partículas, considerando este abaixo de 500 µm
- Análise comparativa da decomposição das biomassas em atmosfera inerte e oxidante;
- Utilização das biomassas em uma planta piloto de pirólise, para verificar sua aplicação como insumo energético, mediante rendimento dos produtos gerados;
- Estudar a viabilidade econômica do processo de pirólise das biomassas selecionadas neste trabalho.

- AKAIKE, H. A new look at the statistical model identification. **IEEE Transactions on Automatic Control,** v. 1 p.716–723, 1974.
- AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. Joint convention of four electrical institutes. Science Technology, v. 16, p. 22–31, 1971.
- ASSUNÇÃO, F. *et al.* Energia renovável. In: ASSUNÇÃO, F.*et al.* (supervisão). **Química verde no Brasil: 2010-2030**. Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010.
- ASTM American Society for Testing and Materials. Standard E871, 1982 (2006), **Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006, DOI: 10.1520/E0871-82R06. Disponível em <http://www.astm.org>. Acesso em: 26 de novembro de 2011.
- ASTM American Society for Testing and Materials. Standard E872, 1982 (2006), **Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006, DOI: 10.1520/E0872-82R06. Disponível em <http://www.astm.org>. Acesso em: 26 de novembro de 2011.
- ASTM American Society for Testing and Materials. Standard E1755, 2001 (2007), Standard Test Method for Ash in Biomass. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007, DOI: 10.1520/E1755-01R07. Disponível em http://www.astm.org>. Acesso em: 26 de novembro de 2011.
- ASTM American Society for Testing and Materials. Standard D240, 2009, **Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009, DOI: 10.1520/D0240-09. Disponível em <http://www.astm.org>. Acesso em: 02 de janeiro de 2012.
- BAJAY, S.; FERREIRA, A. Energia da Biomassa no Brasil. In ROSILLO-CALE, BAJAY E ROTHMAN (org). **Uso da Biomassa para Produção de Energia na Indústria Brasileira**. Campinas, São Paulo. Editora da UNICAMP, 2005
- BASU, P. Biomass gasification and pyrolysis Practical design and theory. Estados Unidos: Academic Press, 365 p., 2010.
- BEN Balanço Energético Nacional 2011. Disponível em:<https://ben.epe.gov.br/ BENRelatorio Final2011.aspx>. Acesso em 16 de jan. 2012.

- BENTES, E. Extrativismo da castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa* Hubl.) na reserva de desenvolvimento sustentável PIAGAÇU-PURUS. 2007. 116f. Dissertação (Mestrado em Agricultura e Sustentabilidade na Amazônia) Universidade Federal do Amazonas, Amazonas.
- BERGMAN, P. *et al.* Torrefaction for entrained-flow gasification of biomass. **Energy Research** Centre of The Netherlands, ECN Report ECN-C-05-067, 2005.
- BIANCHI, C.; CASTEL, C.; OLIVEIRA, R. Avaliação da degradação não-isotérmica de madeira através de termogravimetria-TGA. **Polímeros**, v.20, p. 395-400, 2010.
- BOYES, D. et al. Growth stage-based phenotypic analysis of Arabidopsis: a model for high throughput functional genomics in plants. **The Plant Cell**, v. 13, p. 1499-1510, 2001.
- BRAGA, L.; SOUSA, M.; GILBERTI, S.; CAMILLO, M. Caracterização morfométrica de sementes de castanha de sapucaia (*Lecythis pisonis* CAMBESS *Lecythidaceae*). Revista de Ciências Agro-Ambientais, Alta Floresta, v.5, p. 111-116, 2007.
- CARMO, V.; TANNOUS, K. Bioenergia As novas competências renováveis. In: PLAZA, C. *et al.* (org). **Propriedade intelectual, inovação tecnológica e bioenergia**. Goiânia: Editora PUC Goiás, 2009. p. 215 227.
- CENBIO -Centro Nacional de Referência em Biomassa. **Fontes de biomassa**. Disponível em: <<u>http://cenbio.iee.usp.br/saibamais/fontes></u>. Acesso em 09 de jul. 2011.
- CORTEZ, L.; LORA, E.; AYARZA, J. Biomassa no Brasil e no Mundo. In: CORTEZ, B.; LORA, S.; GÓMEZ, O. (Org.). Biomassa para energia. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2008. p.15 29.
- COATS, A.; REDFERN, J. Kinetic parameters from thermogravimetric data. Nature, v. 201, p. 68-69, 1964.
- COSTA, T.; MARTINELLI, J.; MATOS, J. Análise Térmica Aplicada a Estudos de Ecoeficiência do Bambu para Processos de Carbonização. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (Cbecimat), 2004.
- COUTO, L.; MULLER, M. Florestas energéticas no Brasil. In: CORTEZ, B.; LORA, S.; GÓMEZ, O. (Org.). **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2008. p. 92 111.
- DEMIRBAS, A. Pyrolysis of Biomass for Fuels and Chemicals. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. Energy Sources, v. 31, p. 1028-1037, 2009.
- DEMIRBAS, A. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, p. 171-192, 2005.

- DEMIRBAS, A.; DEMIRBAS, H. Estimating the calorific values of lignocellulosic fuels. **Energy Exploration & Exploitation**, v. 22, p. 135-143, 2004.
- DOYLE, C. Kinetic analysis of thermogravimetric data. Journal of Applied Polymer Science,v. 5, p. 285-292, 1961.
- DUBOIS, M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.K.; REBERS, P.A.; SMITH, F. Colorimetrix method form determination of sugars and related substances. **Nature**, v. 28, n. 3, p. 350-356, 1956.
- FARIAS, F. Caracterização de biomassas brasileiras para fins de aproveitamento energético. 2012. 100f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.
- FLYNN, J.; WALL, L. A quick direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data. Journal of Polymer Science Polymer Letters, v. 4, p. 323-330, 1966.
- FRIEDMAN, H. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, v. 6, p. 183-195, 1964.
- FREEMAN, E.; CARROLL, B. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: the thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. **The Journal of Physical Chemistry**, 62, p. 394-397, 1958.
- GAŠPAROVIČIO, L.; KOREŇOVÁ, Z.; JELEMENSKÝ, L. Kinetic study of wood chips decomposition by TGA. Chemical Papers., v. 64, p. 174-181, 2010.
- GELDART, D. Gas fluidization technology. Great Britain: John Wiley & Sons Ltd, 1986.
- GLÓRIA, B.; GUERREIRO, S. (Org). Anatomia vegetal. Viçosa, MG: Editora da UFV, 2006.
- HAINES, P. Thermal methods of analysis Principles, applications and problems. London: Blackie Academic & Professional, 1995.
- HAMELINCK, C.; HOOIJDONK, G.; FAAIJ, A. Ethanol from lignocellulosic biomass: technoeconomic performance in short-, middle- and long-term. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, p. 384-410, 2005.
- HAYKIRI-ACMA, H. The role of particle size in the non-isothermal pyrolysis of hazelnut shell. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 75, p. 211-216, 2006.
- HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S.; KUCUKBAYRAK, S. Effect of heating rate on the pyrolysis yields of rapeseed. **Renewable Energy** v. 31, p. 803–810, 2006.

- HILL, J. For Better Thermal Analysis and Calorimetry. ICTA, 3ª edição, 1991.
- IEA: Agência Internacional de Energia. **Keys world energy statistics**. Disponível em: <<u>http://www.iea.org/></u>. Acesso em 15 jan. 2012.
- JEGUIRIM, M.; TROUVÉ, G. Pyrolysis characteristics and kinetics of Arundodonax using thermogravimetric analysis.**Bioresource Technology**, v. 100, p. 4026-4031, 2009.
- JUNPIROM, S.; TANGSATHITKULCHAI, C.; TANGSATHITKULCHAI, M. Thermogravimetric analysis of longan seed biomass with a two-parallel reactions model. **Korean Journal of Engineering**, v. 27, p. 791-801, 2010.
- KHAWAM, A. **Application of solid-state kinetics to desolvation reactions**. 2007. 312f. Tese (Doutorado em Farmácia) University of Iowa, Iowa, Estados Unidos.
- KAMISAKA, S.; TAKEDA, S.; TAKAHASHI, K.; SHIBATA, K. Diferulic and ferulic acid in the cell wall of Avena coleoptiles: their relationship to mechanical properties of the cell wall. **Physiologia Plantarum**, v. 78, p. 1-7, 1990.
- KIRUBAKARAN, V. et al. A review on gasification of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 179–186, 2009.
- KISSINGER, H. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 57, p 217-221, 1956.
- KLEINLEIN, W. **Caracterização energética de biomassas amazônicas**. 2010. 60f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Pará, Pará.
- LEE, J.; SHIM, M.; KIM, S. Thermal decomposition kinetics of an epoxy resin with rubbermodified curing agent. Journal of Applied Polymer Science, v. 81, p. 497-485, 2001.
- LOPPINET-SERANI, A., AYMONIER, C., CANSELL, F. Current and foreseeable applications of supercritical water for energy and the environment. **ChemSusChem**, v. 1, p. 486–503, 2008.
- LORA, E. *et al.* Gaseificação. In: CORTEZ, B.; LORA, S.; GÓMEZ, O. (Org.). **Biomassa para** energia. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2008. p. 241 332.
- LUENGO, C.; FELFLI, F.; BEZZON, G. Pirólise e torrefação de biomassa. In: CORTEZ, B.; LORA, S.; GÓMEZ, O. (Org.). **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2008. p. 333 – 352.
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 37-46, 2002a.

- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 47-54, 2002b.
- MASSARANI, G.; PEÇANHA, R. Dimensão Característica e Formas de Partículas, Anais do XIV Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos, Campinas, 1986, p. 313-312.
- MATOS, J.; MACHADO, L. Análise térmica Termogravimetria e Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. In: CANEVAROLO JR, S (Org.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo, SP: Artliber editora, 2004. p. 209-262.
- MENDELEEV, D. Sochineniya (Collection of Works), Moscow: Akad. Nauk SSSR, 1949.
- MÉSZÁROS, E.*et al.* Thermogravimetry/Mass Spectrometry analysis of energy crops. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 88, p. 477-482, 2007.
- MIRANDA, I. et al. Frutos de palmeiras da Amazônia. Manaus, AM: MCT INPA, 2001.
- MIRANDA, I.; RABELO, A. **Guia de identificação das palmeiras de Porto Trombetas PA**. Manaus, AM: Ed. Da UFAM, INPA, 2008.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C.; STEELE, P. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. Energy & Fuels, v. 20, p. 848-889, 2006.
- MOTHÉ, C.; AZEDO, A. Análise térmica de materiais. São Paulo, SP: Artiber Editora, 2009.
- NETO, H. Estudo de compatibilidade fármaco/excipiente e de estabilidade do prednicarbato por meio de técnicas termoanalíticas, e encapsulação do fármaco em sílica mesoporosa do tipo SBA-15. 2010. 206f. Tese (Doutorado em Fármaco e Medicamentos) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- NOGUEIRA, L.; LORA, E. **Dendroenergia: fundamentos e aplicações**. 2^a edição. Rio de Janeiro, RJ: Interciência, 2003.
- NOGUEIRA, M.; RENDEIRO, G. Caracterização energética da biomassa vegetal. In: RENDEIRO, G. *et al.* (eds). **Combustão e gaseificação de biomassa sólida**. Brasília: MME, 2008. p. 52-63.
- OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. Bulletin of the Chemical Society of Japan, v. 38, p. 1881-1886, 1965.
- POLETTO, M. *et al.* Materials Produced from Plant Biomass. Part I: Evaluation of Thermal Stability and Pyrolysis of Wood. **Materials Research**, v. 13, p. 375-379, 2010.
- RIEGEL, I. *et al.* análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acacia mearnsii* de Wild.) cultivada no rio grande do sul, brasi. **Revista Árvore**, v. 32, p. 533-543, 2008.

- RILEY, A. Projection sphericity. Journal of Sedimentary Research, v. 11, p. 94-95, 1941.
- RODRIGUES, T. Efeitos da torrefação no condicionamento de biomassa para fins energéticos. 2009. 82f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília.
- ROSILLO-CALLE, F.; BEZZON, G. Produção e uso industrial de carvão vegetal. In ROSILLO-CALE, BAJAY E ROTHMAN (Org). Uso da Biomassa para Produção de Energia na Indústria Brasileira. Campinas, São Paulo. Editora da UNICAMP, 2005.
- SALES, C. Avaliação técnico econômica da conversão da biomassa em eletricidade utilizando tecnologias de gaseificação. 2007. 135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Energia) Universidade Federal de Itajubá, Minas Gerais.
- SÁNCHEZ, C. Caracterização das biomassas. In: SÁNCHEZ, C (Org.). Tecnologia da gaseificação de biomassa. Campinas, SP: Editora Átomo, 2010.
- SAXENA, R.; ADHIKARI, D.; GOYAL, H. Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 167-178, 2009.
- SERRANO, R. Regeneração e estrutura populacional de Bertholletia excelsa H. B. K. em diferentes históricos de ocupação, no vale do rio acre (Brasil). 2005. 59 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia e manejo de recursos naturais) – Universidade Federal do Acre, Acre.
- SEYE, O; CORTEZ, L; GÓMEZ, E. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. In: Enc. Energ. Meio Rural, 3, Campinas, SP, Anais 2003.
- SILVA, S. Frutas do Brasil. São Paulo, SP: Noebel, 2001.
- SILVA, F.S.; TANNOUS, K. APOGEO Analisador de Partículas e Formas Geométricas, INPI Número de protocolo: 018120004987, 23.02.2012.
- SLOPIEKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and Kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Third International Conference on Applied Energy**. p. 1687-1898, 2011.
- SOUZA, J. *et al*.**Manual de Segurança e Qualidade para a Cultura da Castanha do Brasil**. Embrapa Acre, 2004.
- SURIS, A. Heating value of halogen containing condensed materials. **Theoretical Foundations** of Chemical Engineering, v. 45, p. 342-345, 2011.
- TILLMAN, D. Wood as an energy resource. New York: Academic Press, 1978.

- TILLMAN, D. Characteristics of biomass fuel. In: TILLMAN, D. **The combustion of solid fuels and wastes**. San Diego, Califórnia: Ed. Academia Press, 1991, p. 61-120.
- UENOJO, M.; Pastore, G. Pectinases: aplicações industriais e perspectivas. **Química Nova**, vol. 30, p. 388-394, 2007.
- VAMVUKA, D.; KAKARAS, E.; KASTANAKI, E.; GRAMMELIS, P. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. **Fuel**, v. 82, p. 1949-1960, 2003.
- VAMVUKA, D.; SFAKIOTAKIS, S. Effects of heating rate and water leaching of perennial energy crops on pyrolysis characteristics and kinetics. **Renewable Energy**, v. 36, p. 2433-2439, 2011.
- VAN KREVELEN, D. W.. Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. **Fuel**, v. 29, 269-84, 1950.
- VASSILEV, V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L.; VASSILEVA, C. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, p. 913-933, 2010
- VILLANUEVA, M. *et al.* Energetic characterization of forest biomass by calorimetry and thermal analysis. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 104, p. 61-67, 2011.
- VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. **Thermochimica acta**, v. 340-341, p. 53-68, 1999.
- WENDLANDT, W. Thermal analysis. New York: John Wiley, 1986.
- WILD, P.; REITH, H.; HEERES, H. Biomass pyrolysis for chemicals. **Biofuels**, v.2, p. 185-208, 2011.
- YANG, H. et al. In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin. Energy & Fuels, v. 20, p. 388-393, 2006.
- YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel** v. 86 p. 1781–1788, 2007.
- YAO, F.*et al.* Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 90-98, 2008.
- ZHANG, Y. Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocellulose biorefineries. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v.35, p.367–375, 2008.

Apêndices

APÊNDICE A – Propriedades físicas109
APÊNDICE B – Propriedades químicas e térmicas110
APÊNDICE C – Análise termogravimétrica111
C.1 Influência da natureza da biomassa111
C.2 Influência da taxa de aquecimento112
C.2.1 Ouriço de castanha-do-brasil112
C.2.2 Ouriço de sapucaia113
C.2.3 Caroço de tucumã114
APÊNDICE D – Análise cinética115
D.1 Método de Kissinger115
D.1.1 Ouriço de castanha-do-brasil115
D.1.2 Ouriço de sapucaia117
D.1.3 Caroço de tucumã119
D.2 Método de Ozawa121
D.2.1 Ouriço de castanha-do-brasil121
D.2.2 Ouriço de sapucaia123
D.2.3 Caroço de tucumã125
D.2.4 Tratamento de dados referentes às equações de ajuste e parâmetros cinéticos pelo
método de Ozawa127

APÊNDICE A – Propriedades físicas

					Esfericidade (φ)		
Biomassa	$\overline{d}_{p}\left(\mu\mathrm{m} ight)$	$ ho_p (kg/m^3)$	$ ho_{s}$ (kg/m ³)	$\boldsymbol{\varepsilon_p}$ (-)	Massarani e Peçanha	Riley (1941)	
					(1986)		
Ourico do	499,2		$1458,9 \pm 0,54$	0,41	$0,440 \pm 0,12$	$0,658 \pm 0,09$	
	986,4	853,95	$1464, 1 \pm 0,75$	0,42	$0,453 \pm 0,12$	$0,667 \pm 0,09$	
castanna-do-brasii	2004,8		1459,6 ± 0,80	0,41	$0,590 \pm 0,13$	$0,763 \pm 0,09$	
	497,3		1478,4 ± 1,31	0,54	$0,416 \pm 0,15$	$0,636 \pm 0,11$	
Ouriço de sapucaia	976,1	677,59	$1475,5 \pm 5,18$	0,54	$0,490 \pm 0,15$	$0,692 \pm 0,11$	
	1973,4		1478,9 ± 3,37	0,54	$0,684 \pm 0,12$	$0,823 \pm 0,08$	
Caraca da fruta da	499,4		$1442,6 \pm 1,76$	0,22	$0,673 \pm 0,13$	$0,817 \pm 0,08$	
	994,5	1115,01	$1428,3 \pm 0,68$	0,22	$0,705 \pm 0,12$	$0,835 \pm 0,07$	
tucuma	2018,8		$1424,6 \pm 0,67$	0,22	$0,788 \pm 0,09$	$0,886 \pm 0,05$	

Tabela A1 Propriedades físicas das biomassas selecionadas

APÊNDICE B – Propriedades químicas e térmicas

Diamaga	\overline{d}_p Composição elementar (% b.s)			Composição imediata (% b.s)			PCS	PCI				
Biomassa	l	(µm)	С	Н	Ν	S	0*	MV	CZ	CF*	(MJ/kg)	(MJ/kg)
Ouriço de castanha-do brasil)-	499,2	46,42 ±0,27	6,18 ±0,19	0,20 ±0,04	<0,1	46,83	86,27 ±0,25	0,37±0,06	13,36	20,02 ±0,36	16,75 ±0,33
Ouriço o sapucaia	de	497,3	45,62 ±0,33	6,29 ±0,10	0,48 ±0,07	<0,1	45,61	81,14 ±0,70	2,00 ±0,05	16,86	19,52 ±0,37	16,54 ±0,27
Caroço d fruto d tucumã	do do	499,4	47,99 ±0,63	5,99 ±0,18	0,29 ±0,11	<0,1	44,31	78,64 ±0,29	1,42 ±0,02	19,91	20,33 ±0,42	17,20 ±0,47

*Obtidos por diferença

APÊNDICE C – Análise termogravimétrica



C.1 Influência da natureza da biomassa

Figura C.1.1 Influência da natureza das biomassas nas curvas termogravimétricas (diâmetro intermediário, aprox. 1000 µm)



Figura C.1.2 Influência da natureza das biomassas nas curvas termogravimétricas (maior diâmetro, aprox. 2000 µm)

C.2 Influência da taxa de aquecimento



C.2.1 Ouriço de castanha-do-brasil

Figura C.2.1.1 Influência da taxa de aquecimento na decomposição do ouriço de castanha-dobrasil ($\bar{d}_p = 986.4 \ \mu m$)



Figura C.2.1.2 Influência da taxa de aquecimento na decomposição do ouriço de castanha-dobrasil ($\bar{d}_p = 2004.8 \ \mu m$)

C.2.2 Ouriço de sapucaia



Figura C.2.2.1 Influência da taxa de aquecimento na decomposição do ouriço de sapucaia $(\bar{d}_p = 976, 1 \ \mu m)$



Figura C.2.2.2 Influência da taxa de aquecimento na decomposição do ouriço de sapucaia $(\bar{d}_p = 1973.4 \,\mu\text{m})$

C.2.3 Caroço de tucumã



Figura C.2.3.1 Influência da taxa de aquecimento na decomposição do caroço de tucumã $(\bar{d}_p = 994,5 \ \mu m)$



Figura C.2.3.2 Influência da taxa de aquecimento na decomposição do caroço de tucumã $(\bar{d}_p = 2018,8 \ \mu m)$

APÊNDICE D – Análise cinética

- D.1 Método de Kissinger
- D.1.1 Ouriço de castanha-do-brasil

Tabela D.1.1.1 Dados obtidos das curvas DTG do ouriço de castanha-do-brasil ($\bar{d}_p = 986,4 \ \mu m$)

β (°C/min)	T _p (K)	$ln (\beta/T_p^2)$	$1/T_p \ge 10^3 (K^{-1})$
5	638,27	-11,3081	1,5667
10	652,23	-10,6582	1,5332
20	670,57	-10,0205	1,4913
40	687,56	-9,3774	1,4544



Figura D.1.1.1 Aplicação do método de Kissinger para o ouriço de castanha-do-brasil $(\bar{d}_p = 986,4 \ \mu m)$

β (°C/min)	T _p (K)	$ln (\beta/T_p^2)$	$1/T_{\rm p} \ge 10^3 ({\rm K}^{-1})$
5	638,00	-11,3072	1,5674
10	658,71	-10,6780	1,5181
20	673,05	-10,0279	1,4858
40	687,71	-9,3779	1,4541

Tabela D.1.1.2 Dados obtidos das curvas DTG do ouriço de castanha-do-brasil ($\bar{d}_p = 2004,8 \ \mu m$)



Figura D.1.1.2 Aplicação do método de Kissinger para o ouriço de castanha-do-brasil ($\bar{d}_p = 2004.8 \ \mu m$)

D.1.2 Ouriço de sapucaia

Tabela D.1.2.1 Dados obtidos das curvas DTG do ouriço de sapucaia ($\bar{d}_p = 976,1 \ \mu m$)

β (°C/min)	T _p (K)	$ln (\beta/T_p^2)$	$1/T_{\rm p} \ge 10^3 ({\rm K}^{-1})$
5	597,36	-11,1756	1,6740
10	610,25	-10,5252	1,6387
20	625,83	-9,8824	1,5979
40	637,30	-9,2256	1,5691



Figura D.1.2.1 Aplicação do método de Kissinger para o ouriço de sapucaia ($\bar{d}_p = 976,1 \ \mu m$)

β (°C/min)	T _p (K)	$ln (\beta/T_p^2)$	$1/T_{\rm p} \ge 10^3 ({\rm K}^{-1})$
5	613,27	-11,2282	1,6306
10	624,98	-10,5729	1,6001
20	637,68	-9,9199	1,5682
40	655,39	-9,2816	1,5258

Tabela D.1.2.2 Dados obtidos das curvas DTG do ouriço de sapucaia ($\bar{d}_p = 1973,4 \ \mu m$)



Figura D.1.2.2 Aplicação do método de Kissinger para o ouriço de sapucaia ($\bar{d}_p = 1973,4 \ \mu m$)

D.1.3 Caroço de tucumã

Tabela D.1.3.1 Dados obtidos das curvas DTG do caroço do fruto do tucumã (\bar{d}_p = 994,5 µm)

β (°C/min)	T _p (K)	$ln (\beta/T_p^2)$	$1/T_{\rm p} \ge 10^3 ({\rm K}^{-1})$
5	638,02	-11,3073	1,5673
10	653,82	-10,6631	1,5295
20	667,54	-10,0115	1,4980
40	684,36	-9,3681	1,4612



Figura D.1.3.1 Aplicação do método de Kissinger para o caroço de tucumã ($\bar{d}_p = 994,5 \ \mu m$)

β (°C/min)	T _p (K)	$ln (\beta/T_p^2)$	$1/T_{\rm p} \ge 10^3 ({\rm K}^{-1})$
5	639,74	-11,3127	1,5631
10	653,19	-10,6612	1,5309
20	670,25	-10,0196	1,4920
40	682,71	-9,3633	1,4648

Tabela D.1.3.2 Dados obtidos das curvas DTG do ouriço de sapucaia ($\bar{d}_p = 2018,8 \ \mu m$)



Figura D.1.3.2 Aplicação do método de Kissinger para o caroço de tucumã ($\bar{d}_p = 2018,8 \ \mu m$)

D.2 Método de Ozawa

D.2.1 Ouriço de castanha-do-brasil

Tabela D.2.1.1 Inverso das temperaturas de conversão do ouriço de castanha-do-brasil para as

	Conversão (a)								
log β	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
	$10^{3}/T_{\alpha}$ (K)								
0,6990	1,7779	1,7282	1,6879	1,6542	1,6291	1,6053	1,5827	1,5612	1,5384
1,0000	1,7431	1,6925	1,6467	1,6143	1,5900	1,5663	1,5469	1,5243	1,5093
1,3010	1,7034	1,6517	1,6161	1,5737	1,5452	1,5217	1,5025	1,4840	1,4602
1,6026	1,6547	1,6045	1,5651	1,5366	1,5055	1,4845	1,4615	1,4404	1,4240

quatro taxas de aquecimento ($\bar{d}_p = 986,4 \ \mu m$)



Figura D.2.1.1 Aplicação do método de Ozawa para o ouriço de castanha-do-brasil ($\bar{d}_p = 986,4 \ \mu m$)

	Conversão (α)								
log β	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
	$10^{3}/T_{a}$ (K)								
0,6990	1,7757	1,7290	1,6931	1,6566	1,6251	1,5999	1,5799	1,5631	1,5450
1,0000	1,7360	1,6822	1,6384	1,6012	1,5697	1,5455	1,5278	1,5105	1,4935
1,3010	1,6962	1,6495	1,6050	1,5673	1,5393	1,5118	1,4931	1,4785	1,4604
1,6026	1,6528	1,6001	1,5670	1,5348	1,5041	1,4820	1,4675	1,4462	1,4189

Tabela D.2.1.2 Inverso das temperaturas de conversão do ouriço de castanha-do-brasil para as quatro taxas de aquecimento ($\bar{d}_p = 2004.8 \ \mu m$)



Figura D.2.1.2 Aplicação do método de Ozawa para o ouriço de castanha-do-brasil $(\bar{d}_p = 2004, 8 \ \mu m)$

D.2.2 Ouriço de sapucaia

			```	Ρ,				
Conversão (α)								
0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$10^{3}/T_{\alpha}$ (K)								
1,8068	1,7567	1,7234	1,6976	1,6760	1,6604	1,6425	1,6148	1,5813
1,7773	1,7261	1,6965	1,6735	1,6500	1,6301	1,6129	1,5864	1,5520
1,7336	1,6848	1,6522	1,6246	1,6081	1,5839	1,5617	1,5375	1,5032
1,6931	1,6465	1,6117	1,5870	1,5690	1,5505	1,5308	1,5089	1,4777
	<b>0,1</b> 1,8068 1,7773 1,7336 1,6931	0,1         0,2           1,8068         1,7567           1,7773         1,7261           1,7336         1,6848           1,6931         1,6465	0,1         0,2         0,3           1,8068         1,7567         1,7234           1,7773         1,7261         1,6965           1,7336         1,6848         1,6522           1,6931         1,6465         1,6117	0,1         0,2         0,3         0,4           1,8068         1,7567         1,7234         1,6976           1,7773         1,7261         1,6965         1,6735           1,7336         1,6848         1,6522         1,6246           1,6931         1,6465         1,6117         1,5870	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Image: constraint of the strain of the straint of the str	ο,1         ο,2         ο,3         ο,4         ο,5         ο,6         ο,7           10 ³ /T _α (K)           1,8068         1,7567         1,7234         1,6976         1,6760         1,6604         1,6425           1,7773         1,7261         1,6965         1,6735         1,6500         1,6301         1,6129           1,7336         1,6848         1,6522         1,6246         1,6081         1,5839         1,5617           1,6931         1,6465         1,6117         1,5870         1,5690         1,5505         1,5308	O,1         O,2         O,3         O,4         O,5         O,6         O,7         O,8           10 ³ /T _α (K)           1,8068         1,7567         1,7234         1,6976         1,6760         1,6604         1,6425         1,6148           1,7773         1,7261         1,6965         1,6735         1,6500         1,6301         1,6129         1,5864           1,7336         1,6848         1,6522         1,6246         1,6081         1,5839         1,5617         1,5375           1,6931         1,6465         1,6117         1,5870         1,5690         1,5505         1,5308         1,5089

Tabela D.2.2.1 Inverso das temperaturas de conversão do ouriço de sapucaia para as quatro taxas

de aquecimento ( $\bar{d}_p = 976,1 \ \mu m$ )



Figura D.2.2.1 Aplicação do método de Ozawa para o ouriço de sapucaia ( $\bar{d}_p = 976,1 \ \mu m$ )

	Conversão (a)								
log β	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
	$10^{3}/T_{\alpha}$ (K)								
0,6990	1,8253	1,7635	1,7234	1,6925	1,6688	1,6489	1,6307	1,6141	1,5905
1,0000	1,7974	1,7300	1,6908	1,6626	1,6400	1,6222	1,6068	1,5900	1,5651
1,3010	1,7279	1,6701	1,6381	1,6120	1,5905	1,5734	1,5553	1,5374	1,5139
1,6026	1,6646	1,6110	1,5769	1,5527	1,5328	1,5173	1,4985	1,4802	1,4481

Tabela D.2.2.2 Inverso das temperaturas de conversão do ouriço de sapucaia para as quatro taxas de aquecimento ( $\bar{d}_p = 1973,4 \ \mu m$ )



Figura D.2.2.2 Aplicação do método de Ozawa para o ouriço de sapucaia ( $\bar{d}_p = 1973,4 \ \mu m$ )

#### D.2.3 Caroço de tucumã

		1		1	< P	· ·	,		
	Conversão (a)								
log β	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
	$10^{3}/T_{a}$ (K)								
0,6990	1,8170	1,7742	1,7363	1,6942	1,6498	1,6086	1,5869	1,5668	1,5452
1,0000	1,7792	1,7378	1,7008	1,6607	1,6136	1,5692	1,5431	1,5257	1,5086
1,3010	1,7369	1,6928	1,6555	1,6196	1,5769	1,5367	1,5132	1,4942	1,4722
1,6026	1,7014	1,6544	1,6185	1,5805	1,5400	1,5052	1,4773	1,4542	1,4280

Tabela D.2.3.1 Inverso das temperaturas de conversão do caroço do fruto do tucumã para as quatro taxas de aquecimento ( $\bar{d}_p = 994,5 \ \mu m$ )



Figura D.2.3.1 Aplicação do método de Ozawa para o caroço de tucumã ( $\bar{d}_p$  = 994,5 µm)
	Conversão (α)								
log β	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
					10 ³ /Τ _α (K	()			
0,6990	1,8072	1,7663	1,7210	1,6752	1,6275	1,5994	1,5742	1,5505	1,5268
1,0000	1,7576	1,7261	1,6868	1,6373	1,5905	1,5585	1,5388	1,5231	1,4980
1,3010	1,7222	1,6899	1,6489	1,6045	1,5563	1,5247	1,4994	1,4807	1,4600
1,6026	1,6780	1,6474	1,6124	1,5648	1,5201	1,4900	1,4681	1,4499	1,4224

Tabela D.2.3.2 Inverso das temperaturas de conversão do caroço do fruto do tucumã para as quatro taxas de aquecimento ( $\bar{d}_p = 2018.8 \ \mu m$ )



Figura D.2.3.2 Aplicação do método de Ozawa para o caroço de tucumã ( $\bar{d}_p = 2018,8 \ \mu m$ )

D.2.4 Tratamento de dados referentes às equações de ajuste e parâmetros cinéticos pelo método de Ozawa

Conversão (α)	Equação da reta	R ²	E _a (kJ/mol)	A (min ⁻¹ )
0,1	y = -7308,7 + 13,720	0,9941	133,05	6,77x10 ¹¹
0,2	y = -7281,4 + 13,305	0,9961	132,55	$2,61 \times 10^{11}$
0,3	y = -7475,3 + 13,327	0,9909	136,08	$2,68 \times 10^{11}$
0,4	y = -7644,7 + 13,342	0,9996	139,17	$2,71 \times 10^{11}$
0,5	y = -7239,7 + 12,498	0,9993	131,80	$4,10 \times 10^{10}$
0,6	y = -7391,4 + 12,566	0,9989	134,56	$4,70 \times 10^{10}$
0,7	y = -7365,7 + 12,371	0,9983	134,09	$3,01 \times 10^{10}$
0,8	y = -7468,0 + 12,371	0,9986	135,95	$2,97 \times 10^{10}$
0,9	y = -7607,5 + 12,432	0,9913	138,49	$3,35 \times 10^{10}$

Tabela D.2.4.1 Equações de ajuste linear e parâmetros cinéticos determinados pelo método de

Ozawa – ouriço de castanha-do-brasil	$(d_p = 986,4 \mu m)$
--------------------------------------	-----------------------

Tabela D.2.4.2 Equações de ajuste linear e parâmetros cinéticos determinados pelo método de

Ozawa – ouri	ço de castan	ha-do-brasil	$(\bar{d}_n)$	= 2004,8	μm)	
	5		$\setminus \boldsymbol{\nu}$	, , ,	. /	

Conversão	Fanação do roto	$\mathbf{P}^2$	E (Iz I/mol)	$\mathbf{A}  (\mathbf{min}^{-1})$
(α)	Equação da reta	K	$\mathbf{E}_{\mathbf{a}}$ (KJ/IIIOI)	A (IIIII )
0,1	y = -7362,6 + 13,779	0,9995	134,03	$7,70 \times 10^{11}$
0,2	y = -7139,0 + 13,038	0,9945	129,96	$1,44 \times 10^{11}$
0,3	y = -7228,4 + 12,903	0,9880	131,59	$1,04 \times 10^{11}$
0,4	y = -7398,8 + 12,914	0,9813	134,69	$1,05 \times 10^{11}$
0,5	y = -7510,2 + 12,863	0,9815	136,72	$9,16 \times 10^{10}$
0,6	y = -7607, 1 + 12,826	0,9784	138,48	$8,31 \times 10^{10}$
0,7	y = -7887,9 + 13,117	0,9748	143,60	$1,57 \times 10^{11}$
0,8	y = -7735,8 + 12,751	0,9831	140,83	$6,87 \times 10^{10}$
0,9	y = -7266,7 + 11,901	0,9929	132,29	$1,03 \times 10^{10}$

Conversão (α)	Equação da reta	R ²	E _a (kJ/mol)	A (min ⁻¹ )
0,1	y = -7768,6 + 14,766	0,9939	141,43	$7,08 \times 10^{12}$
0,2	y = -8066,5 + 14,892	0,9965	146,85	$9,12x10^{12}$
0,3	y = -7862,1 + 14,288	0,9906	143,13	$2,33 \times 10^{12}$
0,4	y = -7783,4 + 13,959	0,9850	141,69	$1,10x10^{12}$
0,5	y = -8217,1 + 14,510	0,9909	149,59	$3,71 \times 10^{12}$
0,6	y = -7956,7 + 13,931	0,9939	144,85	$1,01 \times 10^{12}$
0,7	y = -7698,0 + 13,367	0,9883	140,14	$2,85 \times 10^{11}$
0,8	y = -8114,9 + 13,825	0,9878	147,73	$7,77 \times 10^{11}$
0,9	y = -8249,8 + 13,760	0,9856	150,18	$6,58 \times 10^{11}$

Tabela D.2.4.3 Equações de ajuste linear e parâmetros cinéticos determinados pelo método de Ozawa – ouriço de sapucaia ( $\bar{d}_p = 976,1 \ \mu m$ )

Tabela D.2.4.4 Equações de ajuste linear e parâmetros cinéticos determinados pelo método de Ozawa – ouriço de sapucaia ( $\bar{d}_p = 1973,4$ )

Conversão	Equação do roto	$\mathbf{p}^2$	E (k I/mal)	<b>A</b> ( <b>:</b> -1)	
(α)	Equação da reta	$\mathbf{K} = \mathbf{E}_{\mathbf{a}} \left( \mathbf{K} \mathbf{J} / \mathbf{M} 0 \mathbf{I} \right)$		A (IIIII )	
0,1	y = -5306,5 + 10,457	0,9726	96,60	$5,09 \times 10^{08}$	
0,2	y = -5731,4 + 10,858	0,9853	104,34	$1,19 \times 10^{09}$	
0,3	y = -6013,0 + 11,116	0,9829	109,46	$2,05 \times 10^{09}$	
0,4	y = -6276,3 + 11,381	0,9801	114,26	$3,61 \times 10^{09}$	
0,5	y = -6447,3 + 11,518	0,9797	117,37	$4,82 \times 10^{09}$	
0,6	y = -6634,1 + 11,702	0,9775	120,77	7,16x10 ⁰⁹	
0,7	y = -6525, 2 + 11, 413	0,9712	118,79	$3,74 \times 10^{09}$	
0,8	y = -6437,9 + 11,164	0,9715	117,20	$2,14 \times 10^{09}$	
0,9	y = -6075, 3 + 10,442	0,9651	110,60	$4,30 \times 10^{08}$	

Conversão (α)	Equação da reta	$\mathbf{R}^2$	E _a (kJ/mol)	A (min ⁻¹ )
0,1	y = -7726,5 + 14,739	0,9990	140,66	$6,69 \times 10^{12}$
0,2	y = -7434,8 + 13,899	0,9985	135,35	$1,01 \times 10^{12}$
0,3	y = -7536,4 + 13,795	0,9978	137,20	$7,81 \times 10^{11}$
0,4	y = -7863,6 + 14,037	0,9983	143,15	$1,31 \times 10^{12}$
0,5	y = -8226,8 + 14,273	1,0000	149,76	$2,15 \times 10^{12}$
0,6	y = -8757,7 + 14,768	0,9971	159,43	$6,31 \times 10^{12}$
0,7	y = -8346,2 + 13,921	0,9945	151,94	$9,42 \times 10^{11}$
0,8	y = -8135,1 + 13,436	0,9975	148,10	$3,16 \times 10^{11}$
0,9	y = -7735,1 + 12,664	0,9976	144,05	$5,50 \times 10^{10}$

Tabela D.2.4.5 Equações de ajuste linear e parâmetros cinéticos determinados pelo método de Ozawa – caroço do fruto do tucumã ( $\bar{d}_p = 994,5 \ \mu m$ )

Tabela D.2.4.6 Equações de ajuste linear e parâmetros cinéticos determinados pelo método de Ozawa – caroço do fruto do tucumã ( $\bar{d}_p = 2018,8 \ \mu m$ )

Conversão	Faugção do roto	<b>P</b> ²	F (k I/mol)	$\Lambda$ (min ⁻¹ )
(α)	Equação da Teta	К	$\mathbf{L}_{a}$ (KJ/III01)	A (IIIII )
0,1	y = -7090,7 + 13,497	0,9963	129,08	$4,18 \times 10^{11}$
0,2	y = -7657,6 + 14,225	0,9991	139,40	$2,07 \times 10^{12}$
0,3	y = -8272,7 + 14,943	0,9996	150,60	$1,00 \times 10^{13}$
0,4	y = -8262, 2 + 14,539	0,9988	150,41	$3,95 \times 10^{12}$
0,5	y = -8447,8 + 14,444	0,9998	153,79	$3,10 \times 10^{12}$
0,6	y = -8302,3 + 13,962	0,9981	151,14	$1,04 \times 10^{12}$
0,7	y = -8400, 5 + 13,920	0,9982	152,93	$9,34 \times 10^{11}$
0,8	y = -8689,5 + 14,194	0,9936	158,19	$1,70 \times 10^{12}$
0,9	y = -8532,7 + 13,752	0,9961	155,33	6,25x10 ¹¹