

# POLLYANA RODRIGUES DE CARVALHO

# CINÉTICA DA PIRÓLISE DA PALHA E DO TALO DE CARNAÚBA USANDO ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E O MÉTODO ISOCONVERSIONAL DE FRIEDMAN

FORTALEZA 2023

## POLLYANA RODRIGUES DE CARVALHO

# CINÉTICA DA PIRÓLISE DA PALHA E DO TALO DE CARNAÚBA USANDO ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E O MÉTODO ISOCONVERSIONAL DE FRIEDMAN

Defesa apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito à obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Energias Renováveis.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Alexsandra de Sousa Rios.

FORTALEZA 2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação Universidade Federal do Ceará Sistema de Bibliotecas Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C327c Carvalho, Pollyana Rodrigues de.

Cinética da pirólise da palha e do talo de carnaúba usando análise termogravimétrica e o método isoconversional de Friedman / Pollyana Rodrigues de Carvalho. – 2023. 114 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2023. Orientação: Profa. Dra. Maria Alexsandra de Sousa Rios.

1. Biomassa. 2. Pirólise. 3. Carnaúba. 4. Análise Termogravimétrica. 5. Método de Friedman. I. Título. CDD 620.1

## POLLYANA RODRIGUES DE CARVALHO

# CINÉTICA DA PIRÓLISE DA PALHA E DO TALO DE CARNAÚBA USANDO ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E O MÉTODO ISOCONVERSIONAL DE FRIEDMAN

Defesa apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito à obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Energias Renováveis.

Aprovada em: 03/07/2023.

# BANCA EXAMINADORA

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Alexsandra de Sousa Rios (Orientadora) Universidade Federal do Ceará (UFC)

> Prof. Dr. Pedro de Lima Neto Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Tassio Lessa do Nascimento Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN)

A Deus.

Aos meus pais, Irineu e Kátia. Ao meu noivo Douglas Aurélio.

#### AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio financeiro da Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Financiadora de Estudos e Projeto (FINEP).

Agradeço à Deus, pelo seu infinito amor e misericórdia por mim.

Agradeço à prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Alexsandra de Sousa Rios, pela excelente orientação.

Agradeço aos meus pais, em especial ao meu noivo Douglas Aurélio, minha fonte de inspiração e apoiador de vida, obrigada por toda ajuda, apoio, amor e incentivo.

Agradeço ao Samuel Lucas Santos Medeiros por toda ajuda e ensinamentos.

Agradeço ao Raul Lima Paixão pela sua colaboração.

Agradeço à Luana Bernardino Damaceno por toda ajuda e colaboração.

Agradeço também aos professores participantes da banca examinadora Pedro de Lima Neto e Tassio Lessa do Nascimento pelo tempo disponível.

Agradeço ao Grupo de Inovações Tecnológicas e Especialidades Químicas (GRINTEQUI) e ao Grupo de Química de Materiais Avançados (GQMat) por todo suporte.

Agradeço ao Laboratório de Tecnologia de Biomassas, da Embrapa Agroindústria Tropical, onde foram realizadas as análises.

Agradeço a todos os envolvidos, que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento dessa pesquisa.

"Assim, permanecem agora estes três: a fé, a esperança e o amor. O maior deles, porém, é o amor".

I Coríntios 13:13

#### **RESUMO**

O uso contínuo dos combustíveis fósseis atrelado a crescente preocupação com o aquecimento global e poluição ambiental motiva a busca por fontes de energias renováveis e tecnologias alternativas para a sua geração. Nesse cenário, o uso de resíduos de biomassa se torna uma das alternativas de matérias-primas renováveis para geração de energia e produção de biocombustíveis por meio de processos de conversão. A conversão termoquímica de biomassas, como a pirólise, constitui em uma estratégia promissora e atraente para o aproveitamento de resíduos, sendo considerada uma rota de descarte ambientalmente correta com potenciais benefícios econômicos e de geração de produtos de alto valor agregado. Uma alternativa de aproveitamento da biomassa residual é feita por meio da obtenção de energia a partir do processo de pirólise que tem potencial de transformar a biomassa em sólidos, líquidos e gases; a compreensão desse processo envolve o estudo da cinética de degradação da biomassa residual. A partir desse viés, fez-se necessário estudar os subprodutos palha e talo da produção da cera de carnaúba (Copernicia Prunifera), palmeira abundante na região nordeste do Brasil e utilizada para diversos fins - artesanato, medicamentos, construção civil, alimento para animais, adubo orgânico, entre outros. O objetivo deste estudo é a investigação da cinética da pirólise da palha e talo da carnaúba, pós extração da cera, usando-se a análise termogravimétrica (TGA) em condições não-isotérmicas e caracterização lignocelulósica. Os experimentos TG/DTG, foram realizados em atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 50 mL/min em diferentes taxas de aquecimento: 5,10,15 e 20 °C/min . A partir da caracterização lignocelulósica para a palha de carnaúba foram observados teores de alfacelulose, holocelulose, hemicelulose, lignina, extrativos, umidade e cinzas, respectivamente, de 26,32%, 52%, 25,67%, 34,43%, 4,18%, 8,19% e 11,32%, e para o talo de carnaúba teores, respectivamente, de 20,86%, 46,35%, 25,5%, 30,37%, 9,44%, 9,87% e 4,53%. A partir dos dados de TG/DTG da palha e do talo da carnaúba foi possível calcular a energia de ativação  $(E_a)$  para cada conversão  $\alpha$ , utilizando o método isoconversional diferencial de Friedman, em que o valor médio de  $(E_a)$ encontrado foi de 225,28 k//mol, com desvio padrão de 26,83 para a palha e valor médio de  $(E_a)$  de 218,13 kJ/mol, com desvio padrão de 28,06 para o talo. Os resultados foram comparados com outras biomassas validando os resultados encontrados neste estudo.

Palavras-chave: Biomassa; Pirólise; Carnaúba; Análise Termogravimétrica; Método de Friedman.

#### ABSTRACT

The fossil fuels continuous use coupled with the growing concern about he growing concern about global warming and environmental pollution motivates the search for renewable energy sources and alternative technologies for their generation. In this scenario, the biomass residues use becomes one of the alternatives of renewable raw materials for energy generation and biofuel production through conversion processes. The thermochemical biomass conversion, such as pyrolysis, constitutes a promising and attractive strategy for the waste use, being considered an environmentally correct disposal route with potential economic benefits and the generation of high value-added products. An alternative for the residual biomass use is by obtaining energy from the pyrolysis process, which has the potential to transform biomass into solids, liquids and gases; understanding this process involves studying the residual biomass kinetics degradation. Based on this bias, it was necessary to study the by-products (straw and stalk) of the carnauba wax production, an abundant palm tree in the northeast region of Brazil, which is widely used for various purposes - straw is used in handicrafts, the roots are used in medicinal medicines, the trunk is used in civil construction, the palm heart can serve as food for animals, the dry straw (bagana) serves as an excellent quality organic fertilizer and the wax has multiple utilities in various branches of industry - and also known as Copernicia Prunifera. Thus, the work main objective is to investigate the pyrolysis kinetics of carnauba straw and stalk after wax extraction, using thermogravimetric analysis (TGA) under non-isothermal conditions and lignocellulosic characterization. The experiments were carried out in an inert atmosphere (nitrogen) with a flow rate of 50 mL/min at different heating rates: 5,10,15 e 20 °C/min . From the lignocellulosic characterization for carnauba straw, alphacellulose, holocellulose, hemicellulose, lignin, extractives, moisture and ash contents were observed, respectively, of 26.32%, 52%, 25.67%, 34.43%, 4.18%, 8.19% and 11.32%, and for the carnauba stalk, levels, respectively, of 20.86%, 46.35%, 25.5%, 30.37%, 9.44%, 9.87% and 4.53%. From the TG/DTG data of carnauba straw and stalk, it was possible to calculate the activation energy  $(E_a)$  for each  $\alpha$  conversion, using Friedman's differential isoconversional method, in which the average value of  $(E_a)$  found was 225.28kJ/mol, with standard deviation of 26.83 for straw and mean value of  $(E_a)$  of 218.13 kJ/mol with standard deviation of 28.06 for stalk. The results were compared with other biomasses, validating the results found in this study.

Keywords: Biomass; Pyrolysis; Carnauba; Thermogravimetric Analysis; Friedman's Method.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Matriz Energética Brasileira.	21
Figura 2 – Participação de Renováveis na Matriz Energética Brasileira.	22
Figura 3 – Esquema estrutural da parede celular da biomassa lignocelulósica.	23
Figura 4 – Estrutura química da celulose	24
Figura 5 – Principais componentes da hemicelulose	24
Figura 6 – Principais álcoois presentes na estrutura da lignina	25
Figura 7 – Tipos de biomassa florestal.	26
Figura 8 – Tipos de biomassa agrícola.	27
Figura 9 – Tipos de biomassa de resíduos urbanos e industriais.	28
Figura 10 – Carnaúba: uma das biomassas provenientes da região nordeste do Brasil.	29
Figura 11 – Estrutura do uso múltiplo e integral da Carnaúba.	30
Figura 12 – Produção de cera nos estados do Nordeste Brasileiro.	31
Figura 13 – Produção de pó de carnaúba nos estados do Nordeste Brasileiro.	32
Figura 14 – Rotas de conversão da biomassa.	33
Figura 15 – Esquema de um equipamento de análise termogravimétrica.	35
Figura 16 – Palha e talo da carnaúba pós extração da cera.	41
Figura 17 – Moinho de facas tipo Wiley para preparo das amostras.	42
Figura 18 – Comparação da composição lignocelulósica da palha e do talo de carnaúba.	55
Figura 19 – Curvas TG da palha de carnaúba, pós extração da cera, nas taxas de aquecin de 5;10;15 e 20 °C/min, em relação a temperatura.	nento 59

Figura 20 – Curvas TG do talo de carnaúba, pós extração da cera, nas taxas de aquecimento

de 5;10;15 e 20 °C/min, em relação a temperatura.

Figura 21 – Curvas de fração de perda de massa da palha de carnaúba, pós extração da o	cera,
nas taxas de aquecimento de 5;10;15 e 20 °C/min, em relação ao tempo.	60
Figura 22 – Curvas de fração de perda de massa do talo de carnaúba, pós extração da ce	ra, nas
taxas de aquecimento de 5;10;15 e 20 °C/min, em relação ao tempo.	61
Figura 23 – Curvas DTG da palha de carnaúba, pós extração da cera, nas taxas de	
aquecimento de 5;10;15 e 20 °C/min, em relação a temperatura.	61
Figura 24 – Curvas DTG do talo de carnaúba, pós extração da cera, nas taxas de aquecir	mento
de 5;10;15 e 20 °C/min, em relação a temperatura.	62
Figura 25 – Curvas DTG da palha de carnaúba, pós extração da cera, nas taxas de	
aquecimento de 5;10;15 e 20 °C/min, em relação ao tempo.	63
Figura 26 – Curvas DTG do talo de carnaúba, pós extração da cera, nas taxas de aquecir	mento
de 5;10;15 e 20 °C/min, em relação ao tempo.	63
Figura 27 – Linhas isoconversionais de Friedman para a decomposição da palha de carr	ıaúba,
pós extração da cera, nas taxas de aquecimento de 5;10;15 e 20 °C/min.	65
Figura 28 – Linhas isoconversionais de Friedman para a decomposição do talo de carna	úba,
pós extração da cera, nas taxas de aquecimento de 5;10;15 e 20 °C/min.	65
Figura 29 – Energia de ativação $(E_a)$ relacionada com a conversão $(\alpha)$ usando o método	) de
isoconversão de Friedman para a decomposição da palha de carnaúba.	67
Figura 30 – Energia de ativação ( $E_a$ ) relacionada com a conversão ( $\alpha$ ) usando o método	o de
isoconversão de Friedman para a decomposição do talo de carnaúba.	67
Figura 31 – Comparação dos resultados experimentais e calculados para $d\alpha/dt$ versus	
temperatura nas taxas de aquecimento de 5-20 °C/min da palha de carnaúba.	70
Figura 32 – Comparação dos resultados experimentais e calculados para a fração de	

Pigura 32 – Comparação dos resultados experimentais e calculados para a fração de perda de massa versus temperatura nas taxas de aquecimento de 5-20 °C/min da palha de carnaúba. 70

Figura 33 – Comparação dos resultados experimentais e calculados para $d\alpha/dt$ versus	
temperatura nas taxas de aquecimento de 5-20 °C/min, do talo de carnaúba.	71
Figura 34 – Comparação dos resultados experimentais e calculados para fração de perda massa versus temperatura nas taxas de aquecimento de 5-20 °C/min do talo.	a de 71
Figura 35 – Perfil da isoterma de 250°C para palha.	72
Figura 36 – Perfil da isoterma de 350°C para palha.	73
Figura 37 – Perfil da isoterma de 400°C para palha.	73
Figura 38 – Aplicação do modelo cinético de 1ºordem para a palha na isoterma de 250°C.	74
Figura 39 – Aplicação do modelo cinético de 1ºordem para a palha na isoterma de 350°C.	74
Figura 40 – Aplicação do modelo cinético de 1ºordem para a palha na isoterma de 400°C.	75
Figura 41 – Aplicação do modelo cinético de 2°ordem para a palha na isoterma de 250°C.	75
Figura 42 – Aplicação do modelo cinético de 2°ordem para a palha na isoterma de 350°C.	76
Figura 43 – Aplicação do modelo cinético de 2°ordem para a palha na isoterma de 400°C.	76
Figura 44 – Perfil da isoterma de 250°C para o talo.	77
Figura 45 – Perfil da isoterma de 350°C para o talo.	77
Figura 46 – Perfil da isoterma de 400°C para o talo.	78
Figura 47 – Aplicação do modelo cinético de 1ºordem para o talo na isoterma de 250°C.	78
Figura 48 – Aplicação do modelo cinético de 1ºordem para o talo na isoterma	

de 350°C.	79
Figura 49 – Aplicação do modelo cinético de 1ºordem para o talo na isoterma de 400°C.	79
Figura 50 – Aplicação do modelo cinético de 2°ordem para o talo na isoterma de 250°C.	80
Figura 51 – Aplicação do modelo cinético de 2°ordem para o talo na isoterma de 350°C.	80
Figura 52 – Aplicação do modelo cinético de 2°ordem para o talo na isoterma de 400°C.	81

# LISTA DE TABELAS

31
úba. 55
rnaúba nas
64
66
81

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- DSC Calorimetria Exploratória Diferencial
- DTA Análise Térmica Diferencial
- DTG Derivada da Termogravimetria
- EPE Empresa de Pesquisa Energética
- FR Friedman
- FWO Flynn-Wall-Ozawa
- GEE Gases do Efeito Estufa
- IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- OCDE Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
- OIE Oferta Interna de Energia
- PEVS Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura
- STA Analisador Termogravimétrico Simultâneo
- TGA Análise Termogravimétrica
- TG Termogravimetria
- VYA Vyazovkin
- KAS Kissinger-Akahira-Sunose

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivo Geral	20
2.2	Objetivos Específicos	20
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1	Matriz energética	21
3.2	Biomassa	22
3.2.1	Biomassa florestal	26
3.2.2	Biomassa agrícola	
3.2.3	Biomassa de rejeitos urbanos e industriais	27
3.3	Carnaúba	
3.4	Pirólise	
3.5	Análise Térmica	
3.5.1	Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)	
3.6	Estudo Cinético	
3.7	Estudos Semelhantes	
3.8	Estudos com a carnaúba	
4	MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1	Biomassa Utilizada	41
4.2	Caracterização Lignocelulósica	41
4.2.1	Determinação do Teor de Umidade	
4.2.2	Determinação do Teor de Cinzas	42
4.2.3	Determinação do Teor de Extrativos	43
4.2.4	Determinação do Teor de Lignina	44
4.2.5	Determinação do Teor de Holocelulose	45
4.2.6	Determinação do Teor de Alfacelulose	
<b>4.2.</b> 7	Determinação do Teor de Hemicelulose	4′/
4.3	Procedimento laboratorial da análise termogravimétrica (TGA)	
4.4	Análise Termogravimétrica da palha e do talo da carnaúba	
4.5	Estudo cinético da palha e do talo da carnaúba	49
4.6	Modelo cinético	49
4.7	Método isoconversional de Friedman	51
4.8	Determinação da ordem de reação	
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	Composição lignocelulósica da palha e do talo de carnaúba	55

5.2 5.2.1	Análise Termogravimétrica da palha e talo de carnaúba Degradação térmica da palha e talo de carnaúba pós extração da cera	
5.3	Análise Cinética da palha e talo de carnaúba64	
5.4	Determinação da ordem de reação da palha e talo de carnaúba72	
6	CONCLUSÃO	
	REFERÊNCIAS	
	APÊNDICE A - DADOS PARA OBTENÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO PELO MÉTODO DE FRIEDMAN A PARTIR DA ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA (TG/DTG) DA PALHA DE CARNAÚBA94	
	APÊNDICE B - DADOS PARA OBTENÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO PELO MÉTODO DE FRIEDMAN A PARTIR DA ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA (TG/DTG) DO TALO DE CARNAÚBA102	
	ANEXO A	

### 1 INTRODUÇÃO

As fontes renováveis de energia estão aumentando sua participação cada vez mais rápida na matriz energética dos países em desenvolvimento. Entretanto, em se tratando de fontes de energia não renováveis, a matriz energética mundial ainda é derivada de combustíveis fósseis (SANTOS; RODRIGUES; CARNIELLO, 2021) o que traz serias preocupações, pois liberam grandes quantidades de gases poluentes e tóxicos, como o CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, que são nocivos ao meio ambiente e ao ser humano, e contribui para o aumento de gases do efeito estufa (GEE). Para mitigar os efeitos dos GEE na atmosfera, a utilização de recursos renováveis é essencial (FERNANDES, 2023), principalmente devido ao aumento consecutivo do preço dos combustíveis fósseis, tal como o petróleo (OPEC, 2021), e a desvalorização do real em relação ao dólar (PARENTE; LIMA, 2022).

Dentro dessa perspectiva, o uso de energias renováveis no cenário atual, tem sido cada vez mais requisitada (SANTOS, 2022). Dentre as principais fontes de energia renováveis que podem ser utilizadas no Brasil, se tem em destaque a biomassa, que é composto de substâncias de origem orgânica, oriundas de animais e vegetais (SANTOS; OHARA, 2016), podendo ser incluído os resíduos florestais, agrícolas, industriais e domésticos.

O Brasil é um país que a possui em abundância e a tem de diversas origens, resultante principalmente da elevada quantidade de produtores de *commodities* agrícolas, tais como as que provém do bagaço da cana-de-açúcar, lenha, resíduos agrícolas, casca-de-arroz, palha de carnaúba e outras matérias orgânicas (LOPES; MARTINS; MIRANDA, 2019), tendo potencial energético com ampla variedade (GADELHA *et al.*, 2021).

No Brasil esta fonte representa 8,0% na matriz de energia elétrica brasileira e na oferta interna de energia (OIE) do Brasil a biomassa da cana-de-açúcar possui uma participação de 15,4% (EPE, 2022). Atualmente a biomassa é um dos recursos energéticos com maior potencial de crescimento (SILVA, 2020), principalmente por ser uma alternativa sustentável e de baixa emissão de gases do efeito estufa (GEE), sendo uma das alternativas principais para minimizar os impactos negativos ao meio ambiente (MACHADO *et al.*, 2019) e reduzir o uso dos combustíveis fósseis, tornando-se uma opção atrativa devido a sua grande disponibilidade (COSTA, 2019), sobretudo no que diz respeito a sua condição de renovabilidade (BORGES NETO; CARVALHO, 2012).

Em contrapartida, na região nordeste do Brasil, tem-se a carnaúba (*Copernicia prunifera*) que é uma palmeira encontrada principalmente nos estados do Ceará, Piauí e Rio Grande do Norte (NASCIMENTO *et al.*, 2019). Essa palmeira é muito utilizada para o

extrativismo, e produz uma cera de alto valor econômico e social (ADECE, 2009), além de ser aproveitada todas as partes da carnaúba, desde a raiz da palmeira até as folhas. Na atualidade, as atividades mais conhecidas para o uso da carnaúba se dão pela extração do pó para produzir cera, e da utilização da palha para o trabalho artesanal (NASCIMENTO *et al.*, 2019). Assim, muitas oportunidades da utilização da carnaúba são viáveis, como a exploração dessa biomassa para a produção de biocombustíveis. E um dos procedimentos empregados para a transformação da biomassa em bioenergia é por meio da conversão termoquímica, decomposição por calor em uma atmosfera livre de oxigênio, mais conhecida como pirólise, é amplamente utilizada para converter resíduos de biomassa em produtos úteis de gás e carvão vegetal, no caso da pirólise lenta, e combustíveis líquidos, em caso da pirólise rápida, que possuem um alto poder calorífico (SANTOS; OHARA, 2016), sendo promissores devido aos seus possíveis usos em diversas aplicações (GARCÍA *et al.*, 2021).

A análise termogravimétrica não-isotérmica (TGA) é uma técnica bastante utilizada para analisar a cinética da pirólise (HUANG *et al.*, 2016), podendo ser utilizada para se obter a energia de ativação da biomassa, que mostra a facilidade que uma substância pode ser degradada termicamente, ou seja, quanto menor a energia de ativação mais facilmente ocorrerá a degradação (PAIXÃO, 2019).

Neste trabalho será utilizada a análise térmica TG/DTG para investigar a cinética da pirólise da palha e do talo de carnaúba em taxas de aquecimentos de 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min e 20 °C/min sob uma atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL/min e determinar a energia de ativação pelo método isoconversional de Friedman.

A pesquisa foi desenvolvida a partir da perspectiva de se estudar a palha e o talo da carnaúba, pós extração da cera. Essa palmeira (*Copernícia prunífera*) é encontrada em abundância em toda a região do semiárido do Nordeste brasileiro, sendo de grande importância socioeconômica. Essa palmeira é utilizada principalmente para a extração da cera, tendo aplicação também na produção artesanal, fertilizante agrícola, construção civil, produção alimentícia, indústria farmacêutica, entre outros. Devido a sua grande aplicabilidade socioeconômica, se fez necessário estudar os resíduos da palha e do talo da carnaúba - pós extração da cera.

### **2 OBJETIVOS**

### 2.1 Objetivo Geral

Estudar os dados experimentais da pirólise térmica da palha e do talo da carnaúba por meio da análise termogravimétrica (TG-DTG).

## 2.2 Objetivos Específicos

- Estudar as curvas de decomposição térmica por meio da análise termogravimétrica (TG-DTG) para as biomassas em estudo em diferentes taxas de aquecimento 5, 10, 15 e 20 °C/min;
- Estudar as biomassas quanto a sua composição lignocelulósica e determinar os teores de alfacelulose, hemicelulose, holocelulose, lignina, extrativos, umidade e cinzas;
- Determinar as energias de ativação da pirólise da palha e do talo da carnaúba utilizando o método isoconversional diferencial de Friedman;
- Comparar os resultados obtidos de energia de ativação da biomassa da palha e do talo de carnaúba com energia de ativação similares a outras biomassas encontradas na literatura.

### **3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### 3.1 Matriz energética

A matriz energética segundo a EPE (2022) representa o conjunto de fontes disponíveis em um país, estado, ou no mundo, com a finalidade de suprir a necessidade (demanda) de energia. A matriz energética brasileira, mostrada na Figura 1, comparada com a matriz mundial ainda é superior no quesito de energias renováveis, sendo composta por 47,4%. Essa característica é devido ao consumo de mais fontes de energias renováveis comparada com outros países, consequentemente emitindo uma quantidade menor de gases do efeito estufa por habitante na atmosfera.





Fonte: Adaptado EPE, 2022.

O Brasil, conforme Figura 2, no ano de 2013 tinha uma participação de fontes renováveis na sua oferta interna de energia (OIE) de 40,6%. No ano de 2021 essa participação de renováveis na OIE aumentou, passando a representar 45,0% devido ao crescimento das ofertas de derivado de cana-de-açúcar, eólica e biodiesel. Em 2022 a participação da OIE aumentou para 47,4% devido ao crescimento da oferta de energia hidráulica atrelado ao regime hídrico favorável (EPE, 2022). Em contrapartida, a média mundial e nos países da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) da parcela de fontes renováveis na

OIE ainda é pequena, sendo de 14,1% e 11,5%, respectivamente (EPE, 2022; MONTOYA *et al.*, 2013).







#### 3.2 Biomassa

O uso de fontes renováveis começou a ser utilizada desde os primórdios com o aproveitamento da biomassa pela civilização humana, em atividades domésticas, como cocção, iluminação e aquecimento dos ambientes. As formas de energia hoje conhecidas como energias renováveis tiveram grande visibilidade com o início da década de 70. Com a crise do petróleo a biomassa, e outras fontes de energia, voltaram a ter visibilidade tanto no mercado, como em pesquisas direcionadas ao aperfeiçoamento de técnicas já conhecidas, além do desenvolvimento de novas técnicas (SILVA, 2017).

A busca por fontes renováveis e não poluentes ao meio ambiente e a necessidade da redução do uso de derivados de petróleo provenientes de combustíveis fósseis tem atraído cada vez mais a participação dos países para o uso de energias renováveis - como solar, eólica, biomassa e hídrica - considerada uma boa alternativa para a diversificação na matriz energética mundial.

Nesse contexto, a biomassa é uma das alternativas em grande abundância, principalmente na região brasileira e pode ser definida como todo recurso renovável proveniente de matéria orgânica de origem vegetal ou animal, que pode ser convertida em produtos químicos, combustíveis e utilizada para a produção de bioenergia.

A biomassa lignocelulósica diz respeito à matéria oriunda de plantas ou a base de plantas que não competem com a produção de alimentos, além de ser uma fonte vasta, de baixo custo e com as emissões de CO<sub>2</sub> praticamente nulas, pois ele é reabsorvido no próximo ciclo de

vida da planta pelo processo de fotossíntese (HISSI, 2021). Os componentes básicos da biomassa lignocelulósica são constituídos por três polímeros naturais – celulose (35-50%), hemicelulose (20-35%) e lignina (10-25%), além de outros compostos, como pequenas quantidades de extrativos e cinzas - cujas composições variam de acordo com o tipo de biomassa, sendo a celulose o principal constituinte da parede celular de praticamente todas as plantas (MARCHESE, 2019; SAWATDEENARUNAT *et al.*, 2015), conforme mostrado na Figura 3.



Figura 3 – Esquema estrutural da parede celular da biomassa lignocelulósica.

Fonte: Adaptado de Ribeiro et al., 2016.

A celulose ( $C_6H_{10}O_5$ )n é o principal constituinte da parede celular de praticamente todas as plantas, correspondendo em torno de 40% - 50% em massa. A celulose é um polissacarídeo linear, de cadeia longa, com uma estrutura simples, constituída por unidades glicosídicas ligadas a D-glicopiranose - carbono (44,44%), oxigênio (49,39%) e hidrogênio (6,17%), resultando em um polímero de alto peso molecular, ver Figura 4. Sua estrutura é altamente organizada, apresentando, portanto, propriedades mecânicas como, a rigidez que são necessárias para a planta, tornando a celulose insolúvel em água e em um grande número de outros solventes (SANTOS *et al.*, 2012; PINKERT *et al.*, 2009).

Conforme TAPPI T 203 cm-99 (2009), a celulose não degradada é denominada de alfacelulose, em contrapartida, a celulose degradada é denominada de betacelulose, a diferença

entre ambas está no tamanho das moléculas e no número de glicose presente em sua estrutura, sendo este superior na alfacelulose. A celulose é mais resistente à degradação química e biológica quando comparada com a hemicelulose, pois possui ligações muito mais fortes (AZEVEDO, 2015), e sua degradação ocorre em temperaturas em torno de 240-390°C.

Figura 4 – Estrutura química da celulose.



Fonte: Adaptado de Mohan, 2006.

A hemicelulose é um heteropolisacarídeo complexo, de estrutura amorfa, constituída de cadeias curtas e altamente ramificadas de vários açucares, formada principalmente por pentoses (xilose e arabinose), por hexoses (glicose, galactose e manose) e ácidos urônicos (ácido galacturônico e glucurônico) ver Figura 5. A estrutura da hemicelulose possui ramificações que interagem naturalmente com a celulose, fornecendo flexibilidade e estabilidade ao agregado (SANTOS *et al.*, 2012) e sua função é revestir as fibras da celulose por intermédio de uma rede complexa de ligações, contribuindo para o crescimento e desenvolvimento da planta (ONG, 2019). A hemicelulose se decompõe a temperaturas de 200-260 °C, dando origem a mais voláteis, menos alcatrões e menos biochar do que a celulose.

Figura 5 – Principais componentes da hemicelulose.



Fonte: Adaptado de Mohan, 2006.

A lignina é um polímero complexo, com estrutura amorfa, composta por três

moléculas de fenilpropano, cuja finalidade biológica é dar rigidez, permeabilidade e resistência as plantas. A lignina realiza um papel de ligação entre a hemicelulose e a celulose dentro da parede celular, protegendo as plantas de ataques de microrganismos e dificultando a degradação da celulose e hemicelulose (MOURA, 2019). A lignina é um biopolímero em maior quantidade dentre os materiais lignocelulósicos, seguido da celulose, dentre os componentes presentes na biomassa lignocelulósica, a lignina é o mais estável termicamente e o mais complexo no aspecto dos mecanismos de pirólise (SANTOS, 2011; SANTOS, 2022; VIANA, 2017).

A lignina se decompõe de forma gradual a 200-800 °C, produzindo através da pirólise, os fenóis através da clivagem das ligações éter e carbono-carbono. A lignina é mais difícil de desidratar do que celulose ou hemiceluloses.



Figura 6 – Principais álcoois presentes na estrutura da lignina.

Fonte: Adaptado de Mohan, 2006.

As demais substâncias presentes no material lignocelulósico diz respeito a diferentes compostos químicos de baixa massa molar, divididos em material orgânico (chamados de extrativos) e inorgânico (minerais), são responsáveis por determinadas características da planta, tais como cor, odor, permeabilidade, densidade, dureza e a resistência natural ao ataque de pragas (POLETTO, 2014). Esses componentes menores são responsáveis pela formação de cinzas residuais quando ocorre a combustão. Conforme Oliveira (2021), os extrativos também são encontrados em pequena quantidade na estrutura da parede celular dos materiais lignocelulósicos, os extrativos aceleram o processo de degradação da madeira pois são mais voláteis que a celulose.

Segundo Carvalho (2022), Nones *et al.* (2017), Nogueira e Lora (2002), a classificação da biomassa para fins energéticos ocorre através de três categorias: biomassa florestal, biomassa agrícola e biomassa de rejeitos urbanos e industriais.

#### 3.2.1 Biomassa florestal

A biomassa florestal, mostrado na Figura 7, pode ser entendida como resíduos de plantios florestais, de serrarias de beneficiamento da madeira, indústrias de papel e celulose, fabricação de painéis. São biomassas provenientes dos recursos florestais, seus produtos e subprodutos, que incluem biomassa lenhosa, produzida de forma sustentável a partir de florestas cultivadas ou de florestas nativas, obtida por supressão vegetal (CARVALHO, 2022; NONES *et al.*, 2017; NOGUEIRA; LORA, 2002).





Podas de árvores





Fonte: Adaptado de Timble, 2021; Canal, 2016.

### 3.2.2 Biomassa agrícola

A biomassa agrícola, mostrado na Figura 8, engloba culturas que também produzem resíduos com potencial energético, cujas culturas são selecionadas segundo as propriedades de teores de amido, celulose, carboidratos e lipídios, contidos na matéria (CARVALHO, 2022; NONES *et al.*, 2017; NOGUEIRA; LORA, 2002) e podem ser divididos em duas subcategorias:

Figura 7 – Tipos de biomassa florestal.

- Culturas agroenergéticas: Fazem parte destas culturas a cana de açúcar, o milho, o trigo, a beterraba, a soja, o amendoim, o girassol, a mamona e o dendê. São empregadas principalmente rotas tecnológicas de transformações biológicas e físico-químicas para a produção de combustíveis líquidos como o etanol, o biodiesel e os óleos vegetais diversos.
- Subprodutos das atividades agrícolas, agroindustriais e da produção animal: são subprodutos resultantes das atividades agrícolas, agroindustriais e da produção animal, estes subprodutos possui potencial energético importante, que varia segundo a rota tecnológica, como transformação termoquímica, passando pelas transformações biológicas e físico-químicas, incluindo a digestão anaeróbica. Como exemplos destas culturas temos o esterco animal, a casca de arroz, a casca da castanha de caju e o talo da carnaúba.



Figura 8 – Tipos de biomassa agrícola.

Fonte: Adaptado de RR, 2020; Zafar, 2022; Adiodato, 2022; Priscilla, 2021.

### 3.2.3 Biomassa de rejeitos urbanos e industriais

A biomassa contida nos rejeitos urbanos sólidos/líquidos e industriais, visto na Figura 9, têm origem diversas, incluindo materiais plásticos, vidros, resíduos celulósicos, vegetais, metais e matéria orgânica encontrada nos esgotos. O seu aproveitamento energético é feito por meio de rotas tecnológicas, como vias termoquímicas, biológicas e por digestão anaeróbica. A utilização destes resíduos com fins energéticos pode significar em benefício ambiental considerável e eliminação gradual de material contaminante, que quase constantemente causa cada vez mais dificuldades nos centros urbanos e rurais (CARVALHO, 2022; NONES *et al.*, 2017; NOGUEIRA; LORA, 2002).



Figura 9 - Tipos de biomassa de resíduos urbanos e industriais.

Lixívia



Lodo de esgoto





Fonte: Adaptado de PRS, 2018; Joi, 2022; Camargo, 2018; UME, 2021.

A lixivia negra conhecido também como licor negro é um subproduto do processamento químico da indústria de papel e celulose, sendo melhor definido, como um sistema complexo de compostos orgânicos e inorgânicos (ALMEIDA, 2009). O licor negro consiste de forma geral de uma maior parcela de lignina degradada e uma pequena parcela de materiais orgânicos de sódio e frações de extrativos e sais inorgânicos (CARDOSO; OLIVEIRA; PASSOS, 2006). Os maiores constituintes dos compostos inorgânicos do licor negro provenientes da etapa de polpação e recuperação são: NaOH, Na2S, Na2CO3, Na2SO4, Na2S2O3 e NaCl, (OLIVEIRA, 2015). A grande importância do licor negro está na vantagem de utilizá-lo como fonte de energia (CARREIRO, 2009), como também no aproveitamento de parte dos resíduos florestais proveniente da indústria de papel e celulose (MARTINS, 2020).

### 3.3 Carnaúba

A carnaúba (*Copernicia prunifera*) é uma palmeira nativa da região do semiárido do nordeste brasileiro, mostrado na Figura 10, encontrada principalmente nos estados do Ceará, Piauí, Rio Grande do Norte e Maranhão (SAMPAIO *et al.*, 2021). A palmeira também pode ser encontrada em vários países do mundo, como na África Equatorial, Equador e Tailândia. Na América do Sul alguns gêneros como *Copernicia tectorum* são encontrados na Venezuela, e *Copernicia alba* é encontrada na Bolívia. Porém, nenhum dos gêneros citados anteriormente, produzem cera como a *Copernicia prunifera*.





Fonte: ADECE, 2009.

Conforme Alves e Coêlho (2008) a carnaubeira possui uma altura que pode variar de 7 a 15 metros, chegando à maturidade produtiva com 10 anos de idade, produzindo em média de 45 a 60 folhas anuais. O tronco é reto e cilíndrico com diâmetro de aproximadamente 25 cm. As folhas possuem formato de leque e textura espessa, e sua principal riqueza está na cera que recobre as folhas. Os frutos possuem formato oval, e se aglomeram em cachos, já a raiz, por sua vez, possui formato de feixe, com ramificações de espessura e formato iguais.

Os carnaubais se desenvolvem em regiões mais próximas de rios, onde os solos são argilosos e aluviais. No Nordeste brasileiro, a palmeira cresce em regiões da caatinga, nos vales dos rios, podendo se adaptar em regiões com calor, suportando 3000 horas de insolação/ano (ALVES; COÊLHO, 2008).

A carnaúba possui usos múltiplos, devido ao seu aproveitamento por completo, ver Figura 11, a cera é utilizada nos diversos ramos das indústrias, a palha além de ser matéria prima da cera é utilizada também na fabricação de diversos artesanatos, os resíduos e subprodutos como a bagana serve como ração para os animais e cobertura morta nas áreas de cultivos, o tronco é utilizado na construção civil e marcenaria, a raiz é utilizada em medicamentos medicinais - dentre outros (ADECE, 2009).

Figura 11 – Estrutura do uso múltiplo e integral da Carnaúba.



#### Fonte: ADECE, 2009.

Essa palmeira é conhecida por produzir um pó cerífero em suas folhas de grande valor socioeconômico, após a retirada da cera o produto final é denominado de palha de carnaúba ou bagana, sendo a palha composta por elevados teores de materiais lignocelulósicos: hemicelulose, celulose e lignina (LIMA, 2018). A bagana é utilizada como adubo orgânico, devido à propriedade de retenção de água (CARVALHO, 2005). Porém, na atualidade, a biomassa está sendo utilizada na produção de briquetes para suprir demandas energéticas das próprias indústrias de cera.

A atividade carnaubeira também representa para as famílias de pequenos agricultores a base econômica e de sustento (ALMEIDA *et al.*, 2021). Conforme Lima (2018), a região de Russas no estado do Ceará é o território que mais se utiliza a *Copernicia prunifera* como fonte de renda. Segundo dados do IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística)

em sua pesquisa de Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura (PEVS) de 2021, os principais estados produtores da cera e do pó de carnaúba estão listados na Tabela 1.

Região Nordeste	Quantidade produzida na extração vegetal (Toneladas)	Valor da produção na extração vegetal (Mil Reais)
Ceará (cera)	519	13.559
Rio Grande do Norte (cera)	83	1.256
Bahia (cera)	40	991
Piauí (pó)	11.122	154.225
Ceará (pó)	7.975	113.563
Maranhão (pó)	490	3.810
Rio Grande do Norte (pó)	234	5.031
Paraíba (pó)	19	171
	$E \rightarrow 1 \rightarrow $	<b>1</b> 1

Tabela 1 – Produtores de cera e pó de carnaúba na região nordeste do Brasil.

Fonte: Adaptado de IBGE, 2021.

A produção da cera de carnaúba no Brasil está concentrada em três estados nordestinos – Ceará, Rio Grande do Norte e Bahia – mostrado na Figura 12, os quais, juntos, chegam a uma produção estimada em 642 mil toneladas de cera ao ano, com valor total da produção avaliado em R\$15.806 milhões (IBGE, 2021).

Figura 12 - Produção de cera nos estados do Nordeste Brasileiro.



Fonte: Adaptado de IBGE, 2021.

Em contrapartida, a produção de pó de carnaúba concentra-se nos estados do Piauí,

Ceará, Maranhão, Rio Grande do Norte e Paraíba, ver Figura 13, com produção estimada de 19.840 mil toneladas por ano, com valor total da produção avaliado em R\$ 276.800 milhões (IBGE, 2021).

O Piauí continua sendo o maior produtor de pó de carnaúba do Brasil, tendo produzido 11,122 mil toneladas em 2021. Segundo a pesquisa feita pelo IBGE, confirma-se a soberania do estado em relação a produção, já que se mantêm na liderança desde 1998.



Figura 13 – Produção de pó de carnaúba nos estados do Nordeste Brasileiro.



Apesar do Piauí ser o estado com a maior produção do país, ele ficou em quarto lugar com maior volume gerado, atrás de três municípios do Ceará. Os municípios de Granja (Ceará), Camocim (Ceará) e Coreaú (Ceará), ocupam as primeiras posições de produção do pó, seguidos por Piracuruca (Piauí), Santana do Acaraú (Ceará), Campo Maior (Piauí), Castelo do Piauí (Piauí), Nossa Senhora de Nazaré (Piauí), São José do Divino (Piauí) e Araioses (Maranhão), sendo estes os municípios que mais geraram o pó de carnaúba no Brasil (IBGE, 2021).

#### 3.4 Pirólise

A conversão da biomassa em energia pode ocorrer por meio de processos termoquímicos e bioquímicos, conforme mostrado na Figura 14. O processo termoquímico compõe-se de combustão, gaseificação, liquefação, pirólise e carbonização (FÉLIX *et al.*, 2017). A pirólise é um processo de conversão térmica que implica na ruptura de ligações carbono-carbono e na formação de ligações carbono-oxigênio, é uma tecnologia de termoconversão da biomassa lignocelulósica, consistindo na degradação de materiais orgânicos na ausência parcial ou total de um agente oxidante, mediante uma programação de tempo, com temperatura e atmosfera controlada, utilizado calor.

As reações que ocorrem nesse processo têm como finalidade converter a biomassa lignocelulósica em produtos de maior valor agregado (PAZ *et al.*, 2017), são gerados produtos em três fases, uma fase gasosa composta de materiais orgânicos voláteis com alto poder calorífico, uma fase líquida com propriedades de óleos combustíveis e uma fase sólida, que pode ser empregada como carvão vegetal, adsorvente, entre outros (GÓMEZ *et al.*, 2018).

Figura 14 - Rotas de conversão da biomassa.



Fonte: Autora, 2023.

Entre todos os processos termoquímicos, a pirólise tem a capacidade de converter a biomassa em frações de resíduos sólidos (biocarvão), líquidos (bio-óleo) e gases (biogás), ocorrendo geralmente entre temperaturas que variam de 400 °C a 800 °C. A pirólise é um processo que é realizado em uma atmosfera inerte e é altamente afetado por uma variedade de parâmetros, como taxa de aquecimento, temperatura, taxa de fluxo de gás, composição da biomassa, dentre outros (MOTA *et al.*, 2015).

### 3.5 Análise Térmica

A Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de um determinado material, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função da variação de parâmetros do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada (MANOZZO, 2016).

Dentre as técnicas mais utilizadas se tem a termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC) (HENRIQUES, 2018). Essas técnicas possibilita a obtenção de dados como: variação da massa, estabilidade térmica, cinética de reação, diagramas de fase, entre outros (IONASHIRO, 2004).

#### 3.5.1 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica de termoconversão utilizada para determinar os parâmetros cinéticos em escala laboratorial. A termogravimetria é uma técnica termoanalítica que acompanha a variação da propriedade física de perda ou ganho de massa da amostra em função da temperatura ou tempo (CAVALHEIRO *et al.*, 1995). Já a termogravimetria derivada (DTG) fornece as curvas da derivada primeira da curva TG, que em DTG correspondem a picos em sobreposição das frações de decomposição da biomassa lignocelulósica (MARQUES, 2012).

A partir da termogravimetria é possível obter a termogravimetria derivada (DTG) que é um recurso em que é calculada a primeira derivada da variação da massa em função do tempo (dm/dt). Este mecanismo permite observar de forma mais clara o início e o final do processo de perda/ganho de massa, bem como a temperatura em que o processo ocorre com maior velocidade (SILVA; PAOLA; MATOS, 2007)

O equipamento para análise termogravimétrica é composto por uma termobalança

altamente sensível, esse instrumento permite a pesagem contínua das amostras em função da temperatura à medida que ela é aquecida ou resfriada. A termobalança é constituída por - balança, forno, sistema de gás, programador de temperatura, termômetro, sistema registrador e computador. (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). A Figura 15 esquematiza um equipamento típico utilizado em análises termogravimétricas.

Figura 15 – Esquema de um equipamento de análise termogravimétrica.



Fonte: Adaptado de Henriques, 2018.

Segundo Denari e Cavalheiro (2012), o valor dos parâmetros variam de acordo com o tipo de amostra e com os limites de operação do aparelho, mas de forma geral, os equipamentos permitem que a razão ou taxa de aquecimento varie de 1-100°C/min e a temperatura máxima chegue à 2000°C.

A termogravimetria apresenta alguns fatores instrumentais que podem influenciar no resultado das curvas de TG, sendo eles: fatores instrumentais e características da amostra (MACHADO, 2008; IONASHIRO, 2004).

Fatores instrumentais:

- Razão de aquecimento;
- Efeito da atmosfera;
- Sensibilidade da balança;
- Geometria do forno;
- Composição da amostra.
  Características da amostra:
- Quantidade de amostra;
- Tamanho das partículas;

- Natureza da amostra;
- Calor de reação;
- Condutividade térmica.

O conhecimento destes fatores é essencial para o operador, pois permite o entendimento máximo em relação as curvas obtidas.

#### 3.6 Estudo Cinético

O estudo cinético da pirólise é essencial para compreender a previsão da dinâmica e do comportamento do processo de conversão térmica da reação de decomposição da biomassa lignocelulósica, onde as técnicas termogravimétricas têm sido constantemente aplicadas para obter os parâmetros cinéticos e entender o mecanismo de reação de decomposição da matériaprima (BATISTA, 2019).

Ao estudar a cinética da pirólise da biomassa lignocelulósica, a variação da energia de ativação com a conversão obtida por meio de métodos isoconversionais é fundamental para a explicação das características das reações de pirólise e no desenvolvimento de modelos (SOUZA, 2019). Dessa forma, o estudo da cinética tem o intuito de auxiliar na escolha dos parâmetros que serão utilizados nos processos de conversão termoquímicas, especificamente, a pirólise da biomassa, como o tempo de permanecia da biomassa e as condições de temperatura. (CHONG *et al.*, 2019)

As técnicas desenvolvidas para avaliar os parâmetros cinéticos pela análise termogravimétrica (TG) não-isotérmica podem ser divididas em Métodos livres (*Free Models*) e Métodos de ajuste (*Fitting Models*). Os métodos livres não precisam assumir um mecanismo de reação e os parâmetros cinéticos são conseguidos com base na conversão ou temperatura, utilizando-se de várias taxas de aquecimento. O método livre de modelo permite a estimativa de parâmetros cinéticos como a energia de ativação ( $E_a$ ) que é a energia mínima necessária para excitar os reagentes para um estado ativo, ocorrendo com uma orientação adequada para que aconteça a reação que são independentes do modelo de reação (AQUINO, 2021).

Existem diversos métodos matemáticos que podem ser aplicados para determinar o tripleto cinético, dentre eles, os métodos isoconversionais são mais eficazes para processar os dados de TG, pois não assume qualquer modelo de reação para calcular a energia de ativação (BATISTA, 2019). Os métodos mais frequentemente usados são os isoconversionais diferencial de Friedman e os métodos integrais lineares de Flynn-Ozawa-Wall, de Kissinger-Akahira-Sunose, de Starink, de Tang e o não linear de Vyazovkin (SANTOS, 2022). O método utilizado
nesse trabalho para a determinação dos parâmetros cinéticos a partir de dados termogravimétricos foi o modelo isoconversional diferencial de Friedman detalhado no capítulo 4 desse trabalho.

### 3.7 Estudos Semelhantes

Silvério *et al.* (2016), investigaram a cinética da pirólise do resíduo do malte a partir de experimentos termogravimétricos não isotérmicos (TG-DTG) aplicando taxas lentas de aquecimento de 10, 15, 30 e 50 °C/min em atmosfera inerte de nitrogênio. As energias médias de ativação obtidas pelos métodos de Ozawa, Starink, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Friedman foram respectivamente de 238,26 kJ/mol, 216,29 kJ/mol, 229,59 kJ/mol e 214,78 kJ/mol, utilizando conversões de 0,15-0,65. Os valores de ( $E_a$ ) encontrados para a pirólise do bagaço estão dentro da faixa relatada pela literatura para outras variedades de biomassa (150-280 KJ/mol).

Huang *et al.* (2016), analisaram a pirólise da palha de soja por meio da análise termogravimétrica não isotérmica. Os experimentos foram realizados em atmosfera inerte de gás nitrogênio com taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 30 °C/min. Para calcular os parâmetros cinéticos foram utilizados três modelos, sendo os modelos isoconversionais de Kissinger– Akahira–Sunose (KAS) e Flynn-Wall-Ozawa (FWO). As energias médias de ativação obtidas pelos modelos isoconversionais foram respectivamente de 154,15 kJ/mol e 156,22 kJ/mol, com valores de conversão entre 0,1 e 0,7, apresentando  $R^2$  superiores a 0,90. A simulação da decomposição térmica da palha de soja usando os parâmetros cinéticos obtidos e a comparação com os dados experimentais se mostram em bom acordo.

Tabal *et al.* (2021), avaliaram a cinética da pirólise da madeira do fícus sob condições de temperatura que variaram entre 373 K a 1173 K, com taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 50 °C/min. A análise cinética foi realizada utilizando modelos isoconversionais de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Vyazovkin (VYA). As energias de ativação média determinadas são de 180,30 kJ/mol, 214,42 kJ/mol e 248,23 kJ/mol pelo método de Friedman; 172,31 kJ/mol, 206,48 kJ/mol e 237,85 kJ/mol do método FWO; 171,40 kJ/mol, 209,45 kJ/mol e 239,05 kJ/mol do método de Vyazovkin (VYA) para decomposição de hemicelulose, celulose e lignina, respectivamente, com faixa de conversão de 0,05-0,90. A partir dos parâmetros de energia de ativação, conclui-se que a madeira de ficus tem potencial significativo para ser utilizada como matéria-prima para produção de bioenergia/biocombustíveis.

Santos e Ohara (2016), avaliaram a cinética da biomassa da palha de milho a partir

de dados termogravimétricos, utilizando taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min em condições atmosféricas de gás inerte de nitrogênio. Para determinar os parâmetros cinéticos, utilizou-se métodos isoconversionais de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Friedman e Kissinger na qual apresentaram energias de ativação para as conversões de 0,1 a 0,9 (7,6-232,24 kJ/mol), porém apenas as conversões de 0,1 a 0,6 (92,39-232,34 kJ/mol) apresentaram  $R^2$  superiores a 0,90 e, portanto, confiáveis, sendo a conversão de 0,6 a que teve a melhor correlação, apresentando  $R^2$  de 0,997, com  $E_a$  de 232,34 kJ/mol e  $E_a$  média de 179,32 kJ/mol. Os resultados de energia de ativação foram consideravelmente satisfatórios, sendo possível futuramente utilizar a biomassa em estudo como fonte para fins energéticos.

Mishra e Mohanty (2018), avaliaram a cinética da pirólise de três resíduos de biomassa (serragem de pinheiro, serragem da árvore do sal e casca de noz de areca). Os experimentos de pirólise foram realizados em cinco diferentes taxas de aquecimento 5, 10, 15, 20 e 25 °C/min. As energias de ativação média determinadas pelo método de Friedman para cada uma das biomassas foram respectivamente 168,58 kJ/mol,181,53 kJ/mol e 184,61 kJ/mol, com valores de conversão entre 0,1 e 0,7, apresentando *R*<sup>2</sup> superiores a 0,90. Os parâmetros cinéticos calculados estão em boa concordância com outras biomassas relatadas, apresentando potencial para produção de combustível e energia.

Ordónez e Tannous (2015), investigaram a cinética da palha da cana-de-açúcar por meio de um analisador termogravimétrico. Os experimentos da decomposição térmica da biomassa foram realizados em diferentes taxas de aquecimento 1,25, 2,5, 5 e 10 °C/min em atmosfera de gás nitrogênio. A análise cinética foi realizada por meio do método isoconversional de Friedman, sendo obtidos valores de energia de ativação que variaram de 154,1 kJ/mol a 177,8 kJ/mol, com valores de conversões entre 0,20 e 0,80. Os dados teóricos e experimentais de conversão mostraram uma concordância muito boa.

Marchese (2019), avaliou a cinética da pirólise de dois resíduos agroindustriais (bagaço de malte e resíduo de erva-mate) por meio da análise termogravimétrica utilizando quatro taxas de aquecimento 10, 15, 20 e 40 °C/min em atmosfera de gás nitrogênio. As energias de ativação obtidas para cada conversão (0,1-0,90) utilizando os métodos isoconversionais de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Friedman para o bagaço do malte variou de 161,25 – 276,80 kJ/mol e para o resíduo de malte variou de 142,36 - 275,21 kJ/mol. Os três métodos citados se ajustaram bem aos dados experimentais da pirólise das biomassas, apresentando valores de  $R^2$  superiores a 0,9, em sua grande maioria.

Riegel *et al.* (2008), investigou a cinética do processo de pirólise da acácia negra via análise termogravimétrica, nas taxas de aquecimento de 2 a 50 °C/min. Os parâmetros

cinéticos foram obtidos por meio de ensaios dinâmicos e isotérmicos, os resultados cinéticos obtidos de forma dinâmica foram calculados pelo método de Ozawa e Kissinger, já os resultados isotérmicos foram determinados segundo reação de primeira ordem. Os valores de energia de ativação para o modelo dinâmico foram de 170-180 kJ/mol, e para o modelo isotérmico foi de 140 kJ/mol, ambos os modelos tiveram resultados próximos ao repostado na literatura, variando de 150-200 kJ/mol. Os resultados afirmaram que as abordagens utilizadas, tanto dinâmica quando isotérmica levam a resultados análogos, que corrobora para uma melhor compreensão dos processos de pirólise da acácia-negra, otimizando as práticas de conversão da biomassa em carvão vegetal.

Rabello (2020), avaliou a cinética da pirólise da torta de linhaça por meio da análise termogravimétrica utilizando quatro taxas de aquecimento 5, 10, 15, 20 e 45 °C/min sob fluxo contínuo de gás nitrogênio. As energias de ativação obtidas para cada conversão (0,05-0,60) utilizando os métodos isoconversionais de Friedman, FWO, KAS e Starink foram respectivamente de 195,69 kJ/mol, 171,96 kJ/mol 171,61 kJ/mol e 172,45 kJ/mol para a torta de linhaça. Em geral, os valores calculados da energia de ativação foram semelhantes aos relatados na literatura, comprovando que a biomassa em estudo pode ser uma alternativa de aproveitamento de resíduos agroindustriais, para a obtenção de biocombustíveis e compostos de maior valor agregado.

Carvalho *et al.* (2023), estudaram a pirólise termogravimétrica da palha e do talo de carnaúba pós extração da cera, nas taxas de aquecimento 5, 10, 15, 20 °C/min sob fluxo contínuo de gás nitrogênio, a fim de investigar os parâmetros cinéticos por meio de métodos isoconversionais. As energias de ativação médias obtidas para as conversões (0,10-0,90) utilizando os métodos isoconversionais foram de 225,28 kJ/mol para a palha e 218,13 kJ/mol para o talo, pelo método de Friedman, de 212,71 kJ/mol para a palha e 217,94 kJ/mol para o talo pelo método de FWO e de 223,17 kJ/mol para a palha e 211,04 kJ/mol para o talo pelo método de KAS. Analisou-se os espectros FTIR e razões molares para ambas as biomassas. Todos os resultados apresentados estão de acordo com outras biomassas relatadas, os dados cinéticos, em específico, confirmaram que a palha e o talo de carnaúba têm potencial como matérias-primas para produção de energia.

## 3.8 Estudos com a carnaúba

Lima (2019), investigaram a palha e o talo da carnaúba por meio das análises de teor de cinza, teor de voláteis, teor de carbono fixo, teor de umidade, poder calorífico superior

(PCS), analise termogravimétrica e compactação, com a finalidade de investigar o potencial energético dessas biomassas para o uso como biocombustível. Foram estudados a forma de compactação da palha e do talo para a transformação em briquetes. Os resultados encontrados foram satisfatórios comparado com outras pesquisas citadas pelo autor.

A carnaúba apresentou grande potencial energético, mostrando elevado poder calorífico, além de baixo teor de umidade, características de um bom material combustível, além de exibir um aumento no processo de densificação energética do briquete, passando de 2,98 para 12,78  $kJ/cm^3$  com resistência mecânica de 0,1 MPa para a palha, e com variação de 2,89 para 11,33  $kJ/cm^3$  com uma resistência mecânica de 0,3 MPa para o talo. Concluiu-se que a palha e o talo de carnaúba pós extração da cera possuem potencial para serem utilizados como biocombustível.

Bizerra *et al.* (2017), avaliaram a palha de carnaúba in natura e carbonizada, por meio da caracterização do resíduo pela análise imediata e poder calorífico superior (PCS), para a produção de combustíveis sólidos. O resultado das análises da palha da carnaúba in natura apresentou teor de umidade de 11,10%, teor de voláteis de 64,97%, teor de cinzas de 9,76%, teor de carbono fixo de 14,17% e 17,26 MJ/kg de PCS. A palha de carnaúba após a carbonização apresentou o melhor resultado com teor de umidade de 4,54%, teor de voláteis de 44,05%, teor de cinzas de 15,73%, teor de carbono fixo de 35,68% e 20,69 MJ/kg de PCS. Segundo os autores, seria necessário adequar o grau de eficiência desejada (quantidade de energia gerada), pois os resultados da palha in natura e carbonizada se diferem.

Paixão (2019) estudou a palha e o talo da carnaúba pós extração da cera, como matéria prima para combustíveis sólidos por meio de analises físico-químicas – poder calorífico superior, umidade, analise elementar e poder calorífico inferior – fez-se a carbonização hidrotérmica e pirólise da palha. A partir dos resultados, verificou-se que a carbonização hidrotérmica resultou em um biocombustível sólido de maior poder calorífico dentre os processos utilizados. Foram verificados que as análises cinética e termogravimétrica, nas temperaturas de adensamento para a palha e o talo foram de aproximadamente 300 °C, e constatou-se que a palha é mais simples de ser degradada termicamente devido aos valores de energia de ativação serem inferiores quando comparado ao talo.

Santos *et al.* (2017), estudaram o talo de carnaúba in natura, por meio da caracterização do resíduo pela análise imediata, poder calorífico superior (PCS) e densificação, com o objetivo de avaliar o potencial energético do talo da carnaúba in natura. O resultado das análises do talo da carnaúba in natura apresentou teor de umidade de 13,08%, teor de voláteis de 88,87%, teor de cinzas de 5,66 e PCS de 17,21 MJ/kg.

# 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo foi realizado no Laboratório de Tecnologia de Biomassas, da Embrapa Agroindústria Tropical, localizado na Universidade Federal do Ceará (UFC), Campus do Pici, Fortaleza - CE.

### 4.1 Biomassa Utilizada

No desenvolvimento deste trabalho é utilizada biomassas provenientes dos resíduos da carnaúba (*Copernicia prunifera*), sendo estudados o talo e a palha pós extração da cera, visto na Figura 16. A coletada das amostras foi realizada pelo Laboratório Grupo de Inovações Tecnológicas e Especialidades Químicas (GRINTEQUI) na cidade de Morrinhos-CE. As podas foram coletadas no mês de outubro de 2016, tendo como coordenadas geográficas - Latitude: 3° 14' 20" S e Longitude: 40° 7' 0" W.



Figura 16 – Palha e talo da carnaúba pós extração da cera.

Fonte: Autora, 2023.

### 4.2 Caracterização Lignocelulósica

A análise lignocelulósica foi realizada por um analista do laboratório GRINTEQUI. Os procedimentos de preparo das amostras foram realizados em um moinho de facas tipo Wiley, ver Figura 17, para posterior caracterização da biomassa da carnaúba quanto a composição lignocelulósica (extrativos, lignina, celulose, hemicelulose e holocelulose), umidade e cinzas, seguindo a metodologia da Embrapa Algodão. Todas as análises foram realizadas em triplicata, a média e o desvio padrão dos resultados foram calculados.



Figura 17 – Moinho de facas tipo Wiley para preparo das amostras.

Fonte: Autora, 2023.

#### 4.2.1 Determinação do Teor de Umidade

Determinou-se o teor de umidade (TU) de cada material pelo método da balança determinadora de umidade com fonte de calor infravermelho, marca Marte, modelo ID50. A balança utilizada mensura em porcentagem a umidade da amostra quando a mesma é submetida a uma programação de temperatura. Utilizou-se cerca de 1g para cada amostra de biomassa triturada e aquecimento de 105°C/7 min.

## 4.2.2 Determinação do Teor de Cinzas

Para a determinação do teor de cinzas (TC), utilizou-se aproximadamente 2 g da amostra nos cadinhos. Em seguida, os cadinhos foram conduzidos para um Forno Mufla, préaquecido a 600 °C, permanecendo durante 3 horas, até que a amostra queimasse completamente. Após serem retirados do Forno Mufla, o conjunto cadinho-amostra calcinado foram colocados em um dessecador por pelo menos 30 min até resfriarem e em seguida pesados. O teor de cinzas foi calculado de acordo com a Equação 1:

$$TC\% = \frac{MRAC - MR}{MA} \times 100 \tag{1}$$

Na qual: *TC*: Teor de cinzas, em %; MR: Massa do recipiente, em g;

MA: Massa da amostra, em g;

*MRAC*: Massa do recipiente + amostra calcinada, em g.

### 4.2.3 Determinação do Teor de Extrativos

Para determinação do teor de extrativos (TE), é inserido o cartuxo de extração com pelo menos 4g da amostra seca em um aparelho de extração Soxhlet. Adiciona-se 150 mL de diclorometano à um balão de vidro que é conectado ao extrator. Posteriormente o conjunto balão-extrator é colocado sobre uma manta aquecedora e interligado ao condensador.

Em seguida, remove-se o balão para evaporar parcialmente o solvente no frasco de extração até um volume de 25 mL. O extrato é transferido para pesagem e posteriormente é colocado na estufa a  $105 \pm 2^{\circ}$ C, por 1h.

Após este tempo, a amostra é colocada em um dessecador por pelo menos 30 min até resfriarem e em seguida serem pesados. Também é feita uma análise em branco, empregando somente o solvente, para calcular quanto da massa final é devido a contaminantes do solvente. O teor de extrativos é determinado segundo Equação 2:

$$TE\% = \frac{MRE - MRRS}{MA} \times 100$$
(2)

Na qual:

*TE*: Teor de extrativos, em %;

MR: Massa do recipiente, em g;

MA: Massa da amostra, em g;

MRE: Massa do recipiente + extrativos, em g.

MRSS: Massa do recipiente + resíduo do solvente, em g.

Os dados a serem obtidos pelo cálculo acima é em referência a massa da amostra seca, dessa forma, é necessário se fazer mais um cálculo com a finalidade de corrigir os valores do material original, conforme Equação 3:

$$TE\% \ corrigido = \frac{TE\%(100 - TU\%)}{100}$$
 (3)

Os valores de MR, MA, MRE e MRRS são determinados diretamente na balança, dessa forma, utiliza-se do valor do teor de umidade para corrigir os valores calculados da amostra original, TE% corrigido.

### 4.2.4 Determinação do Teor de Lignina

O teor de lignina de Klason foi determinado, adicionando-se em um béquer cerca de 1g da amostra moída, sem umidade e sem extrativos. Em seguida a amostra foi colocada em um almofariz, na qual se adicionaram 17,0 mL de ácido sulfúrico 72%, resfriado (10 a 15 °C). Em seguida, agitou-se a amostra por um tempo de 15 minutos com um bastão de vidro até solubilizar todo o material. Após 24h, foi adicionado 306 mL de água destilada na solução e transferiu-se o conteúdo para um balão de 1000 mL.

Posteriormente o balão é colocado em uma manta aquecedora e interligado ao condensador e mantido o material sob aquecimento e refluxo durante 4h. Um funil de vidro devidamente limpo, seco em estufa e pesado, é fixado a um kitassato de 1000 mL, em seguida é conectado uma bomba ao kitassato para iniciar a filtração.

Após a filtração é transferido o conteúdo do balão para o funil e se recolhe o filtrado para determinar a quantidade de lignina que pode ter solubilizado no ácido, a partir de uma leitura de absorbância variando de 200 nm até 320 nm. Após a filtração de toda a solução, o precipitado é enxaguado até que o pH do filtrado seja próximo ao pH da água utilizada.

O funil com o precipitado é colocado em uma estufa a  $105 \pm 2^{\circ}$ C até que este obtenha um peso constante, e em seguida é levado até o dessecador por 30 min e por fim, pode ser pesado. Conhecendo-se o teor de cinzas (TC%), conforme Equação 4, é possível determinar o teor de lignina insolúvel (TLI%) pela Equação 5.

$$TC\% = \frac{MFC - MF}{MA} \times 100\% \tag{4}$$

$$TLI\% = TC\% - \left(\frac{MFL - MF}{MA}\right) \times 100$$
(5)

Na qual:

TLI: Teor de lignina insolúvel, em %;

MA: Massa da amostra, em g;

MF: Massa do funil, em g;

*MFL*: Massa do funil + massa da lignina, após a secagem, em g.

MFC: Massa do funil + cinzas, após calcinação, em g.

As equações acima referem-se a massa das amostras secas e sem extrativos, sendo necessário realizar mais um cálculo com a finalidade de corrigir os valores do material original do teor de cinzas, ver Equação 6, e teor de lignina insolúvel, conforme Equação 7:

$$TC\% \ corrigido = \frac{TC\% [100 - (TE\% + TU\%)]}{100} \tag{6}$$

$$TLI\% \ corrigido = \frac{TLI\%[100 - (TE\% + TU\%)]}{100}$$
(7)

Os valores de MF, MA, MFL e MFC são determinados diretamente na balança, dessa forma, utiliza-se do valor do teor de umidade e do valor do teor de extrativos para corrigir os valores calculados para a amostra original, TLI% corrigido.

#### 4.2.5 Determinação do Teor de Holocelulose

Para o teor de holocelulose, colocou-se cerca de 3g da amostra vegetal, sem umidade e sem extrativos, em um Erlenmeyer de 500 mL. Em seguida foram adicionados 120 mL de água destilada, 2,5g de clorito de sódio 80% e, 1 mL de ácido acético glacial com pureza  $\geq$  99,85%. O Erlenmeyer foi tampado e colocado em banho-maria a uma temperatura de 70°C  $\pm$  2°C por 1h, com agitação magnética. Após esse tempo, fez-se uma nova adição de 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético, e manteve-se o Erlenmeyer no banho-maria por mais uma hora.

Adicionou-se novamente 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético, e colocou-se em aquecimento em banho por mais três horas. Ao passar esse tempo o Erlenmeyer foi transferido para um banho de gelo por 30 min. Com o auxílio de água destilada, o conteúdo do Erlenmeyer foi transferido para um funil, com uma agitação constante para evitar a perda de precipitado.

Após a filtração de toda a solução, o precipitado foi enxaguado até que o pH do filtrado estivesse próximo ao pH da água utilizada, depois foi feita uma lavagem com um pequeno volume, de aproximadamente 20 mL de acetona, seguida de mais um enxágue com bastante água destilada.

Em seguida colocou-se o funil com o precipitado por 18 horas em uma estufa a 105 °C  $\pm$  2°C até que este adquirisse um peso constante. Por fim, o material foi resfriado em dessecador até a temperatura ambiente. Já frio, pesou-se o material em balança analítica. De acordo com a Equação 8, foi calculado o teor de holocelulose (TH%):

$$TH\% = \frac{MFH - MF}{MA} \times 100\%$$
(8)

Na qual:

*TH*: Teor de holocelulose, em %;

MA: Massa da amostra, em g;

MF: Massa do funil, após a secagem, em g.

MFH: Massa do funil + massa da holocelulose, após secagem, em g.

Lembrando que o os dados se referem a massa da amostra seca e sem extrativos, fez-se necessário realizar mais um cálculo para corrigir o valor obtido pelo cálculo anterior e, assim, encontrar o teor real de holocelulose presente na amostra, segundo Equação 9.

$$TH\%_{corrigido} = \frac{TH\%[100 - (TE\% + TU\%)]}{100}$$
(9)

#### 4.2.6 Determinação do Teor de Alfacelulose

A celulose não degradada e livre de hemicelulose é denominada de alfacelulose, esta não se dissolve em solução de NaOH a 17,5%. A determinação do teor de alfacelulose ocorre por meio da determinação da fração de holocelulose, para se calcular o valor de hemicelulose, considera-se apenas a diferença entre holocelulose e alfacelulose.

Inicialmente foram pesados cerca de 1g da holocelulose seca, e colocada em um balão de 100mL à temperatura ambiente, em seguida 15 mL de uma solução de NaOH a 17,5% foi adicionada, após dois minutos de contato entre a solução e a celulose, foi feita a trituração do material por oito minutos. Findando esse tempo, adicionou-se 40 mL de água destilada ao balão, e em seguida transferiu-se o conteúdo, quantitativamente e sob agitação, para um funil, previamente limpo e seco em estufa por 2h a 105 °C, sobre um kitassato de 1000 mL.

Lavou-se bem o balão com mais água destilada, transferindo-se para o funil, e ligando-se a bomba de vácuo, para agilizar o processo. O precipitado recolhido no funil foi enxaguado até que o filtrado obtivesse um pH próximo ao da água utilizada. Em seguida, o funil foi levado para uma estufa a 105 °C  $\pm$  2°C, e secado até que adquirisse um peso constante.

Após a secagem, colocou-se o conjunto funil-holocelulose em um dessecador para esfriar, deixadas por aproximadamente 30 min. Por fim, mediu-se a massa do funil somada à massa de alfacelulose em balança analítica. O teor de alfacelulose (TA%) foi calculado pela Equação 10.

$$TA\% = \frac{MFA - MF}{MAH} \times 100\% \tag{10}$$

Na qual:

*TA*: Teor de alfacelulose, em %;

MAH: Massa da amostra de holocelulose, em g;

MF: Massa do funil, após a secagem, em g.

MFA: Massa do funil + massa da alfacelulose, após secagem, em g.

Baseando-se no teor corrigido de holocelulose (TH corrigido), é possível realizar o cálculo para a obtenção do teor de alfacelulose corrigido (TA corrigido) pela Equação 11.

$$TA_{corrigido} = \frac{TH_{corrigido} \times TA}{100}$$
(11)

## 4.2.7 Determinação do Teor de Hemicelulose

A partir da diferença dos teores calculados de holocelulose e alfacelulose, é possível calcular o valor do teor percentual corrigido da hemicelulose ( $THeC_{corrigido}$ ), conforme Equação 12.

$$THeC_{corrigido} = TH_{corrigido} - TA_{corrigido}$$
(12)

Onde:

THeC = teor corrigido de hemicelulose em porcentagem;

TH corrigido = teor corrigido de holocelulose em porcentagem; TA corrigido = teor corrigido de alfacelulose em porcentagem.

### 4.3 Procedimento laboratorial da análise termogravimétrica (TGA)

A primeira etapa consiste na preparação do material para a realização das análises, o mesmo passou pela etapa de coleta da amostra no local, posteriormente passou por um processo de redução do seu tamanho. Esta redução exigia a trituração das podas e por último, o material triturado foi peneirado manualmente em uma peneira Granutest para que as partículas ficassem menores que 1 mm. As amostras foram mantidas em um saco de polímero fechado, a fim de evitar grandes trocas de umidade com o ambiente até posterior uso.

## 4.4 Análise Termogravimétrica da palha e do talo da carnaúba

A degradação térmica da biomassa, ou seja, o processo de pirólise por meio da análise termogravimétrica foi realizado a fim de investigar o comportamento das biomassas em estudo ao sofrerem degradação térmica. O equipamento utilizado é um analisador termogravimétrico simultâneo (STA) modelo STA 6000/8000 PerkinElmer, equipado com uma balança altamente sensível. As medidas foram realizadas utilizando nitrogênio como gás de purga com vazão de 50 ml/min, massa da amostra de aproximadamente 7,501 mg – 7,509 mg. As temperaturas mínimas e máxima do teste foram de 30 °C e 800 °C, respectivamente, variando a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min e 20 °C/min. Com os dados obtidos na análise foram construídos gráficos de perda de massa em função da variação de temperatura e sua derivada.

O procedimento da análise termogravimétrica foi dividido em quatro etapas:

- Fase inicial: nesta etapa é preparada a amostra para a análise, onde inicialmente ocorreu a trituração da palha e talo em um liquidificador para reduzir o seu tamanho, e em seguida a amostra foi executada em um analisador termogravimétrico, a fim de avaliar o potencial energético da palha e do talo de carnaúba.
- 1° Etapa: nesta etapa a amostra é aquecida no analisador termogravimétrico a uma temperatura inicial de 30 °C por um tempo de 1 minuto com o objetivo de reduzir a umidade da amostra.
- 2° Etapa: nesta etapa a amostra é aquecida no analisador termogravimétrico a uma temperatura de 30 °C até uma temperatura final de 800 °C, sendo as taxas de

aquecimento utilizadas em cada procedimento de 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min e 20 °C/min com tempos de 156 min, 79 min, 53 min e 40 min, respectivamente.

 3° Etapa: nesta etapa a amostra é aquecida no analisador termogravimétrico a uma temperatura de 800 °C por um tempo de 1 minuto.

#### 4.5 Estudo cinético da palha e do talo da carnaúba

Após os ensaios de pirólise em condições controladas, os dados experimentais obtidos de massa, tempo e temperatura, foram utilizados para gerar gráficos de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG). A partir dos dados de (TG/DTG) por meio da caracterização térmica da biomassa da palha e talo de carnaúba, foi utilizado um analisador termogravimétrico (TGA) com o intuito de determinar os parâmetros cinéticos (energia de ativação) por meio da decomposição da palha e do talo utilizando o modelo isoconversional diferencial de Friedman. A faixa de temperatura avaliada para o processo de pirólise pelo modelo foi entre 150°C e 600° C, que corresponde aos estágios de pirólise ativa e pirólise passiva. A  $E_a$  foi calculada na faixa de conversões de pirólise entre 5% e 95%.

De forma geral, o desenvolvimento da cinética não-isotérmica é dividido em duas partes. Preliminarmente, foram realizados os testes em diferentes razões de aquecimento, em condições controladas. Posteriormente, os dados experimentais coletados a partir do software do próprio analisador termogravimétrico foram importados e tratados matematicamente, para a determinação dos diferentes parâmetros como a energia de ativação ( $E_a$ ). Neste trabalho, fezse uso do método isoconversional diferencial de Friedman para encontrar os parâmetros cinéticos. Para a solução da modelagem matemática dos dados cinéticos, assim como para a plotagem de seus resultados, foi utilizado o *software* Microsoft Excel.

### 4.6 Modelo cinético

A cinética não-isotérmica de degradação da biomassa lignocelulósica pode ser descrita pelo modelo de reação global, Equação (13) que descreve uma reação de primeira ordem de etapa única (BRANDÃO, 2015; RODRIGUES, 2015). Porém, predizer o mecanismo de reação de forma específica é inviável devido à complexidade do processo de degradação de resíduos da biomassa, especialmente em relação ao grande número de reações termoquímicas que ocorrem. O modelo a um estágio considera que a decomposição da biomassa é descrita por uma única reação irreversível na qual a biomassa (sólida) é convertida em voláteis e carga residual. Este modelo utiliza a expressão proposta por Arrhenius para descrever a relação entre a constante cinética ou constante de velocidade k(T) com a temperatura, apresentada na Equação 14.

$$k(T) = Ae^{-Ea/RT} \tag{14}$$

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

Arrhenius propôs que para que a reação ocorra as moléculas reagentes têm que ser ativadas existindo um equilíbrio entre o inerte e as moléculas ativadas. Assim a energia de ativação corresponde a quantidade de energia mínima necessária pelo reagente para que a reação ocorra, ou seja, é a energia que é necessária para quebrar as ligações das moléculas e formar novas ligações, dando origem ao chamado complexo de estado de transição, sendo que o aumento na temperatura eleva a ativação das moléculas (CHONG *et al.*, 2019).

A análise térmica pode ser estudada sob condições isotérmicas e não-isotérmicas. Em condições isotérmicas as amostras devem ser submetidas a pelo menos quatro temperaturas constantes, enquanto, em condições não-isotérmicas o aquecimento deve possuir uma ou mais razões de aquecimento constantes (NETO, 2010). Os resultados podem ser expressos como a fração decomposta de sólido ou conversão da transformação em função da temperatura ou do tempo. Neste caso, em reações do estado sólido, um modelo pode descrever um tipo de reação particular e traduzir matematicamente em uma equação de velocidade de decomposição de sólidos. Isso é retratado pela Equação 15, em que  $d\alpha/dt$  representa a taxa de conversão e *k* representa a contaste da velocidade de reação.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \tag{15}$$

Em que t é o tempo,  $f(\alpha)$  é a função de conversão que descreve o mecanismo de reação.

Geralmente, estes modelos são expressos por uma função  $f(\alpha)$ , sendo que a fração decomposta  $\alpha$  pode ser definida em função da perda de massa do reagente em relação ao tempo (t).

Em uma reação no estado sólido, o grau de conversão da perda de massa ( $\alpha$ ) é a forma normalizada de 1 a 0 dos dados de perda de massa da amostra decomposta em um experimento não-isotérmico, sendo definida pela Equação (16):

$$\alpha = \frac{m_0 - m_f}{m_0 - m_f} \tag{16}$$

Em que,  $m_0$  é a massa inicial da amostra, m é a massa em um determinado instante  $t \, e \, m_f$  é a massa residual ao final da análise. Combinando as Equações (14) e (15) se tem a expressão fundamental da taxa de decomposição para o cálculo dos parâmetros cinéticos com base nos resultados da análise da TG, conforme a Equação (17):

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha)e^{-E\alpha/RT}$$
(17)

Conforme Sbirrazzuoli (2009), quando se utiliza uma análise não isotérmica em dados de TG, a temperatura do procedimento é controlada por meio de uma taxa de aquecimento constante na qual é caracterizada pela variação da temperatura no tempo, definida por  $\beta = dT/dt$ . Onde  $\beta$  é usualmente utilizado na faixa de 1 a 60 °C/min.

Para as reações não-isotérmicas, o comportamento cinético do sistema por ser reescrito adicionando a taxa de aquecimento na Equação (17), obtendo-se a taxa de decomposição em função da temperatura, Equação (18):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E\alpha}{RT}} f(\alpha)$$
(18)

A partir da Equação 18, é possível utilizar diversos modelos matemáticos (métodos de cálculo) para determinar os parâmetros cinéticos no processo de pirólise. Nesse trabalho, foi utilizado o modelo isoconversional diferencial de Friedman (modelo livre).

## 4.7 Método isoconversional de Friedman

O método utilizado é baseado no modelo isoconversional não-isotérmico, sendo conhecido também como método livre (*model-free*), pois permite determinar os parâmetros cinéticos sem se conhecer os mecanismos da reação (RIBEIRO, 2017) a partir de um conjunto de testes experimentais envolvendo diferentes taxas de aquecimento.

Conforme Xavier (2016), os modelos isoconversionais assumem que a reação é de primeira ordem e a energia de ativação é definida com base no pressuposto de que a mudança de temperatura ocorrida devido à mudança da taxa de aquecimento é uma função da energia de ativação do processo, quando comparadas duas ou mais curvas em um mesmo ponto de conversão. Os modelos isoconversionais podem ser abordados por meio de dois métodos, diferencial ou integral, para a determinação dos parâmetros cinéticos.

Dentre os métodos isoconversionais, foi utilizado neste trabalho o método diferencial de Friedman (FR), Equação (19), considerado como um modelo simples e bastante utilizado para se estimar os parâmetros cinéticos.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = Af(\alpha)e^{-\frac{E\alpha}{RT}}$$
(19)

Aplicando logaritmo natural em ambos os lados da Equação (19), obtém-se a Equação (20), que representa o método de FR:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left[Af(\alpha)\right] - \frac{E_a}{RT}$$
(20)

Segundo Navarro (2015), o método FR supõe que a função de conversão  $f(\alpha)$  é constante, ou seja, a degradação da biomassa depende apenas da taxa de perda de massa e não é afetada pela temperatura.

### 4.8 Determinação da ordem de reação

Como os modelos isoconversionais assumem que a reação é de primeira ordem, é necessário testar experimentalmente a ordem da reação que de fato está ocorrendo. Para um gráfico ser de primeira ordem é necessário traçar um gráfico de ln [A] versus t, e este deve dar uma reta. Para reações de segunda ordem, o gráfico deve ser do tipo 1/[A] versus t, nesse caso, será preciso calcular os valores inversos das massas e traçar o gráfico. Caso os pontos se ajustem numa reta, podemos considerar essa reação como sendo de segunda ordem.

A cinética de reação de decomposição pode ser classificada da seguinte forma, conforme Nascimento (2012):

 Reação de ordem zero – ocorre quando a decomposição do sólido não depende da concentração do reagente e é constante com o tempo;

- Reação de primeira ordem ocorre quando a degradação do sólido é diretamente proporcional a concentração de reagente em relação ao tempo;
- Reação de segunda ordem ocorre quando a velocidade de reação é proporcional ao quadrado da concentração atual do produto.

Conforme McQuarrie e Simon (1997), para a maioria das reações químicas, v(t) está relacionado às concentrações das várias espécies químicas presentes no tempo t. A correlação entre v(t) e as concentrações é denominado de lei de velocidade. As leis de velocidade devem ser determinadas a partir de medições experimentais e não podem, em geral, ser deduzidas da reação química balanceada.

Dessa forma, se utilizou da equação da lei de velocidade para descobrir o tipo da ordem de reação, principalmente, para comprovar os resultados obtidos pelo método de Friedman. Considerando que a lei de velocidade seja de primeira ordem em relação a [*A*], ver Equação 21, teremos:

$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$
<sup>(21)</sup>

Se a [A] é  $[A]_0$  em t = 0 e, [A] no tempo t, esta equação pode ser integrada, o que leva a seguinte lei para a variação da massa com o tempo, ver Equação 24:

$$\int -\frac{d[A]}{dt} = \int k[A] \tag{22}$$

$$ln\frac{[A]_f}{[A]_0} = -kt \tag{23}$$

$$[A]_f = [A]_0 e^{-kt} (24)$$

Dos métodos de cálculo, considera-se que, para uma reação de primeira ordem, é verdadeira a seguinte relação, Equação 25:

$$\ln[A]_f = \ln[A]_0 - kt \tag{25}$$

Onde [A] é a massa de A em um tempo t qualquer, e  $[A]_0$  é a massa inicial de A (para t igual a 0). Portanto, para uma reação de primeira ordem, a representação gráfica da

Equação 25, tem como forma a equação da reta do tipo y = mx + b, cujo coeficiente angular é igual a -k.

Para uma reação de segunda ordem a velocidade da reação é uma função do tipo:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \tag{26}$$

Ao separar as variáveis de massa e tempo e, em seguida, integrar a expressão anterior, assumindo que a massa inicial de A em t = 0 é  $[A]_0$  e no tempo t posterior é [A], obteremos:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \tag{27}$$

Onde[A] é a massa de A no tempo t, e  $[A]_0$  é a massa A, t = 0. Comparando a Equação 27 com a equação da reta y = mx + b, vemos que para uma reação de segunda ordem o gráfico de 1/[A] versus t produzirá uma linha reta de coeficiente angular igual a k.

# **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### 5.1 Composição lignocelulósica da palha e do talo de carnaúba

A palha e o talo de carnaúba *in natura* foram caracterizados quanto à sua composição lignocelulósica de acordo com o item 4.2. Os teores de umidade, cinzas, extrativos, alfacelulose, lignina, hemicelulose e holocelulose obtidos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição lignocelulósica em porcentagem da palha e do talo de carnaúba.

	Biomassa da carnaúba	
Componentes	Palha (%)	Talo (%)
Umidade	8,19	9,87
Cinzas	11,32	4,53
Extrativos	4,18	9,44
Alfacelulose	26,32	20,86
Lignina	34,34	30,37
Hemicelulose	26,67	25,5
*Holocelulose	52	24,35

\*Holocelulose = Hemicelulose + Alfacelulose

Fonte: Autora, 2023.

A Figura 18 apresenta a comparação dos valores em porcentagem da composição lignocelulósica das amostras de palha e talo de carnaúba estudadas.



Figura 18 – Comparação da composição lignocelulósica da palha e do talo de carnaúba.

Fonte: Autora, 2023.

No presente estudo foram encontrados, referentes aos teores de umidade, os valores de 8,19% para a palha da carnaúba e 9,87% para o talo, estando estes valores adequados, pois segundo Fernandes (2012), a umidade pode variar de 10% a 15%, para transformação em processos termoquímicos como a pirólise e ( $\leq$  35%) para uso energético (ZANUNCIO, 2013). Conforme Ahmad *et al.* (2017), a biomassa que contém menos de 10% de umidade é considerada a melhor matéria-prima para pirólise e combustão.

O teor de umidade é uma propriedade importante na biomassa para que ela seja aplicada em processos termoquímicos. Os valores de umidade obtidos são próximos a outras biomassas estudadas, como o sabugo de milho, com teor de umidade de 7,09% (CUNHA, 2020), 7,08% para o bagaço da casca de coco (NASCIMENTO *et al.*, 2014), 12,2% para a palha da cana e 8,6 % para o bagaço da cana (OCANHA, 2018).

O conteúdo de cinzas encontrado para a palha e para o talo da carnaúba foram de 11,32% e 4,53%, respectivamente. O conteúdo de cinzas afeta a taxa de combustão na amostra de biomassa, para os resíduos de biomassa agrícola o percentual da composição de cinzas pode variar entre 2-10% (GÓMEZ *et al.*, 2018; SINGH; MAHANTA; BORA, 2017). Com relação a outras biomassas, segundo Carvalho (2022) o bagaço e palha da cana-de-açúcar possuem teores de cinzas de 4,33% e 4,86%, respectivamente, segundo Aquino (2021), a casca de vagem da moringa tem um teor de cinzas de 6,86 %, de acordo com Neto (2018) a palha de arroz possui um teor de cinzas de 14,52% e de acordo com Ocanha (2018), a casca de arroz possui um teor de cinzas igual a 18,7%. O teor de cinzas das biomassas em estudo quando comparado a outras biomassas pode variar devido ao local de coleta das amostras, das condições climáticas, do cultivo e do estágio de desenvolvimento da planta (OCANHA, 2018).

Os teores de cinzas obtidos neste estudo apresentam-se de acordo com os reportados nas referências consultadas, porém o teor de cinzas do talo da carnaúba foi o resultado mais favorável para possíveis biocombustíveis, pois quanto menor o teor de cinzas, maior ignição do biocombustível e menor os problemas causados nos componentes do sistema (MISHRA; MOHANTY, 2018). O alto teor de cinzas pode ser uma desvantagem do processo de pirólise, podendo ter uma redução da eficiência de conversão de energia (CHEN *et al.*, 2015).

Os extrativos são todos os compostos passíveis de serem extraídos das biomassas lignocelulósica que não sejam componentes estruturais da parede celular. Para as biomassas em estudo, obteve-se os valores médios de extrativos para a palha e para o talo de carnaúba de 4,18% e 9,44%, respectivamente. Essa diferença do teor de extrativos entre as biomassas provavelmente é devido ao talo de carnaúba ter em sua composição, seiva, glicose e sais minerais, em maiores quantidades, podendo conter ainda, moléculas, tais como: açúcares,

compostos fenólicos, dentre outros, conforme Zhang et al. (2007).

O teor de extrativos desse estudo foi comparado a outras biomassas. Segundo Ocanha (2018), o bagaço da cana-de açúcar, a palha da cana-de-açúcar, a madeira de eucalipto e a casca de arroz, e encontrou para estas biomassas valores de extrativos de 6,4%, 13,9%, 3,5% e 11,9%, respectivamente. Ao analisar o bagaço da cana-de-açúcar e o cavaco de eucalipto, (CARVALHO, 2022), obteve respectivamente os teores de extrativos de 12,75% e 11,43%. Considerando que os extrativos podem variar de 2 a 5% em materiais oriundos de madeiras, podendo chegar a 15% em espécies tropicais (MIYAUCHI; MORI; ITO, 2005), o teor em massa de extrativos encontrado está dentro do esperado.

Segundo Xu e Li (2017), a biomassa lignocelulósica é composta por (9%–80%) de celulose, (10%–50%) de hemicelulose e (5%–35%) de lignina. Os valores percentuais de alfacelulose foram de 26,32 % para a palha e 20,86 % para o talo, ambas as biomassas estudadas apresentaram valores menores quando comparados com a literatura. Segundo Pires (2013), o superior percentual de alfacelulose pode apresentar vantagens na aplicação como biocombustível sólido.

Os valores percentuais do teor da lignina foram de 34,34% para a palha e de 30,37% para o talo, esses valores se mostraram adequados, porém, o teor em porcentagem da lignina da palha e do talo da carnaúba foram maiores quando comparados com biomassas estudadas por (CARVALHO, 2022), para a palha da cana-de-açúcar e o bagaço da cana-de-açúcar com teores de 19,01% e 11,87, respectivamente, por (RODRIGUES *et al.*, 2020), com teor de 20,09% para o bagaço da cana-de-açúcar, por (AQUINO, 2021), com teor de 32,11% para a casca da vagem e 24,64% para a torta de semente, por (OCANHA, 2018), com teor de 26,8% para a casca de arroz, sendo o maior teor de lignina considerado mais vantajoso para aplicação em bioenergia.

O teor de hemicelulose para as biomassas da palha foi de 25,67% e do talo de 25,5%, ambas se apresentaram dentro da faixa reportada por (OCANHA, 2018) quando comparada com a biomassa do bagaço da cana-de açúcar, com teor de 28,1%, para a biomassa estudada por (NETO, 2018) da palha de arroz com teor de hemicelulose de 27,92%, biomassa estudada por (CUNHA, 2020), do sabugo do milho, com teor de hemicelulose de 29,19% e biomassa do pseudocaule da bananeira e casca de arroz, com teores de 24,02% e 22,15%, respectivamente, ambas biomassas estudadas por (SILVA *et al.*, 2023). Os teores de celulose, lignina e hemicelulose foram comparadas com outras biomassas citadas, sendo os resultados favoráveis para produção de biocombustíveis.

Os componentes lignocelulósicos estão distribuídos de forma desigual, não uniformes na parede celular da biomassa lignocelulósica, conforme Cardoso (2020), cada

componente da biomassa possui funções distintas e específicas e variam significativamente, dependendo do tipo de biomassa utilizada. Os parâmetros de lignina, celulose e hemicelulose são os principais componentes a serem considerados para a reação de pirólise, pois são os precursores dos produtos da pirólise (carvão, bio-óleo e gases). Assim, as biomassas estudadas comparadas com a literatura possuem fator positivo para a utilização destas em possíveis processos de geração de energia ou em processos de conversão.

### 5.2 Análise Termogravimétrica da palha e talo de carnaúba

### 5.2.1 Degradação térmica da palha e talo de carnaúba pós extração da cera

As curvas de (TG/DTG) fornecem informações acerca dos acontecimentos relacionados à degradação térmica dos componentes lignocelulósicos quando a biomassa é submetida a aquecimento. Cada componente se degrada de forma distinta em faixas de temperaturas diferentes devido as suas proporções, estruturas e a forma como interagem, variando de um macrocomponentes para outro, resultando, deste modo, em curvas com características distintas (SILVA, 2020).

As curvas de perda de massa (TG) e de sua derivada (DTG) em função da temperatura foram obtidas experimentalmente para as taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min empregadas nos testes não-isotérmicos de decomposição térmica da palha e do talo da carnaúba. Conforme Ioannidou (2009) e Navarro (2015), três estágios distintos de perda de massa podem ser identificados, o primeiro estágio acontece em temperaturas mais baixas (inferiores a 150°C) e pode ser designado à perda de massa em função da evaporação da umidade e à remoção de componentes voláteis mais leves do material através de reações químicas, além de parte de extrativos.

O segundo estágio ocorre entre os intervalos de temperatura de 150 á 600°C, sendo caracterizado pela rápida perda de massa (devolatilização). Nesta etapa, a perda de massa corresponde, principalmente, à decomposição dos macrocomponentes da biomassa sendo atribuída à degradação dos carboidratos (celulose e hemiceluloses) que são convertidos em voláteis e da lignina (ABOYADE, 2011), além de liberar umidade adicional, gases de baixo peso molecular, como CO e CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos.

No terceiro estágio, que ocorre a partir de 600°C aproximadamente, a perda de massa acontece de forma amena, e por isso é conhecido como estágio de degradação lenta. Segundo Roque Diaz *et al.* (1985), esta etapa de degradação da biomassa corresponde em parte a decomposição da lignina, que continua nesta fase, e em parte ao início da decomposição

secundária dos voláteis mais pesados e à formação de biochar.

Os resultados das curvas termogravimétricas (TG) e fração de perda de massa, da palha e do talo de carnaúba, pós extração da cera, nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min, estão representadas nas Figuras 19 e 20 para (TG) e Figuras 21 e 22 para (fração de perda de massa).

É possível observar que a curva TG, Figura 19, possui quatro regiões de degradação: a região (I) é representada pela perda de umidade da amostra, ocorrendo entre 35 e 150 °C e as regiões (II) (III) e (IV) são representadas pela perda de massa acentuada, onde ocorre a liberação de materiais voláteis entre 150 e 600 °C. Acima de 600 °C ocorrem reações envolvendo o produto carbonoso (biochar) da reação de pirólise.

Figura 19 – Curvas TG da palha de carnaúba, pós extração da cera, nas taxas de aquecimento de 5;10;15 e 20 °C/min, em relação a temperatura.





Na Figura 20, observa-se três regiões de degradação: região (I) verifica-se a perda de umidade da amostra, ocorrendo entre 34 a 145 °C, nas regiões (II) e (III) tem-se a perda de massa acentuada, representando a quantidade de materiais voláteis presente na amostra, ocorrendo entre 150 e 500 °C. Acima de 500 °C ocorrem reações envolvendo o produto carbonoso (biochar) da reação de pirólise.

Figura 20 – Curvas TG do talo de carnaúba, pós extração da cera, nas taxas de aquecimento de 5;10;15 e 20 °C/min, em relação a temperatura.



Fonte: Autora, 2023.

As curvas de fração de perda de massa versus tempo, Figuras 21 e 22, foram geradas a partir da análise de TG, que é utilizada para quantificar e qualificar as transformações térmicas que causam perda de massa do material estudado. Extraíram-se destes gráficos os dados que relacionam os diferentes tempos necessários, em cada taxa de aquecimento, para se atingir um grau de conversão específico. Observa-se que quanto menor a taxa de aquecimento maior será o tempo requerido para que a biomassa seja degradada.

Figura 21 – Curvas de fração de perda de massa da palha de carnaúba, pós extração da cera, nas taxas de aquecimento de 5;10;15 e 20 °C/min, em relação ao tempo.



Fonte: Autora, 2023.

Figura 22 – Curvas de fração de perda de massa do talo de carnaúba, pós extração da cera, nas taxas de aquecimento de 5;10;15 e 20 °C/min, em relação ao tempo.



Nas figuras 23 e 24 estão representadas as curvas de DTG nas diferentes razões de aquecimento. Devido à complexidade da estrutura da biomassa da palha e do talo da carnaúba, quando a degradação térmica ocorre em atmosfera inerte ocorrem reações múltiplas que competem entre si, não havendo uma separação bem definida dos picos de degradação e sim uma sobreposição destes (BIANCHI *et al.*, 2010).

Figura 23 – Curvas DTG da palha de carnaúba, pós extração da cera, nas taxas de aquecimento de 5;10;15 e 20 °C/min, em relação a temperatura.



Fonte: Autora, 2023.

Na análise da derivada primeira (DTG) para a palha, Figura 23, é possível, por meio das três regiões de degradação, visualizar e identificar as temperaturas de pico em que ocorrem as reações de degradação da biomassa. Sendo as temperaturas de pico: 278 °C (II), 350 °C (III) e 432 °C (IV). As duas regiões da curva DTG para o talo, ver Figura 24, apresentaram temperaturas de pico de 271 °C (II) e 347 °C (III), sendo esses valores bem próximos as regiões (II) e (III) das temperaturas de pico da palha de carnaúba.

Figura 24 – Curvas DTG do talo de carnaúba, pós extração da cera, nas taxas de aquecimento de 5;10;15 e 20 °C/min, em relação a temperatura.



Nas regiões II, III e IV, para a palha, ocorre provavelmente a decomposição da biomassa lignocelulósica: hemicelulose, celulose e lignina, e nas regiões II e III, para o talo, tem-se provavelmente a degradação da hemicelulose, celulose e degradação parcial da lignina, que acontece a partir de 200 °C (PONTE *et al.*, 2019), estando estes valores associados a formação de voláteis presentes na amostra (MISHRA; MOHANTY, 2018).

Ao se analisar a DTG da palha, percebe-se que sua curva é mais extensa quando comparada a curva da DTG do talo, este fato pode estar relacionado com a variação no comportamento dos materiais lignocelulósicos presentes na amostra. A palha apresentou em sua composição, teores de celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente de 26,32%, 25,26% e 34,34%, enquanto o talo em sua composição, apresentou teores de celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente de 20,86%, 25,5% e 30,37%, esses resultados constataram que a palha possui em sua estrutura quantidades maiores dos principais componentes lignocelulósicos

quando comparado ao talo (PAIXÃO, 2019).

As curvas DTG versus tempo, Figuras 25 e 26, foram geradas a partir da derivada primeira. Extraíram-se destes gráficos os dados que relacionam os diferentes tempos necessários, em cada taxa de aquecimento, para se atingir o pico em que ocorrem as reações de degradação da biomassa lignocelulósica.

Figura 25 – Curvas DTG da palha de carnaúba, pós extração da cera, nas taxas de aquecimento de 5;10;15 e 20 °C/min, em relação ao tempo.



Figura 26 – Curvas DTG do talo de carnaúba, pós extração da cera, nas taxas de aquecimento de 5;10;15 e 20 °C/min, em relação ao tempo.



A biomassa apresenta três picos distintos de degradação, que estão relacionados, segundo Benevides (2015), Cunha (2020), Oliveira (2021) e Silva (2020), com a decomposição da hemicelulose, celulose e lignina. Para as biomassas em estudo, nas taxas de aquecimento de 20, 15, 10 e 5 °C/min, os picos de decomposição estão ocorrendo, respectivamente, em 395 s, 600 s, 840 s (20°C/min); 524 s,780 s,1104s (15°C/min); 723 s,1115 s,1572 s (10°C/min) e 1368 s,2160 s,3066 s (5°C/min), para a palha e em 863 s,1070 s (20°C/min); 1093,1368 s (15°C/min); 1551 s,1965 s (10°C/min) e 2838 s, 3683 s (5°C/min), para o talo, conforme Tabela 3.

Palha da carnaúba							
	Pico de decomposição em (s)						
Taxa de aquecimento (°C/min)	Região II	Região III	Região IV				
5	1368	2160	3066				
10	723	1115	1572				
15	524	780	1104				
20	395	600	840				
Talo da carnaúba							
Tava da aquasimenta (°C/min)	Pico de decomposição em (s)						
Taxa de aquecimento (*C/min)	Região II	Região III	Região IV				
5	2838	3683	-				
10	1551	1965	-				
15	1093	1368	-				
20	863	1070	-				

Tabela 3 – Picos de decomposição em segundos da biomassa da palha e do talo da carnaúba nas taxas de aquecimento de 5-20°C/min.

Fonte: Autora, 2023.

## 5.3 Análise Cinética da palha e talo de carnaúba

Para a determinação das estimativas dos parâmetros cinéticos da decomposição térmica da palha e do talo da carnaúba foram utilizados os dados termogravimétricos referentes aos intervalos de 150 a 600°C em diferentes taxas de aquecimento.

As Figuras 27 e 28 mostram a regressão linear referente ao modelo de Friedman para a decomposição térmica da palha e talo da carnaúba, respectivamente. Foram selecionados valores de conversão (0,10 a 0,90) para definição dos dados utilizados nas regressões.

Pelo método de Friedman foi possível determinar a energia de ativação da pirólise da palha e talo de carnaúba, pós-extração da cera, a partir do gráfico entre  $ln(d\alpha/dt)$  versus 1000/*T*, para os mesmos graus de conversão a diferentes taxas de aquecimento, obtendo linhas isoconversionais pela inclinação  $-E_a/R$ , ver Figuras 27 e 28.

Figura 27 – Gráfico de isoconversão do método de Friedman para decomposição da palha de carnaúba, pós-extração de cera, nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min.



Figura 28 – Linhas isoconversionais de Friedman para decomposição do talo de carnaúba, pós-extração de cera, nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min.



As Figuras 27 e 28 mostram as linhas isoconversionais de Friedman para a variação

da energia de ativação na faixa de reação entre 0,10 e 0,90. A proximidade das linhas sugere a possibilidade de um único mecanismo de reação ou a unificação de múltiplos mecanismos.

As energias de ativação foram obtidas a partir da inclinação da reta e o  $R^2$ corresponde aos ajustes lineares representados nas Figura 27 e 28. Por meio da linearização foi possível determinar os parâmetros cinéticos a partir da Equação (20), conforme Tabela 4, que resume as energias de ativação para as conversões entre 0,10-0,90, com valores entre 189,62 a 287,50 kJ/mol (R<sup>2</sup> entre 0,900-0,999), para a palha de carnaúba e de 177,64 a 273,85 kJ/mol  $(R^2$  entre 0,958-1,000), para o talo de carnaúba.

Modelo de Friedman									
Palha			Talo						
Conversão (α)	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	$R^2$	Conversão (a)	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	$R^2$				
0,10	214,04	0,960	0,10	234,51	0,990				
0,15	225,13	0,925	0,15	245,74	0,980				
0,20	237,07	0,957	0,20	251,14	0,958				
0,25	258,77	0,999	0,25	251,47	0,982				
0,30	253,53	0,997	0,30	245,90	0,970				
0,35	241,66	0,998	0,35	239,63	0,976				
0,40	225,28	0,998	0,40	229,67	0,980				
0,45	197,70	0,927	0,45	211,06	0,983				
0,50	218,35	0,900	0,50	188,22	0,988				
0,55	287,50	0,961	0,55	178,49	0,987				
0,60	259,60	0,965	0,60	177,64	0,983				
0,65	226,75	0,992	0,65	185,19	0,988				
0,70	223,54	0,995	0,70	197,78	0,990				
0,75	191,26	0,952	0,75	208,05	0,991				
0,80	189,62	0,953	0,80	212,97	0,987				
0,85	191,60	0,944	0,85	218,13	0,964				
0,90	249,36	0,907	0,90	273,85	1,000				
Média <i>E<sub>a</sub></i> (kJ/mol)	225,28	_	Média <i>E<sub>a</sub></i> (kJ/mol)	218,13	_				
Desvio padrão	26,83	-	Desvio padrão	28,06	-				

Tabela 4 – Energias de ativação e  $R^2$  para as conversões entre 0,10 e 0,90 obtidas pelo método de Friedman para palha e talo de carnaúba.

Fonte: Autora, 2023.

Todos os coeficientes de correlação obtidos pelo método de Friedman foram maiores ou iguais a 0,900 para palha e talo de carnaúba. As Figura 29 e 30 mostram as energias de ativação para conversões entre 0,10 e 0,90 obtidas pelo método de isoconversão de Friedman, para a pirólise termogravimétrica da palha e do talo de carnaúba.

De acordo com os resultados, pode-se inferir que as energias de ativação de ambas as amostras possuem valores próximos para o modelo em estudo. Sendo assim, o modelo de Friedman é o método isoconversional diferencial mais universal e comum, visto que é aplicável a uma ampla variedade de programas de temperaturas, e a diferença entre os valores máximo e mínimo de  $E_a$  não é superior a 30% da média  $E_a$ (VYAZOVKIN *et al.*, 2011; VYAZOVKIN *et al.*, 2014), justifica-se a sua aplicação.





Fonte: Autora, 2023.

Figura 30 – Energia de ativação  $(E_a)$  versus conversão  $(\alpha)$  pelo método de isoconversão de Friedman para a pirólise do talo de carnaúba.



Fonte: Autora, 2023.

A Figura 29 mostra um aumento nas energias de ativação entre as conversões 0,10 a 0,25, entre 0,75 a 0,85 as energias de ativação permaneceram aproximadamente constantes. A Figura 30 mostra um aumento nas energias de ativação entre 0,10 a 0,25, entre 0,50 a 0,65 e 0,75 a 0,85, as energias de ativação permaneceram aproximadamente constantes para o método de Friedman. Os parâmetros cinéticos estimados pelo método de Friedman estão de acordo com a literatura.

Chen *et al.* (2015), estudaram as características de pirólise e cinética de serragem de madeira de pinus, caule de samambaia (*Dicranopteris linearis*), talo de trigo, bagaço de cana-de-açúcar e bastão de juta (*Corchorus capsularis*) por meio de análise termogravimétrica. Esses autores consideraram que a pirólise das biomassas avaliadas pode ser dividida em três etapas que correspondem à decomposição da hemicelulose, celulose e lignina, respectivamente. As energias de ativação médias para hemicelulose, celulose e lignina foram 148,12–164,56 kJ/mol, 171,04–179,54 kJ/mol e 175,71–201,60 kJ/mol, com desvios padrão de 3,91–9,89, 0,29–1,34 e 23,22–27,24 kJ/mol, respectivamente.

Chandrasekaran, Ramachandran e Subbiah (2017), determinaram os parâmetros cinéticos e o comportamento térmico de Prosopis juliflora por meio de análise termogravimétrica. Em seu estudo, a energia de ativação foi calculada pelos métodos de Kissinger, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Friedman, com os seguintes resultados 164,6, 204, 203,2 e 219,3 kJ/mol, respectivamente. Comparando os resultados experimentais com os previstos, de ordem de reação variável (n≠1), para três pseudocomponentes, os autores evidenciaram que os resultados experimentais foram em conjunto com os resultados previstos com uma fração de erro menor que 0,1.

Hu *et al.* (2016), avaliaram a cinética de pirólise de madeira de pinus, casca de arroz e bambu (*Bambusa chungii*) por análise termogravimétrica sob baixas taxas de aquecimento. Os autores mostraram que a pirólise da biomassa lignocelulósica de acordo com o modelo de reação de uma etapa é dominada pelos efeitos de difusão. Os resultados do modelo cinético de energia de ativação distribuída indicaram que a distribuição da energia de ativação para pseudocomponentes segue a ordem de  $E_a$ (lignina) >  $E_a$  (celulose) >  $E_a$ (hemiceluloses).

A energia de ativação aparente para pseudo-hemiceluloses foi de  $162,84\pm26,45$  kJ/mol para madeira de pinus,  $168,63\pm28,47$  kJ/mol para casca de arroz e  $154,55\pm26,49$  kJ/mol para bambu. O valor de  $E_a$  aumenta com a conversão com pouco desvio de seu valor médio. Uma dependência  $E_a$ versus  $\alpha$  semelhante também foi observada para pseudoceluloses, cujo  $E_a$  de  $188,14\pm24,42$  kJ/mol para madeira de pinho,  $206,71\pm24,88$  kJ/mol para casca de arroz e  $190,45\pm23,79$  kJ/mol para bambu. Esses resultados estão de acordo com os resultados e

comportamento encontrados para a palha e o talo de carnaúba.

As variações das  $E_a$ , conforme Carvalho (2017) se justificam pelo fato deste modelo constituir uma visão geral das múltiplas reações que ocorrem simultaneamente durante a decomposição da biomassa, através das oscilações e distanciamento entre as retas do modelo de Friedman. Segundo Gai, Dong e Zhang (2013), a energia de ativação depende do mecanismo de reação em que ocorre a pirólise, sendo a  $E_a$  a quantidade mínima de energia necessária para que uma reação ocorra, dessa forma, um valor de  $E_a$  mais alto indica que a reação ocorre de forma mais lenta.

A média das  $E_a$  obtidas com os dados experimentais para a palha e para o talo da carnaúba foi respectivamente de 225,28 kJ/mol e 218,13 kJ/mol, para o método de Friedman. Esses valores estão de acordo com os valores de  $E_a$  para outras biomassas, tais como: palha de milho (SANTOS; OHARA, 2016), serragem de pinheiro, serragem da árvore do sal e casca de noz de areca (MISHRA; MOHANTY, 2018), palha de cana-de-açúcar (ORDÓÑEZ; TANNOUS, 2015), resíduo do malte (SILVÉRIO, 2016), palha de soja (HUANG *et al.*, 2016), madeira do fícus (TABAL *et al.*, 2021) e resíduos do bagaço de malte e da erva mate (MARCHESE, 2019).

Para avaliar a coincidência dos dados experimentais normalizados com os valores calculados, gráficos de  $d\alpha/dt$  versus temperatura e fração de perda de massa  $\alpha$  versus temperatura foram construídos e indicaram uma forte correlação entre todas as taxas de aquecimento. As Figuras 31 e 33 mostram as curvas de perda de massa experimentais e calculadas para palha e talo de carnaúba usando o método isoconversional de Friedman.

Os parâmetros cinéticos obtidos pelo método de Friedman foram calculados de acordo com a Equação (20), para determinados valores fração de perda de massa ( $\alpha$ ) decomposta em função da temperatura, ver Figuras 32 e 34. Para determinar os parâmetros cinéticos foi estabelecido valores de conversão de 0,10 a 0,90, ocorrendo a degradação dos principais componentes (hemicelulose, celulose e lignina) nas faixas de conversão de 0,10 a 0,90, onde se tem uma linearização das quatro taxas de aquecimento estudadas.

A partir dos valores de  $E_a$  e de  $ln[Af(\alpha)]$  calculados pelo modelo cinético de Friedman, construiu-se as curvas de  $d\alpha/dt$  versus temperatura e fração de perda de massa versus temperatura, para todas as taxas de aquecimento utilizadas nos experimentos, aplicando a Equação (19) para valores de  $\alpha$  constante e comparou-se com os dados experimentais.

Figura 31 – Comparação dos resultados experimentais e calculados para  $d\alpha/dt$  versus temperatura nas taxas de aquecimento de 5-20 °C/min da palha de carnaúba.



Figura 32 – Comparação dos resultados experimentais e calculados para a fração de perda de massa versus temperatura nas taxas de aquecimento de 5-20 °C/min da palha de carnaúba.



Fonte: Autora, 2023.

Figura 33 – Comparação dos resultados experimentais e calculados para  $d\alpha/dt$  versus temperatura nas taxas de aquecimento de 5-20 °C/min, do talo de carnaúba.



Figura 34 – Comparação dos resultados experimentais e calculados para fração de perda de massa versus temperatura nas taxas de aquecimento de 5-20 °C/min do talo.



De acordo com a forte correlação entre os resultados experimentais e calculados nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min, para a palha e o talo de carnaúba, pode-se inferir que os parâmetros cinéticos obtidos pelo método isoconversional diferencial de Friedman, e comparados com a literatura, são consistentes.

## 5.4 Determinação da ordem de reação da palha e talo de carnaúba

O estudo cinético da massa *versus* tempo para a determinação da ordem de reação da palha e talo de carnaúba se deu por meio de medições experimentais, baseando-se na lei de velocidade. A partir das curvas isotérmicas da palha, Figuras 35, 36 e 37, foram realizados os cálculos para determinação da ordem de reação. Estes dados foram plotados e representados graficamente pelas Figuras 38, 39 e 40 para reções de primeira ordem e Figuras 41, 42 e 43 para reações de segunda ordem.

É perceptível uma perda gradual de massa *versus* tempo nas isotermas estudadas 250°C – 400°C, representadas nas Figuras 35, 36 e 37. Este resultado mostra uma influência evidente da pirólise nas propriedades isotérmicas.



Figura 35 – Perfil da isoterma de 250°C para palha.
Figura 36 – Perfil da isoterma de 350°C para palha.



Para identificar o comportamento cinético da reação foram avaliados os modelos de primeira e segunda ordens, ver Equações 13 e 15, respectivamente. A partir da equação 13,

obtiveram-se as relações  $\ln [A]$  em função do tempo, onde [A] representa a massa em porcentagem, ver Figuras 38, 39 e 40. Pode-se observar que em todas as isotermas, a relação entre  $\ln [A]$  e o tempo apresentou comportamento linear em todo o intervalo de tempo utilizado para os dados de palha.



Figura 38 – Aplicação do modelo cinético de 1ºordem para a palha na isoterma de 250°C.

Figura 39 – Aplicação do modelo cinético de 1ºordem para a palha na isoterma de 350°C.



Fonte: Autora, 2023.



Figura 40 – Aplicação do modelo cinético de 1ºordem para a palha na isoterma de 400°C.

Fonte: Autora, 2023.

Conforme pode ser visto na Figuras 35, 36 e 37, as curvas seguem um comportamento linear de primeira ordem e os dados experimentais se ajustaram bem a esse modelo, com valores de  $R^2$  superiores a 0,98. As Figura 41, 42 e 43 mostram a aplicação ao modelo de segunda ordem ao gráfico do inverso da massa versus tempo para a palha, para o mesmo caso utilizado anteriormente.

Figura 41 – Aplicação do modelo cinético de 2º ordem para a palha na isoterma de 250°C.





Figura 42 – Aplicação do modelo cinético de 2ºordem para a palha na isoterma de 350°C.

Figura 43 – Aplicação do modelo cinético de 2ºordem para a palha na isoterma de 400°C.



Analisando as Figuras, conclui-se que o processo se ajusta ao modelo de segunda ordem, uma vez que se comportam como uma reta após a aplicação do modelo em questão. Os valores de  $R^2$ obtidos foram de 0,934; 0,935 e 0,903 para as respectivas isotermas 250°C; 350°C e 400°C, mostrando que os dados se ajustam bem a esse modelo.

A partir das curvas isotermicas do talo, Figuras 44, 45 e 46, foram realizados os cálculos para determinação da ordem de reação, utilizando da lei de velocidade mediante avaliações experimentais.



Figura 44 – Perfil da isoterma de 250°C para o talo.

Fonte: Autora, 2023.





A partir das Figuras 44, 45 e 46, os dados foram plotados e representados nas Figuras 47, 48 e 49 para reções de primeira ordem, de acordo com a Equação 13 e Figuras 47, 48 e 49 para reações de segunda ordem, ver Equação 15.



Figura 47 – Aplicação do modelo cinético de 1ºordem para o talo na isoterma de 250°C.



Figura 48 – Aplicação do modelo cinético de 1ºordem para o talo na isoterma de 350°C.



Figura 49 – Aplicação do modelo cinético de 1ºordem para o talo na isoterma de 400°C.



As Figuras 47, 48 e 49, mostram o perfil de ln [*A*] em função do tempo, para o talo. O gráfico é linear, o que é esperado para uma reação de primeira ordem. Analisando as Figuras, percebe-se que os dados experimentais se ajustam bem ao modelo cinético de primeira ordem, embora alguns pontos encontrem-se dispersos. Isso foi possível concluir através dos valores de  $R^2$ , superiores a 0,99 para todas as isotermas estudadas de 250°C, 350°C e 400°C.

No estudo cinético para as reações de 2<sup>a</sup> ordem do talo, o resultado das figuras 50, 51 e 52, fornecem um gráfico do tipo 1/[A] versus t, resultando em uma linha reta de coeficiente angular k, que intercepta o eixo y em  $1/[A]_0$ , com valores de  $R^2$  superiores a 0,92, para todas as isotermas estudadas.



Figura 50 – Aplicação do modelo cinético de 2º ordem para o talo na isoterma de 250°C.

Figura 51 – Aplicação do modelo cinético de 2ºordem para o talo na isoterma de 350°C.



Fonte: Autora, 2023.



Figura 52 – Aplicação do modelo cinético de 2º ordem para o talo na isoterma de 400°C.

Fonte: Autora, 2023.

A Tabela 5 apresenta os valores de  $R^2$  calculados para cada isoterma, e os modelos cinéticos de primeira ordem e segunda ordem.

	Palha			Talo	
T (°C)	Ordem 1	Ordem 2	T (°C)	Ordem 1	Ordem 2
250	0,9971	0,9340	250	0,9916	0,9264
350	0,9858	0,9346	350	0,9909	0,9269
400	0,9938	0,9034	400	0,9905	0,9332

Tabela 5 – Valores de  $R^2$  obtidos para cada modelo cinético.

Fonte: Autora, 2023.

Conforme se pode observar nas Figuras 38, 39 e 40 para palha e Figuras 47, 48 e 49 para o talo, os dados obtidos, para toda a faixa de temperatura estudada, mostram que a reação de degradação se ajustou ao modelo cinético de primeira ordem. Isso também é demonstrado pelos valores de  $R^2$  maiores que 0,98, ver Tabela 5. Para as reações de segunda ordem, tanto para a palha, Figuras 41, 42 e 43, quanto para o talo, Figuras 50, 51 e 52, os valores de  $R^2$  foram superiores a 0,90, se ajustando ao modelo.

## 6 CONCLUSÃO

O comportamento de pirólise da palha e do talo de carnaúba foi investigado por meio de análise termogravimétrica em quatro taxas de aquecimento. As curvas TG e DTG mostraram as faixas de temperatura das zonas de degradação da hemicelulose, celulose e lignina de acordo com a literatura sobre biomassas lignocelulósicas. As temperaturas de degradação principal do talo e da palha de carnaúba, correspondentes ao processo de pirólise, encontrou-se respectivamente entre 150°C e 500°C e 150°C e 600°C, também foi possível obter os picos de temperatura em que as biomassas perdem maior massa, sendo esses de 432 °C para a palha e 347 °C para o talo. A partir dos resultados da caracterização lignocelulosica, constatou-se que a palha possui em sua estrutura quantidades maiores dos principais componentes lignocelulósicos quando comparado ao talo.

Foi caracterizado a composição lignocelulósica da biomassa da palha e do talo da carnaúba, de maneira geral, as propriedades analisadas apresentaram resultados semelhantes com os reportados por outros estudos mencionados na literatura A composição lignocelulósica da carnaúba apresentou vantagens, como baixo percentual de cinzas, alto percentual de lignina e umidade favorável, além da energia de ativação consideravelmente satisfatória.

A análise cinética pelo método diferencial de Friedman apresentou valores de energia de ativação semelhantes aos reportados por outros trabalhos, considerando as conversões entre 0,10-0,90. As energias de ativação médias encontradas foram de 225,28 ( $\pm$  26,83 kJ/mol) para palha de carnaúba e 218,13 ( $\pm$ 28,06 kJ/mol) para talo de carnaúba, com valores de  $R^2$  superiores a 0,900 para ambas as biomassas estudadas. Os parâmetros cinéticos calculados com o modelo de Friedman apresentaram uma concordância bastante satisfatória com os dados experimentais.

O presente estudo comparado com a literatura mostrou que com pesquisas no assunto, é possível futuramente que esta biomassa tenha como principal destino fins energéticos. Todos os resultados, principalmente dados cinéticos, podem ser usados para desenvolver e otimizar pirolisadores e confirmaram que a palha e o talo de carnaúba têm potencial como matérias-primas para geração de bioenergia.

## REFERÊNCIAS

CÂMARA SETORIAL DA CARNAÚBA. **A carnaúba**: preservação e sustentabilidade. Fortaleza: Câmara Setorial da Carnaúba, 2009. Disponível em: http://www.sfiec.org.br/portalv2/sites/sindicarnauba/files/Brochura\_Carnaúba2.pdf. Acesso em: 29 jan. 2023.

ADIODATO, Nonato. **Colheita do pó de palha da carnaubeira – Ouro Branco de Granja**. Granja Ceará, 2010. Disponível em: https://www.granjaceara.com.br/2010/10/colheita-do-poda-palha-da-carnaubeira.html. Acesso em: 15 mar. 2022.

ABOYADE, Akinwale O.; HUGO, Thomas J.; CARRIER, Marion; MEYER, Edson L.; STAHL, Ralph; KNOETZE, Johannes H.; GÖRGENS, Johann F. Non-isothermal kinetic analysis of the devolatilization of corn cobs and sugar cane bagasse in an inert atmosphere. **Thermochimica Acta**, Elsevier, [S.L.], v. 517, n. 1-2, p. 81-89, abr. 2011. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2011.01.035.

AHMAD, Muhammad Sajjad; MEHMOOD, Muhammad Aamer; AYED, Omar S. Al; YE, Guangbin; LUO, Huibo; IBRAHIM, Muhammad; RASHID, Umer; NEHDI, Imededdine Arbi; QADIR, Ghulam. Kinetic analyses and pyrolytic behavior of Para grass (Urochloa mutica) for its bioenergy potential. **Bioresource Technology**, Elsevier, [S.L.], v. 224, p. 708-713, jan. 2017. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.090.

ALMEIDA, A. M. **Modelagem, simulação e controle de um sistema de evaporação múltiplo efeito de licor negro**. Trabalho de conclusão de curso, Faculdade de Telêmaco Borba, 2009.

ALMEIDA, José Afonso Santana de; FEITOSA, Nágila Alves; SOUSA, Leiliane de Carvalho e; Silva, Raimundo Nonato Oliveira; MORAIS, Rodrigo Ferreira de; MONTEIRO, Júlio Marcelino; JÚNIOR, José Ribamar de Sousa. Use, perception, and local management of Copernicia prunifera (Miller) H. E. Moore in rural communities in the Brazilian Savanna. **Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine**, [S.L.], v. 17, n. 1, p. 1-13, 22 mar. 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1186/s13002-021-00440-5.

ALVES, Maria Odete.; COÊLHO, Jackson Dantas. **Extrativismo da carnaúba:** relações de produção, tecnologia e mercado. 20. ed. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2008.

AQUINO, Carolina Barros. **Avaliação de resíduos de moringa oleífera lam como matéria prima na produção de hidrocarbonetos via pirólise rápida**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2021.

AZEVEDO, Vitória Quincozes. Caracterização e rendimento de hidrólise e fermentação de biomassa de arundo, palha e casca de arroz. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal de Pelotas, 2015.

BATISTA, Alyxandra Carla de Madeiros. **Conversão térmica e termocatalítica da biomassa de microalgas utilizando hbeta**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2019.

BENEVIDES, Lorena Coelho. Pirólise do bagaço da laranja: análise cinética dos estágios

de secagem e devolatização. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, 2015.

BIANCHI, Otávio; CASTEL, Charles dal; OLIVEIRA, Ricardo V. B. de; BERTUOLI, Paula T.; HILLIG, Everton. Avaliação da degradação não-isotérmica da madeira através de termogravimetria -TGA. **Polímeros**, [S.L.], v. 20, n. 5, p. 395-400, 10 dez. 2010. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282010005000060.

BIZERRA, Deiby Anne Uchoa Barroso.; PAIXÃO, Raul Lima.; SILVA, Castryane Barros S.; MALVEIRA, Jackson de Queiroz.; RIOS, Maria Alexsandra de Sousa. **Avaliação de resíduos agroindustriais para produção de combustíveis sólidos: análise imediata, poder calorífico e densificação da biomassa.** Sub-título: avaliação da palha de carnaúba in natura e carbonizada. In: Encontros Universitários da UFC 2017. 2º Encontro de Iniciação Acadêmica. Fortaleza, v. 2, 2017.

BORGES NETO, Manuel Rangel.; CARVALHO, Paulo Cesar Marques. Geração de energia elétrica: fundamentos. 1° ed. São Paulo: Érica, 2012.

BRANDÃO, Filipe Leite. Estudo computacional da pirólise de bagaço de cana-de-açúcar e madeira em reator de leito fluidizado. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

CAMARGO, Suzana. Lodo de esgoto e resíduos orgânicos viram energia na primeira usina de grande porte de biogás do Brasil. Conexão Planeta, 2018. Disponível em: https://conexaoplaneta.com.br/blog/lodo-de-esgoto-e-residuos-organicos-viram-energia-na-primeira-usina-de-grande-porte-de-biogas-do-brasil/. Acesso em: 15 mar. 2022.

PUPULIN, Cejane. O potencial das florestas energéticas no Brasil. Canal Jornal da Bioenergia. 2016. Disponível em: https://www.canalbioenergia.com.br/florestas-energeticas-sao-fontes-de-energia-renovavel-com-enorme-potencial/. Acesso em: 15 mar. 2022.

CARDOSO, Carlos Magno Marques. Estudo da remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso por carvão ativado alternativo produzido com cascas do fruto de Jatobá (Hymenaea stigonocarpa Mart.), utilizando sistema combinado CA-MO. 2020. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 2020.

CARDOSO, Marcelo; OLIVEIRA, Eder Domingos de; PASSOS, Maria Laura. Licor negro de eucalipto kraft provenientes de indústrias brasileiras: características químicas, físicas e seu processamento na unidade de recuperação. **O Papel**, São Paulo, v. 5, p. 57-70, maio 2006.

CARREIRO, Milton Roberto de Mattos. Análise energética e ambiental do processamento do licor negro gerado em fábricas de celulose e papel. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Itajubá, 2009.

CARVALHO, Jéssica de Sousa. **Análise imediata e avaliação do poder calorífico superior da biomassa de carnaúba com diferentes aglutinantes para uso em forno industrial**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Ceará, Campus de Russas, 2022.

CARVALHO, Natália Rodrigues de. **Análise termogravimétrica da biomassa e seus compostos (celulose, hemicelulose e lignina)**. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Carlos, 2022. CARVALHO, Pollyana R.; MEDEIROS, Samuel L.S.; PAIXÃO, Raul L.; FIGUEREDO, Igor M.; MATTOS, Adriano L.A.; RIOS, M. Alexsandra S. Thermogravimetric pyrolysis of residual biomasses obtained post-extraction of carnauba wax: Determination of kinetic parameters using Friedman's isoconversional method. **Renewable Energy**, Elsevier, [S.L.], v. 207, p. 703-713, maio 2023. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2023.03.073.

CARVALHO, Vinícius Souza de. Estudo da cinética da pirólise da cana energia da espécie Saccharum robustum Linnaeus mediante análise termogravimétrica. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2017.

CAVALHEIRO, Eder Tadeu G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, Gilberto O. A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas. **Química Nova**, vol. 18, n. 3, p. 305-308, 1995.

COSTA, Rosangela Lúcio. Estudo da decomposição lignocelulósica da biomassa nos processos de pirólise e gaseificação. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2019.

CHANDRASEKARAN, Arunkumar; RAMACHANDRAN, Sethumadhavan; SUBBIAH, Senthilmurugan. Determination of kinetic parameters in the pyrolysis operation and thermal behavior of Prosopis juliflora using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, Elsevier, [S.L.], v. 233, p. 413-422, jun. 2017. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.119.

CHEN, Zhihua; HU, Mian; ZHU, Xiaolei; GUO, Dabin; LIU, Shiming; HU, Zhiquan; XIAO, Bo; WANG, Jingbo; LAGHARI, Mahmood. Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, Elsevier, [S.L.], v. 192, p. 441-450, set. 2015. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.062.

CHONG, Cheng Tung; MONG, Guo Ren; NG, Jo-Han; CHONG, William Woei Fong; ANI, Farid Nasir; LAM, Su Shiung; ONG, Hwai Chyuan. Pyrolysis characteristics and kinetic studies of horse manure using thermogravimetric analysis. **Energy Conversion And Management**, Elsevier, [S.L.], v. 180, p. 1260-1267, jan. 2019. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2018.11.071.

CUNHA, Izabel Figueiredo. **Análise térmica e pirólise analítica de sabugo de milho**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal de Uberlândia, 2020.

DENARI, Gabriela Bueno; CAVALHEIRO, Éder Tadeu Gomes. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. São Paulo: Instituto de Química de São Carlos, 2012. 48 p. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-04042013-151955/publico/GabrielaBuenoDenari Revisado Anexo.pdf.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). Balanço Energético Nacional (BEN), 2022 a. Disponível em: https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2022.

FÉLIX, Camila Ribeiro de Oliveira; AZEVEDO JÚNIOR, Aroldo Félix de; FREITAS, Carolina Costa; PIRES, Carlos Augusto de Moraes; TEIXEIRA, Victor; FRETY, Roger; BRANDÃO, Soraia Teixeira. Pirólise rápida de biomassa de eucalipto na presença de catalisador Al-MCM-41. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 1, p. 1-11, 8 jan. 2018. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620170005.0251.

FERNANDES, Andressa. **Estudo sobre títulos verdes voltados para energias renováveis**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal de Uberlândia, 2023.

FERNANDES, Eveline Ribas Kasper. Valorização de resíduos gerados na bananicultura por pirólise. Dissertação de Mestrado, Universidade da Região de Joinville, 2012.

GADELHA, Antônia Mabrysa Torres; ALMEIDA, Francisca Diva Lima; SILVA, Ronaldy Araújo; MALVEIRA, Jackson Queiroz; LOPES, Ada Amélia Sanders; RIOS, Maria Alexsandra de Sousa. Cashew nut husk and babassu coconut husk residues: evaluation of their energetic properties. **Energy Sources, Part A**: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, [S.L.], p. 1-9, 19 nov. 2019. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1080/15567036.2019.1692976.

GAI, Chao; DONG, Yuping; ZHANG, Tonghui. The kinetic analysis of the pyrolysis of agricultural residue under non-isothermal conditions. **Bioresource Technology**, Elsevier, [S.L.], v. 127, p. 298-305, jan. 2013. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.089.

GARCÍA, R.; GIL, M. V.; FANJUL, A.; GONZÁLEZ, A.; MAJADA, J.; RUBIERA, F.; PEVIDA, C. Residual pyrolysis biochar as aditive to enhance wood pellets quality. **Renewable Energy**, Elsevier, [S.L], vol. 180, p. 850-859, dez. 2021. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2021.08.113.

GÓMEZ, N.; BANKS, S. W.; NOWAKOWSKI, D. J.; ROSAS, J. G.; CARA, J.; SÁNCHEZ, M. E.; BRIDGWATER, A. V. Effect of temperature on product performance of a high ash biomass during fast pyrolysis and its bio-oil storage evaluation. **Fuel Processing Technology**, Elsevier, [S.L], v. 172, p. 97–105, abr. 2018. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.11.021.

HENRIQUES, Isabelly Paula de Sousa Azevedo. **Caracterização térmica de soro de leite caprino e bovino através de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análises termogravimétricas (TGA)**. Dissertação de Mestrado, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2018.

HISSI, Camila de Castro. Avaliação bibliométrica do uso de biomassa florestal para fins energéticos. Dissertação de Mestrado, Escola Superior Agrária de Bragança, 2021.

HU, Mian; CHEN, Zhihua; WANG, Shengkai; GUO, Dabin; MA, Caifeng; ZHOU, Yan; CHEN, Jian; LAGHARI, Mahmood; FAZAL, Saima; XIAO, Bo. Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser–Suzuki deconvolution, and iso-conversional method. **Energy Conversion and Management**, Elsevier, [S.L], vol. 118, p. 1-11, jun. 2016. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.03.058.

HUANG, Xin; CAO, Jing-Pei; ZHAO, Xiao-Yan; WANG, Jing-Xian; FAN, Xing; ZHAO, Yun-Peng; WEI, Xian-Yong. Pyrolysis kinetics of soybean straw using thermogravimetric analysis. **Fuel**, Elsevier, [S.L.], v. 169, p. 93-98, abr. 2016. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.12.011.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Produção da

extração vegetal e da silvicultura, 2020 a. Disponível em:

https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9105-producao-da-extracao-vegetal-e-da-silvicultura.html?=&t=resultados. Acesso em: 01/07/2022.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção da extração vegetal e da silvicultura,** 2021 b. Disponível em: https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9105-producao-daextração-vegetal-e-da-silvicultura.html?=&t=resultados. Acesso em: 26/08/2023.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A.; ANTONAKOU, E.V.; PAPAZISI, K. M. LAPPAS, A.A.; ATHANASSIOU, C. Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, [S.L.], vol. 13, n. 4, p. 750-762, maio 2009. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.01.004.

IONASHIRO, Massao. **Giolito**: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial / calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: Giz Editorial, 2004.

JOI. Desmistificando as fontes de energias. Energês, 2020. Disponível em: https://energes.com.br/fontes-de-energia/. Acesso em: 15 mar. 2022.

LIMA, Rafael Nogueira. **Avaliação do potencial energético da palha e talo da carnaúba**. Dissertação de Mestrado, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, 2018.

LIMA, Rafael Nogueira; PAIXÃO, Raul Lima; MARQUES, Rosali Barbosa; MALVEIRA, Jackson Queiroz; FURTINI, Josy Anteveli Osajima; RIOS, Maria Alexsandra de Sousa. Investigação do potencial do talo e da palha da carnaúba para utilização como biocombustível. **Revista Matéria**, [S.L.], v. 24, n. 02, 2019. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620190002.0690.

MIRANDA, Ronaldo Leão de; MARTINS, Eliane Maria; LOPES, Kamila. A potencialidade energética da biomassa no Brasil. **Revista Desenvolvimento Socioeconômico em Debate**, [S.L.], vol. 5, n. 1, p. 94-106, 29 maio, 2019. Disponível em: http://dx.doi.org/10.18616/rdsd.v5i1.4829.

MACHADO, Mary Ester Santiago. **Analise Térmica Diferencial e Termogravimétrica**, 2008. Disponível em:

https://www.academia.edu/7599003/AN%C3%81LISE\_T%C3%89RMICA\_DIFERENCIAL \_E\_TERMOGRAVIM%C3%89TRICA.

LUNA, Machado Yguatyara de; RODRIGUES, Ponte Marcelo; TORRES, Gadelha Antônia Mabrysa; EUFRÁZIO, Da Costa Júnior Antônio; QUEIROZ, Malveira Jackson; ELAINE, Mazzetto Selma; SOUSA, Rios Maria Alexsandra de. A thermogravimetric analysis of biomass wastes from the northeast region of brazil as fuels for energy recovery. **Energy Sources, Part A:** Recovery, Utilization, and Environmental Effects, [S.L.], v. 41, n. 13, p. 1557-1572, 30 nov. 2019. Disponível em:

https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/15567036.2018.1549132.

MANOZZO, Viviane. **Estudo cinético da pirólise das macrófitas:** Pistia stratiotes e Eichhornia crassipes. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2016.

MARQUES, Jéssica Souza. Uso do pó da palha de carnaúba em compósitos de quitosana.

Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.

MARQUES, Sílvia. Energias fósseis versus energias renováveis: proposta de intervenção de educação ambiental no 1° ciclo do ensino médio. Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, 2007.

MARCHESE, Liziane. **Pirólise de bagaço de malte e resíduo de erva-mate: caracterização e estudo cinético por métodos isoconversionais**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019.

MARTINS, Evelyn Rodrigues. **Panorama brasileiro do setor de energia elétrica proveniente da biomassa florestal**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Paraná, 2020.

MCQUARRIE, Donald A.; SIMON, John D. **Physical Chemistry**: a molecular approach. California: University Science Books, 1997, ISBN 978-0-935702-99-6.

MISHRA, Ranjeet Kumar; MOHANTY, Kaustubha. Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, Elsevier, [S.L.], v. 251, p. 63-74, mar. 2018. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.029.

MIYAUCHI, Teruhisa; MORI, Mitsunori; ITO, Katsuhiko. Quantitative determination of benzalkonium chloride in treated wood by solid-phase extraction followed by liquid chromatography with ultraviolet detection. **Journal Of Chromatography A**, Elsevier, [S.L.], v. 1095, n. 1-2, p. 74-80, 18 nov. 2005. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2005.07.112.

MOHAN, Dinesh; PITTMAN, Charles U.; STEELE, Philip H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy & fuels**, [S.L.], vol. 20, n. 3, p. 848-889, 10 mar. 2006. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1021/ef0502397.

MORAIS, João Paulo Saraiva.; ROSA, Morsyleide de Freitas.; MARCONCINI, José Manoel. **Procedimentos para análise lignocelulósica**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010, ISSN: 0103-0205.

MOTA, F. A. S.; VIEGAS, R. A.; LIMA, A. A. S.; SANTOS, F. F. P.; CASELLI, F. T. R. Pirólise da biomassa lignocelulosica: uma revisão. **Revista Gestão Inovação e Tecnologias**, [S.L.], vol. 5, n. 4, p. 2511-2525. 3 dez. 2015. Disponível em: http://dx.doi.org/10.7198/s2237-0722201500040003.

MONTOYA, Marco A.; PASQUAL, Cássia A.; LOPES, Ricardo L.; GUILHOTO, Joaquim J. M. As relações intersetoriais do setor energético no crescimento da economia brasileira: uma abordagem insumo-produto. Nereus, São Paulo, v. 13, p. 1-43, dez. 2013.

MOURA, Heloise Oliveira Medeiros Araújo. **Investigação do efeito de pré-tratamentos na estrutura de biomassas lignocelulósicas para o isolamento de celuloses de alta reatividade**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2019.

NASCIMENTO, Edvânia Bezerra do.; SILVA, Jorge Lucas Mendes.; ALMEIDA, Luiz Vieira de.; LEÇA, Rogério Alves de. **A cera de carnaúba**: origem, produção e mercados. VIII Encontro de Engenharia de Produção Agroindustrial, Campo Mourão, 2019.

NASCIMENTO, Ruthinéia Jéssica Alves do.; FLORENTINO, Ana.; SANTOS, Everaldo Silvino dos.; OLIVEIRA, Jackson.; MACEDO, Gorete Ribeiro de. Caracterização qualitativa e quantitativa do bagaço da casca de coco verde utilizando métodos tradicionais e a espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS). In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, XX., 2014, Florianópolis. **Anais** [...]. Florianópolis: Anais, 2014.

NAVARRO, Lizeth Katherine Tinoco. **Determinação da cinética de pirólise do ouriço da castanha de sapucaia (lecythis pisonis) por termogravimetria**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2015.

NETO, Miral Miranda. **Desenvolvimento de processo hidrotérmico e enzimático para a obtenção de açúcares redutores a partir da palha de arroz – BRS AG**. Dissertação de Mestrado, Universidade do Rio Grande, 2018.

NOGUEIRA, Luiz Augusto Horta.; LORA, Electro Eduardo Silva. **Wood energy**: principles and applications. Itajubá: Núcleo de excelência de geração termoelétrica distribuída, 2002.

NONES, Daniela Letícia; BRAND, Martha Andreia; AMPESSAN, Camilla Gabriela Melo; FRIEDERICHS, Gustavo. Biomassa residual agrícola e florestal na produção de compactados para geração de energia. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, [S.L.], vol. 16, n. 2, p. 155-164, 20 jun. 2017. Disponível em: http://dx.doi.org/10.5965/223811711622017155.

OCANHA, Enzo Schlottfeldt. Estudo de fluidização de biomassas lignocelulósicas visando a proposição de um modelo empírico físico. Dissertação de Mestrado, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, 2018.

OLIVEIRA, Juliana Blume de. **Avaliação da degradação térmica da biomassa vegetal pau de ferro por análise termogravimétrica (TGA)**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2021.

OLIVEIRA, Raisa Costa Paes. Valorização energética de efluentes da indústria papeleira: estudos fundamentais de electrólise de licor negro. Dissertação de Mestrado, Instituto Superior Técnico de Lisboa, 2015.

ONG, Hwai Chyuan; CHEN, Wei-Hsin; FAROOQ, Abid; GAN, Yong Yang; LEE, Keat Teong; ASHOKKUMAR, Veeramuthu. Catalytic thermochemical conversion of biomass for biofuel production: a comprehensive review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, [S.L.], v. 113, p. 109266, out. 2019. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2019.109266.

RUEDA-ORDÓÑEZ, Yesid Javier; TANNOUS, Katia. Isoconversional kinetic study of the thermal decomposition of sugarcane straw for thermal conversion processes. **Bioresource Technology**, Elsevier, [S.L.], vol. 196, p. 136-144, nov. 2015. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.062.

PAIXÃO, Raul Lima. **Bagana e talo de carnaúba como matéria-prima para combustíveis sólidos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, 2019.

PARENTE, Midian Alves da Silva; LIMA, Maria do Socorro Macedo Coelho. No Pódio da Inflação: covid-19 e o caminho para a pior crise desde a criação do plano real no brasil. **Implicações Socioeconômicas da Covid-19 no Brasil e no Mundo**, [S.L.], p. 15-31, 2022. Disponível em: http://dx.doi.org/10.37885/220107515. PAZ, Elaine Cunha da Silva.; PEDROZA, Marcelo Mendes.; OLIVEIRA, Luciana Rezende Alves de.; PAZ, Ricardo Resplandes de Sousa. Alternativa de exploração sustentável dos resíduos do coco verde para a produção de energia. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, vol. 6, n. 2, p. 318-345. 2017. Disponível em: https://revistas.ufpr.br/rber/article/view/49041/pdf.

TA INSTRUMENTS. **Thermal analyzers**, 2012. Disponível em: https://www.s4science.at/wordpress/wp-content/uploads/2018/10/STA-6000\_8000-Brochure\_English.pdf. Acesso em: 21/08/2022.

PINKERT, André; MARSH, Kenneth N.; PANG, Shusheng; STAIGER, Mark P. Ionic liquids and their interaction with cellulose. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 109, n. 12, p. 6712-6728, 16 set. 2009. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1021/cr9001947.

POLETTO, Matheus. Avaliação da estabilidade térmica e da cinética de degradação da madeira através da caracterização de seus componentes. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

PONTE, Marcelo Rodrigues.; GADELHA, Antônia Mabrysa Torres.; MACHADO, Yguatyara de Luna.; LOPES, Ada Amélia Sanders.; MALVEIRA, Jackson Queiroz.; MAZZETTO, Selma Elaine.; LOMONACO, Diego.; RIOS, Maria Alexsandra de Sousa. Blendas de bagaço de cana-de-açúcar, podas de mangueira e cajueiro: caracterização das propriedades e investigação de seus potenciais energéticos. **Revista Matéria**, [S.L.], v. 24, n. 2, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1590/S1517-707620190002.0687.

PRISCILLA. Esterco como Adubo? Veja como fazer o aproveitamento. Busca Rural, 2021. Disponível em: https://blog.buscarrural.com/agro/esterco-como-adubo/. Acesso em 15 mar. 2022.

PORTAL RESÍDUOS SÓLIDOS. **Tratamento de Resíduos Sólidos**, 2018. Disponível em: https://portalresiduossolidos.com/tratamento-de-residuos-solidos/. Acesso em: 15 mar. 2022.

RABELLO, Bruna Gonçalves. **Processo de pirólise da torta de linhaça:** efeito dos parâmetros operacionais no rendimento e caracterização dos produtos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Lavras, 2020.

RIBEIRO, G. O.; GRUNINGER, R. J.; BADHAN, A.; MCALLISTER, T. A. Mining the rumen for fibrolytic feed enzymes. **Animal Frontiers**, [S.L.], v. 6, n. 2, p. 20-26, 1 abr. 2016. Disponível em: http://dx.doi.org/10.2527/af.2016-0019.

RIEGEL, Izabel; MOURA, Angela B. D.; MORISSO, Fernando dal Pont.; MELLO, Fabiano de Souza. Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (Acacia mearnsii de Wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. **Revista árvore**, [S.L.], v. 32, n. 3, p. 533-543, jun. 2008. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1590/s0100-67622008000300014.

RIBEIRO, Natália da Silva. **Estudo termogravimétrico da combustão e oxicombustão de misturas carvão mineral-biomassa**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, 2017.

ROCHA, Vinicius Moraes Kieling da. **Estudo da cinética de degradação de resina poliéster proveniente de fonte renovável**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018. RODRIGUES, Rodolfo. Modelagem cinética e de equilíbrio combinadas para simulação de processos de gaseificação. 2015. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

RODRIGUES, Jéssica S.; CARMO, Karina P.; FREITAS, Roberta R. M.; SILVA, Joelen O.; LIMA, Vitor.; BOTARO, Vagner R. Isolamento e caracterização de lignina acetossolve extraída do bagaço de cana-de-açúcar. Revista Virtual de Química, [S.L.], v. 12, n. 4, 15 jun. 2020. Disponível em: https://s3.sa-east-

1.amazonaws.com/static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/RVq150620-a1.pdf.

ROQUE-DIAZ, P.; UNIVERSITY, Central.; VILLAS, Las.; SHEMET, Cuba V. Zh.; LAVRENKO, V.A.; KHRISTICH, V.A. Studies on thermal decomposition and combustion mechanism of bagasse under non-isothermal conditions. Thermochimica Acta, [S.L.], v. 93, p. 349-352, set. 1985. Disponível em: https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)85088-7.

REVISTA RURAL. Técnica permite gerar etanol a partir de bagaço de cana, 2020. Disponível em: https://www.revistarural.com.br/2020/06/02/pesquisa-permite-gerar-etanol-a-partir-debagaco-de-cana/. Acesso em: 15 mar. 2022.

SAMPAIO, L. C.; PEIXOTO, M. S. M.; BARBOSA FILHO, J. A. D.; DAMASCENO, F. A.; MACHADO, N. A. F.; COSTA, L. B. S.; OLIVEIRA, K. P. L. Carnauba (copernicia prunifera) straw as an alternative bedding material for dairy cows housed in a Compost barn system. Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia, [S.L.], vol. 73, n. 6, p. 1361-1370, dez. 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1590/1678-4162-12249.

SANTOS, D. L. L.; BIZERRA, D. A. U. B.; RIBEIRO, F. T. R.; MALVEIRA, J. Q.; RIOS, M. A. S. Avaliação de resíduos agroindustriais para produção de combustíveis sólidos: análise imediata, poder calorífico e densificação da biomassa - avaliação do talo da carnaúba in natura. In: Encontros Universitários da UFC 2017. II Encontro de Iniciação Acadêmica, Fortaleza, v. 2, 2017.

SANTOS, Fernando A.; QUEIRÓZ, José H. de; COLODETTE, Jorge L.; FERNANDES, Sergio A.; GUIMARÃES, Valéria M.; REZENDE, Sebastião T. Potencial da palha de canade-açúcar para produção de etanol. Química Nova, [S.L.], v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422012000500025.

SANTOS, Kássia Graciele dos. Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo. 2011. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, 2011.

SANTOS, Mayara Patricia Oliveira.; OHARA, Monalisa Ayumi. Estudo cinético da pirólise da biomassa palha de milho verde. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.

SANTOS, Rodrigo Miguel dos; RODRIGUES, Marilsa de Sá.; CARNIELLO, Monica. Franchi. Energia e sustentabilidade: panorama da matriz energética brasileira. Scientia, vol. 6, n. 1, p. 13-33, 2021. Disponível em:

https://www.revistas.uneb.br/index.php/scientia/article/view/9396.

SANTOS, Vanuza Oliveira. Pirólise da biomassa amazônica: parâmetros cinéticos e termogravimétricos usando análise termogravimétrica. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Amazonas, 2022.

SAWATDEENARUNAT, Chayanon; SURENDRA, K.C.; TAKARA, Devin; OECHSNER, Hans; KHANAL, Samir Kumar. Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: challenges and opportunities. **Bioresource Technology**, Elsevier, [S.L.], v. 178, p. 178-186, fev. 2015.Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.103.

SBIRRAZZUOLI, Nicolas; VINCENT, Luc; MIJA, Alice; GUIGO, Nathanael. Integral, differential and advanced isoconversional methods: Complex mechanisms and isothermal predicted conversion-time curves. **Chemometrics And Intelligent Laboratory Systems**, Elsevier, [S.L.], vol. 96, n. 2, p. 219-226, abr. 2009. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.chemolab.2009.02.002.

SILVA, Amanda Carla Ribeiro da. **Pirólise rápida catalítica de sabugo de milho:** seletividade dos catalisadores HZSM-5 e H $\beta$  para a produção de hidrocarbonetos aromáticos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, 2020.

SILVÉRIO, Beatriz Cristina.; BRANDÃO, Pedro Ivo.; FRANCO, Melo.; FREITAS, Carolina Moreno de.; BATISTA JÚNIOR, Ronydes; SANTOS, Kassia Graciele dos. Análise cinética do resíduo de malte empregando métodos isoconversionais. In: **XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. XXI COBEQ, Fortaleza, 2016.

SILVA, Elton Clementino da.; PAOLA, Maria Valéria Robles Velasco de.; MATOS, Jivaldo do Rosário. Análise térmica aplicada à cosmetologia. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, vol. 43, n. 3, p. 347-356, 2007. Disponível em: https://doi.org/10.1590/S1516-93322007000300004.

SILVA, Fabiane Fernandes da; MENDES, Danylo Bezerra; SOUSA, Rosinete Nogueira de; GUARDA, Patrícia Martins; GUARDA, Emerson Adriano. Determinação de teores químicos da casca de arroz (Oryza sativa) e pseudocaule da bananeira (Musa cavendishii) no Tocantins: análise comparativa. **Observatório de La Economía Latinoamericana**, [S.L.], v. 21, n. 8, p. 9654-9674, 23 ago. 2023. Disponível em: http://dx.doi.org/10.55905/oelv21n8-098.

SILVA, Jean Constantino Gomes da. **Estudo dos parâmetros cinéticos da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017.

SINGH, Yengkhom Disco; MAHANTA, Pinakeswar; BORA, Utpal. Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional analysis for bioenergy production. **Renewable Energy**, Elsevier, [S.L.], v. 103, p. 490-500, abr. 2017. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2016.11.039.

SOUZA, Thaísa Trindade de. Estudo térmico e termocatalítico do óleo de licuri (*Syagrus coronata*) utilizando SBA-15 para a obtenção de bioenergia. Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2019.

TABAL, A.; BARAKAT, A.; ABOULKAS, A.; EL HANFI, K. Pyrolysis of ficus nitida wood: Determination of kinetic and thermodynamic parameters. **Fuel**, Elsevier, [S.L.], vol. 283, jan. 2021. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119253.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **T203 CM-09**: Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp. Atlanta, 2009.

TIMBLE. Green Diamond seleciona Connected Forest da Trimble. Notícias e eventos, 2021.

Disponível em: https://forestry.trimble.com/pt/green-diamond-seleciona-connected-forest-da-trimble/. Acesso em: 15 mar. 2022.

INSTITUTO AUÁ. Programa Meio Ambiente nas Escolas, 2021. Disponível em: http://institutoaua.org.br/empreendimentos/programa-meio-ambiente-nas-escolas/. Acesso em: 15 de mar. 2022.

VYAZOVKIN, Sergey; BURNHAM, Alan K.; CRIADO, José M.; PÉREZ-MAQUEDA, Luis A.; POPESCU, Crisan.; SBIRRAZZUOLI, Nicolas. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, Elsevier, [S.L.], vol. 520, n. 1-2, p. 1-19, jun. 2011. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034.

VYAZOVKIN, Sergey; CHRISSAFIS, Konstantinos; LORENZO, Maria Laura di; KOGA, Nobuyoshi; PIJOLAT, Michèle; RODUIT, Bertrand; SBIRRAZZUOLI, Nicolas; SUÑOL, Joan Josep. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. **Thermochimica Acta**, Elsevier, [S.L.], vol. 590, p. 1-23, ago. 2014. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.036.

VIANA, Carlos Martins. Estudo da recalcitrância da biomassa derivada de cana-deaçúcar por técnicas avançadas de imagem. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.

VIEIRA, Ana Carla. **Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2012.

XAVIER, Thiago Padovani. **Contribuições para a pirólise da casca de macadâmia em leito de jorro cônico**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, 2016.

XU, F.; LI, Y. Biomass Digestion. **Encyclopedia of sustainable technologies**, Elsevier, [S.L.], p. 197-204, 2017. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-409548-9.10108-3.

YANG, Haiping; YAN, Rong; CHEN, Hanping; LEE, Dong Ho; ZHENG, Chuguang. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, Elsevier, [S.L.], v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, ago. 2007. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013.

ZAFAR, Salman. Biomass resources from rice industry. Bioenergy Consult: powering a greener future, 2022. Disponível em: https://www.bioenergyconsult.com/biomass-resources-rice-industry/. Acesso em: 15. mar. 2022.

ZANUNCIO, Antônio José Vinha. **Influência da secagem da madeira de** *Eucalyptus* e *Corymbia* na produção e qualidade do carvão. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Lavras, 2013.

ZHANG, Xiao; NGUYEN, David; PAICE, Mike G.; TSANG, Adrian; RENAUD, Sylvie. Degradation of wood extractives in thermo-mechanical pulp by soybean lipoxygenase. **Enzyme And Microbial Technology**, Elsevier, [S.L.], v. 40, n. 4, p. 866-873, mar. 2007. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.enzmictec.2006.06.021

## APÊNDICE A - DADOS PARA OBTENÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO PELO MÉTODO DE FRIEDMAN A PARTIR DA ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA (TG/DTG) DA PALHA DE CARNAÚBA

Tabela 6 - Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,10

	para a palha.					
β	α	T (°C)	1000/T	ln(dα/dt)		
5	0,1	247,67	1,92005	-8,11117		
10	0,1	253,33	1,89941	-7,38034		
15	0,1	260,05	1,87547	-7,0148		
20	0,1	263,44	1,86362	-6,70904		
			2022			

Fonte: Autora, 2023.

Figura 53 – Gráfico  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  na taxa de conversão de 0,10 para a palha.



Fonte: Autora, 2023.



		para a pa	ma.	
β	α	T (°C)	1000/T	In(dα/dt)
5	0,15	260,10	1,87528	-7,89287
10	0,15	265,01	1,85819	-7,16292
15	0,15	272,38	1,83307	-6,81686
20	0,15	275,66	1,82212	-6,52076





Fonte: Autora, 2023.

Tabela 8 – Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,20 para a palha.

para a paria.					
β	α	T (°C)	1000/T	ln(dα/dt)	
5	0,2	271,52	1,83597	-7,94191	
10	0,2	275,52	1,82258	-7,14968	
15	0,2	283,75	1,79565	-6,84284	
20	0,2	286,97	1,78533	-6,54181	



Figura 55 – Gráfico  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  na taxa de conversão de 0,20 para a palha.

Fonte: Autora, 2023.

Tabela 9 – Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,25 para a palha

para a paria.					
β	α	T (°C)	1000/T	ln(dα/dt)	
5	0,25	283,68	1,79588	-7,99893	
10	0,25	286,53	1,78673	-7,22503	
15	0,25	295,97	1,75711	-6,92087	
20	0,25	299,06	1,7476	-6,63084	
1	1	1			

Figura 56 – Gráfico  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  na taxa de conversão de 0,25 para a palha.



Fonte: Autora, 2023.

Tabela 10 – Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,30 para a palha.

para a paria.				
β	α	T (°C)	1000/T	ln(dα/dt)
5	0,3	295,96	1,75713	-7,97751
10	0,3	298,15	1,7504	-7,24306
15	0,3	308,81	1,71833	-6,93719
20	0,3	311,82	1,70949	-6,63732
	Fo	nte: Autora	a. 2023.	

Figura 57 – Gráfico  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  na taxa de conversão de 0,30 para a palha.



Fonte: Autora, 2023.

para a pama.					
β	α	T (°C)	1000/T	In(dα/dt)	
5	0,35	307,3	1,7228	-7,82179	
10	0,35	309,54	1,71619	-7,18191	
15	0,35	321,01	1,68306	-6,80759	
20	0,35	324,05	1,67448	-6,55162	

Tabela 11 – Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,35 nara a nalha



Fonte: Autora, 2023.

Tabela 12 - Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,40 nara a nalha

para a pama.					
β	α	T (°C)	1000/T	ln(dα/dt)	
5	0,4	317,11	1,69417	-7,65982	
10	0,4	319,87	1,6863	-7,05957	
15	0,4	331,73	1,65321	-6,68556	
20	0,4	335,00	1,64432	-6,41954	
	Fo	nte: Autora	, 2023.		

Figura 59 – Gráfico  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  na taxa de conversão de 0,40 para a palha.



Tabela 13 - Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,45

para a palha.				
β	α	T (°C)	1000/T	ln(dα/dt)
5	0,45	325,32	1,67093	-7,49688
10	0,45	328,93	1,66091	-6,92306
15	0,45	340,89	1,62855	6,50908
20	0,45	344,27	1,61964	-6,23067
Fonte: Autora, 2023.				



Fonte: Autora, 2023.

Tabela 14 – Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,50

para a parra.					
β	α	T (°C)	1000/T	ln(dα/dt)	
5	0,5	332,76	1,6504	-7,5391	
10	0,5	337,01	1,63891	-6,85966	
15	0,5	349,01	1,6073	-6,48896	
20	0,5	352,36	1,5987	-6,17831	

Figura 61 – Gráfico  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  na taxa de conversão de 0,50 para a palha.



Fonte: Autora, 2023.

Tabela 15 – Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,55 para a palha.

		L I		
β	α	T (°C)	1000/T	In(dα/dt)
5	0,55	342,17	1,62517	-7,95274
10	0,55	345,41	1,61667	-7,02693
15	0,55	358,48	1,58321	-6,82688
20	0,55	361,07	1,57674	-6,3967
	For	nte: Autora	ı, 2023.	





Fonte: Autora, 2023.

Tabela 16 – Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,60 nara a palha

para a pania.						
β	α	T (°C)	1000/T	ln(dα/dt)		
5	0,6	355,67	1,59028	-8,15722		
10	0,6	356,89	1,5872	-7,42966		
15	0,6	372,62	1,54853	-7,12413		
20	0,6	373,83	1,54564	-6,86527		
4	For	nte: Autora	i, 2023.			

Figura 63 – Gráfico  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  na taxa de conversão de 0,60 para a palha.



Tabela 17 – Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,65 para a palha

para a pama.						
β	α	T (°C)	1000/T	ln(dα/dt)		
5	0,65	369,62	1,55577	-8,10608		
10	0,65	371,87	1,55033	-7,47119		
15	0,65	387,77	1,51303	-7,02941		
20	0,65	389,91	1,50816	-6,82664		

Fonte: Autora, 2023.

Figura 64 – Gráfico  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  na taxa de conversão de 0,65 para a palha.



Fonte: Autora, 2023.

Tabela 18 - Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,70

para a pama.							
β	α	T (°C)	1000/T	ln(dα/dt)			
5	0,7	381,82	1,52679	-7,89247			
10	0,7	385,67	1,51787	-7,34962			
15	0,7	400,74	1,48393	-6,84277			
20 0,7 404,04 1,47668 -6,65346							
Fonte: Autora, 2023.							

98



Tabela 19 – Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,75 para a palha.

pulu u pullu.						
α	T (°C)	1000/T	In(dα/dt)			
0,75	392,07	1,50326	-7,73445			
0,75	397,39	1,49133	-7,16154			
0,75	411,55	1,4605	-6,68759			
0,75	415,78	1,45153	-6,46917			
	α 0,75 0,75 0,75 0,75	α T (°C)   0,75 392,07   0,75 397,39   0,75 411,55   0,75 415,78	α T (°C) 1000/T   0,75 392,07 1,50326   0,75 397,39 1,49133   0,75 411,55 1,4605   0,75 415,78 1,45153			

Fonte: Autora, 2023.

Figura 66 – Gráfico  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  na taxa de conversão de 0,75 para a palha.



Fonte: Autora, 2023.

Tabela 20 – Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,80 para a palha.

F F					
β	α	T (°C)	1000/T	ln(dα/dt)	
5	0,8	401,21	1,48289	-7,65487	
10	0,8	407,39	1,46942	-7,03128	
15	0,8	421,15	1,4403	-6,60104	
20	0,8	425,97	1,43037	-6,37404	
E ( A ( 2022					

Fonte: Autora, 2023. Figura 67 – Gráfico  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  na taxa de conversão de 0,80 para a palha.



Tabela 21 – Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,85 para a palha.

para a parria.					
β	α	T (°C)	1000/T	In(dα/dt)	
5	0,85	410,06	1,46367	-7,70309	
10	0,85	416,71	1,44957	-7,01395	
15	0,85	430,3	1,42157	-6,56281	
20	0,85	435,57	1,411	-6,35836	
Fonte: Autora 2023					

Fonte: Autora, 2023. Figura 68 – Gráfico  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  na taxa de conversão de 0,85 para a palha.



Fonte: Autora, 2023.

Tabela 22 – Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,90 para a palha.

	, <u> </u>					
Į	β	α	T (°C)	1000/T	In(dα/dt)	
	5	0,9	421,00	1,44061	-8,13994	
	10	0,9	426,66	1,42896	-7,22579	
	15	0,9	440,69	1,40087	-6,89092	
Į	20	0,9	446,00	1,39053	-6,58332	





PALHA DA CARNAUBA					
α	-Ea/R	ln[Af(α)]	Ea(kJ/mol)		
0,10	-25,745	37,367	214,04		
0,15	-27,079	36,996	225,13		
0,20	-28,515	36,785	237,07		
0,25	-31,125	34,213	258,77		
0,30	-30,494	31,254	253,53		
0,35	-29,067	29,222	241,66		
0,40	-27,097	27,567	225,28		
0,45	-23,779	28,301	197,70		
0,50	-26,263	29,723	218,35		
0,55	-34,58	31,064	287,50		
0,60	-31,225	23,852	259,60		
0,65	-27,273	23,859	226,75		
0,70	-26,887	25,425	223,54		
0,75	-23,005	25,76	191,26		
0,80	-22,807	25,524	189,62		
0,85	-23,046	27,069	191,60		
0,90	-29,993	30,451	249,36		

Tabela 23 – Obtenção das energias de ativação a partir do coeficiente angular (-Ea/R) \*8,314 nas taxas de conversão de 0,10 – 0,90 para a palha de carnaúba.

## APÊNDICE B - DADOS PARA OBTENÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO PELO MÉTODO DE FRIEDMAN A PARTIR DA ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA (TG/DTG) DO TALO DE CARNAÚBA

para o talo. 1000/T In(da/dt) α T (°C) 0,10 237,60 1,95791 -7,79519 0,10 244,08 -7,20866 1,93338 0,10 247,11 -6,74829 1,92212 0,10 250,59 1,90933 -6,46419 Fonte: Autora, 2023. dα na taxa de conversão de 0,10 para o talo. Figura 70 – Gráfico ln y = -28,20x + 47,043  $\ln(d\alpha/dt)$  $R^2 = 0,999$ 0 1,9 1,91 1,92 1,93 1,94 1,95 1,96 1,97 -5 -10

Tabela 24 – Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,10

Fonte: Autora, 2023.







P min e unier							
α	T (°C)	1000/T	In(dα/dt)				
0,20	256,02	1,88975	-7,63212				
0,20	263,63	1,86297	-6,99831				
0,20	265,42	1,85676	-6,51471				
0,20	269,29	1,84354	-6,25842				



Fonte: Autora, 2023.

Tabela 27 – Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,25

para o talo.							
α	T (°C)	1000/T	In(dα/dt)				
0,25	264,61	1,85957	-7,60613				
0,25	272,74	1,83186	-7,01411				
0,25	273,80	1,82834	-6,50547				
0,25	277,99	1,81441	-6,26266				

Figura 73 – Gráfico  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  na taxa de conversão de 0,25 para o talo.



Fonte: Autora, 2023.

Tabela 28 – Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,30 para o talo.

273,23	1,83023	-7,61487
282,02	1,80127	-7,03349
282,24	1,80054	-6,5304
286,90	1,78555	-6,30264
	273,23 282,02 282,24 286,90	273,23 1,83023   282,02 1,80127   282,24 1,80054   286,90 1,78555





Fonte: Autora, 2023.



Tabela 29 - Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,35

Fonte: Autora, 2023.

Tabela 30 – Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,40 para o talo.

	4				
α	T (°C)	1000/T	In(dα/dt)		
0,40	290,75	1,77336	-7,61531		
0,40	301,25	1,74095	-7,04638		
0,40	299,86	1,74517	-6,56761		
0,40	305,86	1,72708	-6,36031		
Fonte: Autora 2023					

Figura 76 – Gráfico  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  na taxa de conversão de 0,40 para o talo.



Fonte: Autora, 2023.

Tabela 31 - Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,45

	para o talo.						
	α	T (°C)	1000/T	In(dα/dt)			
	0,45	299,19	1,74721	-7,51586			
	0,45	310,44	1,71353	-6,95551			
	0,45	308,67	1,71876	-6,53927			
	0,45	315,44	1,69899	-6,32843			
Î	Fonte: Autora, 2023.						





Tabela 32 – Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,50



Fonte: Autora, 2023.

Tabela 33 - Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,55

para o talo.			
α	T (°C)	1000/T	In(dα/dt)
0,55	312,73	1,70684	-7,16758
0,55	325,16	1,67137	-6,57947
0,55	324,22	1,67400	-6,28654
0,55	331,85	1,65289	-6,01249
E			





Fonte: Autora, 2023.



Tabela 34 – Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,60

Fonte: Autora, 2023.

Tabela 35 - Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,65

para o talo.				
α	T (°C)	1000/T	In(dα/dt)	
0,65	322,76	1,67809	-6,97147	
0,65	335,55	1,64285	-6,34732	
0,65	335,90	1,64191	-6,03768	
0,65	343,39	1,62196	-5,72098	
E ( A ( 2002)				

Fonte: Autora, 2023.

Figura 81 – Gráfico  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  na taxa de conversão de 0,65 para o talo.



Fonte: Autora, 2023.

Tabela 36 – Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,70 para o talo.

	1		
α	T (°C)	1000/T	In(da/dt)
0,70	327,53	1,66477	-7,00888
0,70	340,33	1,63006	-6,37625
0,70	341,05	1,62813	-6,02121
0,70	348,32	1,60908	-5,68832
Fonte: Autora, 2023.			

106



Tabela 37 – Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,75 para o talo.



Fonte: Autora, 2023.

Tabela 38 – Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,80 para o talo.

		1		
	α	T (°C)	1000/T	In(dα/dt)
(	0,80	338,81	1,63409	-7,30694
(	0,80	351,57	1,60073	-6,69277
(	0,80	352,36	1,59869	-6,26705
(	0,80	359,20	1,58140	-5,97051

Figura 84 – Gráfico  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  na taxa de conversão de 0,80 para o talo.



Tabela 39 – Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,85 para o talo.

pura o taro.				
	α	T (°C)	1000/T	In(dα/dt)
	0,85	346,77	1,61311	-7,65353
	0,85	359,50	1,58065	-7,04397
	0,85	359,91	1,57962	-6,55988
	0,85	366,98	1,56218	-6,34391
	Fonte: Autora, 2023.			

Figura 85 – Gráfico  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  na taxa de conversão de 0,85 para o talo. y = -26,237x + 34,137 R<sup>2</sup> = 0,964 ln(da/dt)



Fonte: Autora, 2023.

Tabela 40 – Dados para obtenção do coeficiente angular da reta na taxa de conversão de 0,90 para o talo.



Fonte: Autora, 2023.
TALO DA CARNAŬBA			
α	-Ea/R	ln[Af(α)]	Ea(kJ/mol)
0,10	-28,207	47,043	234,51
0,15	-29,557	48,917	245,74
0,20	-30,207	49,917	251,14
0,25	-30,247	48,563	251,47
0,30	-29,577	46,086	245,90
0,35	-28,822	42,678	239,63
0,40	-27,625	38,384	229,67
0,45	-25,386	33,541	211,06
0,50	-22,639	29,909	188,22
0,55	-21,469	28,901	178,49
0,60	-21,366	29,088	177,64
0,65	-22,275	30,412	185,19
0,70	-23,789	32,464	197,78
0,75	-25,024	33,702	208,05
0,80	-25,616	34,135	212,97
0,85	-26,237	34,137	218,13
0,90	-32,939	42,103	273,85

Tabela 41 – Obtenção das energias de ativação a partir do coeficiente angular (-Ea/R) \*8,314 nas t<u>axas de conversão de 0,10 – 0,90 para o talo de carna</u>úba.

Fonte: Autora, 2023.

#### ANEXO A

### ARTIGOS PUBLICADOS DURANTE O PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

CARVALHO, P. R.; MEDEIROS, S. L. S.; PAIXÃO, R. L.; FIGUEREDO, I. M.; MATTOS, A. L. A.; RIOS, M. A. S. Thermogravimetric pyrolysis of residual biomasses obtained post-extraction of carnauba wax: Determination of kinetic parameters using Friedman's isoconversional method. **Renewable Energy**, v. 207, p. 703-713, 2023.

Renewable Energy 207 (2023) 703-713



### Check for updates

# Thermogravimetric pyrolysis of residual biomasses obtained post-extraction of carnauba wax: Determination of kinetic parameters using Friedman's isoconversional method

Pollyana R. Carvalho<sup>a</sup>, Samuel L.S. Medeiros<sup>b</sup>, Raul L. Paixão<sup>a</sup>, Igor M. Figueredo<sup>a,c</sup>, Adriano L.A. Mattos<sup>d</sup>, M. Alexsandra S. Rios<sup>a,\*</sup>

\* Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Mecânica, Grupo de Inovações Tecnológicas e Especialidades Químicas - GRINTEQUI, Campus do Pici, BL

715, Fortaleza, CE, 60440-554, Brazil

<sup>b</sup> Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Campus do Pici, Bl. 729, Fortaleza, CE, 60440-554, Brazil

<sup>c</sup> Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção, Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes, Departamento de Engenharia Quámica, Universidade Federal do Ceará,

Fortalesa, CE, CEP 60455-900, Brazil

<sup>d</sup> Embrapa Agroindústria Tropical, Laboratório de Tecnologia de Biomassas, Planalto do Pici, Fortaleza, CE, 60511-110, Brazil

ARTICLEINFO	ABSTRACT
Keywords: Carnauba straw Carnauba stalk Isoconversional model Pyrolysis kinetics	Thermogravimetric pyrolysis of carnauba straw and carnauba stalk was studied for the first time. The experi- ments were carried out at four different heating rates (5-20 °C min <sup>-1</sup> ) and the kinetic parameters were calcu- lated using three isoconversional methods such as Priedman (differential), KAS (integral), and OPW (integral). The activation energies and R <sup>2</sup> were calculated for the conversions between 0.10 and 0.90. The average acti- vation energies were found to be 225.28 (±26.83 kJ mol <sup>-1</sup> ) for carnauba straw and 218.13 (±28.06 kJ mol <sup>-1</sup> ) for carnauba stalk by the Priedman method; 223.17 (±17.72 kJ mol <sup>-1</sup> ) for carnauba straw and 211.04 (±18.82 kJ mol <sup>-1</sup> ) for carnauba stalk by KAS method; and 212.71 (±23.19 kJ mol <sup>-1</sup> ) for carnauba straw and 217.94 (±17.85 kJ mol <sup>-1</sup> ) for carnauba stalk by OPW method. The FTIR spectra showed bands characteristic of hemicellulose, cellulose, and lignin at 3331 cm <sup>-1</sup> (O-H) and 3345 cm <sup>-1</sup> (O-H); 2919 cm <sup>-1</sup> (C-H) and 2928 cm <sup>-1</sup> (C-H); and 1733 cm <sup>-1</sup> (C=O) and1723 cm <sup>-1</sup> (C=O). The carnauba straw presented molar ratios of 1.43 (H/C) and 0.78 (O/C), and the carnauba stalk of 1.39 (H/C) and 0.81 (O/C). The kinetic parameters, PTIR spectra, and melue stries are in a code averagement with other spectra between the straw presented molar ratios of 1.43 (H/C) and 0.78 (O/C).

Fonte: Carvalho, 2023.

SILVA, F. J. R.; COSTA, D. A. C.; SOARES, F. S.; VIEIRA, O. L.; CARVALHO, P. R.; CARVALHO, P. C. M. Fatores de forma e de escala da distribuição de probabilidade Weibull: um estudo de caso para dados de recursos eólicos da Região Nordeste do Brasil. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 12, n. 1, p. 229-239, 2020.

Revista de Engenharia e Tecnologia

ISSN 2176-7270

### Fatores de forma e de escala da distribuição de probabilidade Weibull: um estudo de caso para dados de recursos eólicos da região nordeste do Brasil

Franscisco Jeandson Rodrigues da Silva (UNI7; UniFanor) E-mail: jeandson@dee.ufc.br Douglas Aurélio Carvalho Costa (IFCE-Campus Cedro) E-mail: douglas.aurelio@ifce.edu.br Fellipe Souto Soares (UFC) E-mail: fellipe@dee.ufc.br Obed Leite Vieira (UFC) E-mail: obedvieira@gmail.com Pollyana Rodrigues de Carvalho (UFC) E-mail: pollycr94@gmail.com Paulo Cesar Marques de Carvalho (UFC) E-mail: carvalho@dee.ufc.br

Resumo: O objetivo deste artigo é usar uma série de dados de velocidade do vento (V) medidos no litoral do Ceará a uma altura de 100 m durante o ano de 2016, a fim de estimar os parâmetros da função de distribuição de probabilidade de Weibull, fator de forma (**k**) e fator de escala (*C*), usando os seguintes métodos: gráfico (MG), empírico de Justus (MEJ) e empírico de Lysen (MEL), fator padrão de energia (MFPE), máxima verossimilhança (MMV) e máxima verossimilhança modificada (MMVM). Os resultados de cada método são comparados com a utilização de indicadores de avaliação, como erro percentual relativo, porcentagem absoluta média, erro percentual médio, raiz do erro médio quadrático relativo. Posteriormente, são avaliadas as características dos recursos eólicos: densidade de probabilidade de V, fator de capacidade mensal (FC), energia mensal estimada. O melhor método para o litoral cearense é o MMV, segundo a três indicadores: RPE, RMSE e RRMSE, com valores de -0,0012, 2,8e-03 e 5,83, respectivamente, com os valores de k e c para este método, 2,6587 e 8,8664, respectivamente. Considerando uma velocidade de classe de vento de 8,5 m/s, uma turbina Harvester de 2 MW possui uma geração anual estimada de eletricidade de 10.865 GWh e um FC de 60,98%; uma turbina Enercon de 2 MW possui uma geração anual estimada de eletricidade de 7.869 GWh e um FC de 44,92%.

Palavras-chave: Distribuição de Probabilidade de Weibull, Energia Eólica, Fator de Forma, Fator de Escala.

Fonte: Silva, 2020.

#### **TRABALHOS ACEITOS**

FONTENELE, N. R. M.; COSTA, D. A. C.; SILVA, F. J. R.; BOSCOV, J. A.; RODRIGUES,
A. A.; ROCHA, A. F.; MENEZES, B. F.; FILHO, E. R. O.; OLIVEIRA, H. A.; CARVALHO,
P. C. M.; JUNIOR, E. A. S.; CARVALHO, P. R. Implementação e verificação experimental do modelo de cinco parâmetros para módulos fotovoltaicos em Fortaleza Ceará. In: VIII Congresso
Brasileiro de Energia Solar - VIII CBENS, 2020, Fortaleza. Anais CBENS 2020. Fortaleza: Associação Brasileira de Energia Solar, 2020.

#### IMPLEMENTAÇÃO E VERIFICAÇÃO EXPERIMENTAL DO MODELO DE CINCO PARÂMETROS PARA MÓDULOS FOTOVOLTAICOS EM FORTALEZA CEARÁ

Nestor Rocha Monte Fontenele – nestorfontenele@gmail.com Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Elétrica Douglas Aurélio Carvalho Costa – douglas.aurelio84@gmail.com Instituto Federal de Ensino, Ciência e Tecnologia do Ceará - Campus Cedro Francisco Jeandson Rodrigues da Silva – jeandson.silva@unifanor.edu.br Centro Universitário 7 de Setembro, Departamento de Engenharia Elétrica Centro Universitário UniFanor Wyden, Departamento de Engenharia Elétrica Jaime Alex Boscov – aboscov@gmail.com Amnon Amoglia Rodrigues – eng.agro.amnon@gmail.com Antonia Fernandes da Rocha – antonia.mec@gmail.com Bruno Ferro de Menezes – Bmenezes@live.com Elcid Rodrigues de Oliveira Filho - elcidrdof@gmail.com Herivelton Alves de Oliveira – herivelt@gmail.com Paulo Cesar Marques de Carvalho – carvalho@dee.ufc.br Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Elétrica Elder Alves de Sousa Junior - elderasj@gmail.com Centro Universitário 7 de Setembro, Departamento de Engenharia Elétrica Pollyana Rodrigues de Carvalho – pollycr94@gmail.com Instituto Federal de Ensino, Ciência e Tecnologia do Ceará

Resumo. Vários modelos matemáticos têm sido propostos na literatura para representar um módulo fotovoltaico (FV). O presente artigo tem como objetivo apresentar a modelagem, para as condições encontradas em Fortaleza, CE, e, posteriormente, a verificação experimental de dois módulos de 20 W, um monocristalino (mSi) e outro policristalino (pSi), usando o modelo de 5 parâmetros (MSP). Nesse modelo, a corrente de saída é obtida por meio do cálculo de cinco variáveis, sendo estas dependentes de alguns valores de referência do módulo FV. As correntes calculadas pelas simulações para diferentes condições de irradiância e temperatura do módulo são comparadas com os valores medidos nos dois sistemas, mostrando que o modelo é capaz de prever a corrente de saída de maneira bastante eficaz, com erros médios de 5,40% e 5,79%, para os módulos pSi e mSi, respectivamente.

Palavras-chave: Sistema fotovoltaico, Curva I-V, Modelo de cinco parâmetros

Fonte: Fontenele, 2020.

SILVA, C. B. S.; NUNES, J. V. S.; CARVALHO, P. R.; NASCIMENTO, T. L.; RIOS, M. A.S. Assessment of the blends of babassu residual cake and rice husk for briquette production. In: XXI Brazilian MRS meeting, 2023, Maceió-AL. XXI B-MRS Meeting, 2023.

# Assessment of the blends of babassu residual cake and rice husk for briquette production

Chastryane Barros de Sousa Silva<sup>1</sup>, João Vitor da Silveira Nunes<sup>1</sup>, Pollyana Rodrigues de Carvalho<sup>1</sup>, Tassio Lessa do Nascimento<sup>2</sup>, <u>Maria Alexsandra de Sousa Rios</u><sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Ceará, <sup>2</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, <sup>3</sup>Universidade Federal do Ceará (*Engenharia Mecânica*)

e-mail: chastryane@gmail.com

The growing demand for energy and concern about the environmental impacts generated by the excessive use of fossil fuels has reinforced the search for renewable sources, such as biofuels. The present work aimed to evaluate the production of briguettes from the residual cake obtained from the extraction of babassu oil in a mixture with rice husk at proportions of 25%, 50%, and 75%. The authors assessed moisture content (M), volatile matter (VM), ash (A), fixed carbon (FC), and the Higher Heating Value (HHV) of briquette of the residual babassu cake (RBC) and the briquettes of the blends RBC/rice husk (RH). According to the results, the RBC briquette presented 3.60% of M, 85.28% of VM, 3.72% of A, 7.40% of FC, and an HHV of 22.25 MJ/kg. The briguettes of the blends presented the following results -Moisture: 9.99% for RBC(75%)/RH(25%), 9.54% for RBC(50%)/RH(50%), and 8.19% for RBC(25%)/RH(75%); Volatile Matter: 82.71% for RBC(75%)/RH(25%), 79.03% for RBC(50%)/RH(50%), and 75.31% for RBC(25%)/RH(75%); Ash: 6.75% for RBC(75%)/RH(25%), 10.15% for RBC(50%)/RH(50%), and 13.21% for RBC(25%)/RH(75%); Fixed Carbon: 5.50% for RBC(75%)/RH(25%), 1.28% for RBC(50%)/RH(50%), and 3.28% for RBC(25%)/RH(75%), and Higher Calorific Value: 19.22 MJ/kg for RBC(75%)/RH(25%), 17.94 MJ/kg for RBC(50%)/RH(50%), and 17.26 MJ/kg for RBC(25%)/RH(75%). Given the above, it concluded that the residual babassu cake mixed with rice husk has the potential for use as a direct source of energy generation and as a means of improving the performance of other biomass for energy purposes [1].

Acknowledgments: This work was supported by CNPq (308280/2017-2, 313647/2020-8); FUNCAP (PS1-00186-00255.01.00/21); FINE and CAPES (Finance Code 001).

References:[1] SILVA, C. B. S.; SOUSA, B. A.; NUNES, J. V. S.; MALVEIRA, J. Q.; MARQUES, R. B.; DAMASCENO, L. B.; BRAGA, E. F.; NASCIMENTO, T. L.; BERTINI, L. M.; MACIEL, M. A. M. and RIOS, M. A. S., PROCESSES vol. 11, 585-600, (2023)

Fonte: Silva, 2023.

NETO, F. S.; FILHO, M. N. R.; LOPES, A. A. S.; SANTOS, J. C. S.; CARVALHO, P. R.; RIOS, M. A. R. Use of Neem (Azadirachta indica) seed husks in natura and as briquette: A comparative energetic analysis. In: XXI Brazilian MRS meeting, 2023, Maceió-AL. XXI B-MRS Meeting, 2023.

# Use of Neem (Azadirachta indica) seed husks in natura and as briquette: A comparative energetic analysis

Francisco Simão Neto<sup>1</sup>, Manoel Nazareno Ribeiro Filho<sup>2</sup>, Ada Amélia Sanders Lopes<sup>2</sup>, José Cleiton Sousa dos Santos<sup>2</sup>, Pollyana Rodrigues de Carvalho<sup>1</sup>, <u>Maria Alexsandra de Sousa</u> <u>Rios</u><sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Ceará, <sup>2</sup>Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, <sup>3</sup>Universidade Federal do Ceará (*Engenharia Mecânica*)

e-mail: fcosimao@aluno.unilab.edu.br

Biomass is a renewable resource available on a large scale, which can be used as biofuel, and for its better application, characterization is necessary. Among the important parameters to evaluate the potential of a fuel is the Calorific Value, defined as the amount of energy released in the complete combustion. In this context, the work presents the comparative evaluation of the Higher Heating Value (HHV) of Neem seed husks (Azadirachta indica) in natura form and compacted form called briquette. Studies show that Neem biomass has a significative HHV, which represents a viable option as a renewable energy source, producing less greenhouse gas emissions compared with fossil fuels. To the calculation of the HHV was used an equation based on the results of the proximate analysis: HHV = 0.3536x(% FC) + 0.1559x(% VM) - 0.0078x(% A) [1], in which FC is the fixed carbon content, VM is the volatile matter content, and A is the ash content. The HHV results for Neem seeds and briquette were 17.82±0.29 MJ/kg and 17.60±0.17 MJ/kg, respectively. The briquette production from Neem seeds did not show significant variation in the HHV. However, the briquette facilitates the transport and storage of biomass for further use. Another possibility to increase the HHV is to prepare blends using different biomasses. Finally, the application of Neem seed husk did not change the properties during the briquette production process, being a favorable characteristic of this biomass. Acknowledgements:

This work was supported by CNPq (308280/2017-2, 313647/2020-8); FUNCAP (PS1-00186-00255.01.00/21); FINEP; and CAPES (Finance Code 001).

REFERENCES

Parikh, J; Channiwala, S; Ghosal, G. Fuel, v. 84, n. 5, p. 487-494 (2005)

Fonte: Neto, 2023.