



Eliane Cristina Braga Martins Gonçalves

**Caracterização de biomassas de macrófitas
aquáticas - *Cyperus giganteus*, *Eichhornia
crassipes* e *Salvinia auriculata*: potencialidade do
uso de resíduos de podas de *wetlands* em
processos de termoconversão.**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Dr. Francisco José Moura
Co-orientador: Dr. Marcos Alexandre Teixeira

Rio de Janeiro

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora, do orientador e do co-orientador.

Eliane Cristina Braga Martins Gonçalves

Graduou-se em Engenharia Agrícola e Ambiental pela Universidade Federal Fluminense – Niterói, em 2016. Obteve o título de Mestre no Departamento de Engenharia Química e de Materiais pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, em 2019, tendo como área de concentração: Engenharia de Processos e Meio ambiente – tecnologias ambientais.

Ficha Catalográfica

Gonçalves, Eliane Cristina Braga Martins

Caracterização de biomassas de macrófitas aquáticas - *Cyperus giganteus*, *Eichhornia crassipes* e *Salvinia auriculata*: potencialidade do uso de resíduos de podas de wetlands em processos de termoconversão / Eliane Cristina Braga Martins Gonçalves; orientador: Francisco José Moura; co-orientador: Marcos Alexandre Teixeira. – 2019.

185 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2019.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Energia. 3. Biocombustíveis. 4. Conversão energética. 5. Rotas termoquímicas. 6. Rotas bioquímicas. I. Moura, Francisco José. II. Teixeira, Marcos Alexandre. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Para meu esposo e meus filhos, pelo apoio incondicional em todos os momentos. Sem vocês, nenhuma conquista valeria a pena.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradeço especialmente aos os meus pais, Angelino e Maria, por serem exemplo de vida.

Ao meu esposo, Alessandro, por todos esses anos de amor, amizade e companheirismo. Aos meus filhos, Lavínea e Valter, razões do meu caminhar.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Francisco José Moura e Dr. Marcos Alexandre Teixeira, pela dedicação, orientação e confiança ao longo deste trabalho.

Aos profs. Dra. Roberta Jimenez de Almeida Rigueira. (LTPC/UFF) e Dr. Flávio Castro Silva (LABMAQ/UFF), que gentilmente cederam seus laboratórios para a realização de toda a parte de triagem, pesagem e pré-secagem das macrófitas.

À prof. Dra. Dirlane de Fátima do Carmo (TER/UFF) pelas sugestões e contribuições valorosas.

Aos profs. Dr. Rogério Navarro Correia de Siqueira (DEQM) e Dr. Ricardo Aucélio (DQ), por cederem os equipamentos para a realização das análises elementares e térmicas. Aos técnicos de laboratório Henrique, Ana Paula e Álvaro pelo auxílio na realização desses ensaios.

Ao colega de laboratório Ronald, pela ajuda inestimável na obtenção das micrografias das biomassas. Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM, UFRJ) por ceder o equipamento para realização dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura.

Aos colegas de laboratório Henrique, Ronald, Efraim, Vitor, Sandra, Tamires, pelo incentivo, descontração e, principalmente, pela ajuda nos momentos difíceis.

À equipe da Águas do Brasil, especialmente Lucas Rachid e André Lermontov, que doaram as amostras para a realização desse estudo, sempre cordiais e prestativos. À toda a equipe da ETE Ponte dos Leites que muito carinhosamente nos recebeu em Araruama.

E a todas as pessoas que diretamente ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

Resumo

Gonçalves, Eliane Cristina Braga; Moura, Francisco José (orientador); Teixeira, Marcos Alexandre (co-orientador). **Caracterização de biomassas de macrófitas aquáticas – *Cyperus giganteus*, *Eichhornia crassipes* e *Salvinia auriculata*: potencialidade do uso de resíduos de podas de wetlands em processos de termoconversão.** Rio de Janeiro, 2019, 185 p. Dissertação de mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Na busca por uma energia mais sustentável e equitativa para o futuro, o uso de resíduos de biomassa de ação antrópica surge como fonte de matéria-prima para bio ou termoconversão, economicamente viável e ecologicamente sustentável. Neste sentido, macrófitas aquáticas tornam-se interessantes do ponto de vista de sua valorização a fonte de biomassa para produção de energia. Este estudo teve por objetivo a caracterização completa dos resíduos de podas de wetlands visando avaliar a potencialidade do uso dessas biomassas em processos de bio ou termoconversão. Considerou-se, para esta pesquisa, as biomassas provenientes de resíduos de podas de controle das macrófitas aquáticas *Cyperus giganteus*, *Eichhornia crassipes* e *Salvinia auriculata*, das wetlands de tratamento semi-terciário e terciário, de esgoto sanitário da ETE Ponte dos Leites, localizada no município de Araruama, RJ. As amostras das macrófitas foram submetidas a análises experimentais de suas propriedades físicas, químicas e térmicas, bem como estudo cinético (energia de ativação e fator pré-exponencial), a partir da análise das curvas termogravimétricas, considerando os modelos de Friedman, Kissinger e Ozawa. Além disso, uma avaliação da caracterização das biomassas foi realizada, utilizando-se a metodologia heurística de árvores de estado para propor possíveis rotas tecnológicas de conversão termoquímica e bioquímica das biomassas estudadas. Os resultados do comportamento térmico caracterizaram as biomassas como fonte de energia viável devido ao PCS variar entre 14,88 - 20,61 MJ.kg⁻¹. As análises termogravimétricas confirmaram que as estruturas moleculares das macrófitas (Lignina: 9,99 - 26,83% b.s, Celulose: 9,72 - 32,65% b.s, Hemicelulose: 22,13 - 31,46% b.s) afetam os mecanismos de decomposição térmica. Os rendimentos de processamento da pirólise variaram entre 71,73% a 87,87%, de acordo com a natureza da biomassa e diferentes taxas de aquecimento. Isso mostra

a eficácia da técnica adotada na transformação dos resíduos vegetais analisados em matérias-primas para geração de energia, evidenciando o potencial energético das biomassas e confirmando a possibilidade de uso destas como matéria-prima em processos de bio e termoconversão. Com base na caracterização completa dos resíduos de podas de *wetlands* indica-se: combustão direta para a *C. giganteus*, biodigestão anaeróbia para a *E. crassipes* e pirólise para a *S. auriculata*, como rotas tecnológicas capazes de proporcionar a melhor valorização energética.

Palavras-chave

Energia; biocombustíveis; conversão energética; rotas termoquímicas; rotas bioquímicas; eficiência.

Abstract

Gonçalves, Eliane Cristina Braga; Moura, Francisco José (advisor); Teixeira, Marcos Alexandre (co advisor). **Characterization of aquatic macrophytes biomass – *Cyperus giganteus*, *Eichhornia crassipes* and *Salvinia auriculata*: potentially use of pruning wastes in thermo-conversion process.** Rio de Janeiro, 2016, 185 p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In the search for a more sustainable and equitable energy energy for the future, the use of biomass residues from anthropic action arises as valuable source of raw material for bio or thermo-conversion, economically viable and ecologically sustainable. In this sense, aquatic macrophytes become interesting from the standpoint of their valorization as biomass source for energy production. The objective of this study was the fully characterization of wetlands pruning wastes in order to evaluate the use potential of these biomasses in bio or thermal-conversion processes. To this research biomasses of wastes pruning of aquatic macrophytes *Cyperus giganteus*, *Eichhornia crassipes* and *Salvinia auriculata*, from semi-tertiary and tertiary treatment wetlands, from sanitary sewage of the Ponte dos Leites ETP, located in Araruama, RJ, were considered. The macrophyte samples were submitted to experimental analyzes of their physical properties, chemical properties and thermal analysis, as well as a kinetic study (activation energy and pre-exponential factor), starting from the analysis of the thermogravimetric curves, considering Friedman, Kissinger and Ozawa models. Thermal behavior results characterized biomasses as a viable source of energy due to the PCS varying between 14.88 - 20.61 MJ.kg⁻¹. Focused on the use in thermochemical and biochemical conversion processes, analyzes of the bromatological properties confirmed that the molecular structures of macrophytes (Lignin: 9.99 - 26.83 wt%, Cellulose: 9.72 - 32.65 wt%, Hemicellulose: 22,13 - 31.46 wt%, depending on the species analyzed) affect the mechanisms of thermal decomposition. Pyrolysis processing yields vary from 87.87 to 71.73%, depending on the nature of the biomass and different heating rates. This shows the effectiveness of the technique adopted in the transformation of the analyzed vegetal residues into raw materials for energy generation, evidencing

the energy potential of the biomass and, confirming the possibility of the use of these plants as raw materials in bio or thermo-conversion processes. Based on the fully characterization of wetland pruning wastes, the technological routes capable of providing the best energy recovery were: the direct combustion route for *C. giganteus*, anaerobic biodigestion for *E. crassipes* and pyrolysis for *S. auriculata*.

Keywords

Energy; biofuels; energy conversion; thermochemical routes; biochemical routes, efficiency.

Sumário

1 Introdução.....	49
1.1. Justificativa e relevância do trabalho	28
1.2. Objetivo	30
1.2.1. Objetivo geral	30
1.2.2. Objetivos específicos.....	30
2 Revisão bibliográfica.....	32
2.1. O atual modelo da matriz energética mundial	32
2.2. O modelo brasileiro de energia	33
2.3. Energias renováveis.....	35
2.4. Biomassa e energia.....	36
2.4.1. Biomassas vegetais.....	39
2.4.2. Macrófitas aquáticas.....	40
2.4.2.1. <i>Cyperus giganteus</i>	46
2.4.2.2. <i>Eichhornia crassipes</i>	47
2.4.2.3. <i>Salvinia auriculata</i>	48
2.4.3. Usos da biomassa de macrófitas aquáticas em processos de termoconversão.	49
2.5. Estrutura da biomassa: propriedades e caracterização	51
2.5.1. Composição química bromatológica	52
2.5.2. Composição química elementar	56
2.5.3. Composição imediata	58
2.5.4. Propriedades térmicas.....	60
2.5.4.1. Poder Calorífico Superior (PCS), Inferior (PCI) e Útil (PCU)	60
2.5.4.2. Conversão energética da biomassa.....	61
2.5.4.2.1. Pirólise.....	62
2.5.4.2.2. Combustão direta.....	63
2.5.4.2.3. Fermentação e biodigestão anaeróbia.....	63
2.5.4.3. Técnicas de análise térmica	67
2.5.4.3.1. Termogravimetria (TGA)	68
2.5.4.3.2. Derivada da termogravimetria (DTG)	70

2.5.4.4. Decomposição térmica de biomassas sólidas	72
2.5.5. Estudo cinético	72
2.5.5.1. Modelos cinéticos: métodos para análise dos dados a partir de curvas termogravimétricas.....	72
2.5.5.1.1. Estudos experimentais cinéticos de biomassas a partir da análise termogravimétrica	74
2.5.5.1.2. Modelo de Kissinger	76
2.5.5.1.3. Modelo de Ozawa.....	77
2.5.5.1.4. Método de Friedman	78
2.6. Caracterização da área de estudo.....	78
3 Materiais e métodos.....	81
3.1. Objetos de estudo	81
3.2. Preparo das amostras	82
3.3. Caracterização das propriedades físicas e morfológica.....	86
3.3.1. Propriedades físicas	86
3.3.2. Propriedades morfológicas	89
3.4. Caracterização da composição química	90
3.4.1. Composição química bromatológica	90
3.4.2. Composição química elementar	92
3.5. Caracterização da composição imediata.....	94
3.6. Caracterização da composição térmica	96
3.6.1. PCS, PCI e PCU	96
3.6.2. Análise termogravimétrica	97
3.7. Estudo cinético	98
3.8. Avaliação das possíveis rotas de valorização energética das biomassas analisadas.....	99
4 Resultados e discussões.....	102
4.1. Propriedades físicas e morfologia	102
4.1.1. Distribuição granulométrica e diâmetro médio de Sauter	102
4.1.2. Massa específica real, massa específica aparente, porosidade e teor de massa seca	104
4.1.3. Morfologia.....	106
4.2. Propriedades químicas.....	111

4.2.1. Composição química bromatológica	111
4.2.2. Composição elementar	113
4.3. Composição imediata	116
4.4. Propriedades térmicas.....	118
4.4.1. Poder Calorífico Superior, Inferior e Útil	119
4.4.2. Análise termogravimétrica	122
4.4.2.1. Influência da natureza da biomassa.....	122
4.4.2.2. Influência da taxa de aquecimento.	126
4.5. Estudo cinético	129
4.5.1. Modelo cinético de Friedman.....	130
4.5.2. Modelo cinético de Kissinger.....	134
4.5.3. Modelo cinético de Ozawa	135
4.5.4. Perda de massa máxima da Pirólise das macrófitas em estudo.....	140
4.6. Avaliação das possíveis rotas de valorização energética das biomassas em estudo.....	141
4.6.1. Escolha da tecnologia relevante para o aproveitamento da biomassa.....	142
4.6.2. Elaboração da árvore de estado de processo químico	146
4.6.3. Rota tecnológica promissora	151
5 Conclusões.....	155
6 Sugestões para trabalhos futuros	158
7 Referências bibliográficas	159
8 Anexo	180
9 Apêndice.....	181

Lista de Figuras

Figura 2.1: Matriz energética mundial em 2017. Fonte: IEA (2018).....	32
Figura 2.2: Matriz energética brasileira no ano de 2017. Fonte: EPE (2018).	34
Figura 2.3: Fontes de biomassa. Fonte: MME (2018).....	37
Figura 2.4: Esquema de distribuição de algumas espécies de macrófitas em ambiente aquático. Fonte: Petruzzella (2013).....	41
Figura 2.5: Exemplos de variedades de macrófitas flutuantes: a) <i>Hydrocleys nymphoides</i> ; b) <i>Salvinia natans</i> ; c) <i>Pistia stratiotes</i> ; d) <i>Lemna minor</i> . Fontes: Florbeta (2013).	42
Figura 2.6: Exemplos de variedades de macrófitas emersas ou palustres: a) <i>Cyperus Papyrus</i> ; b) <i>Equisetum hyemale</i> ; c) <i>Luziola Peruviana</i> ; d) <i>Thypha domingensis</i> . Fonte: Bioplantae (2012).....	43
Figura 2.7: <i>Cyperus giganteus</i> . Fonte: Florbeta (2013).	46
Figura 2.8: <i>Eichhornia crassipes</i> . Fonte: Oxford (2019).	47
Figura 2.9: <i>Salvinia auriculata</i> . Fonte: Oxford (2019).	49
Figura 2.10: A composição da madeira, ilustrando a estrutura da biomassa lignocelulósica. Fonte: Adaptado de Wild (2011).....	53
Figura 2.11: Estrutura molecular da celulose. Fonte: Adaptado de Novo (2016). 53	
Figura 2.12: Estrutura molecular dos principais componentes da hemicelulose. Fonte: Adaptado de Novo (2016).	54
Figura 2.13: Estrutura molecular geral da lignina de madeira. Fonte: Adaptado de Manozzo (2016).	55

Figura 2.14: Diagrama esquemático dos principais processos de conversão energética da biomassa. Fonte: Adaptado de MME (2017).	61
Figura 2.15: Estágios do processo de fermentação do metano via biodigestão anaeróbia. Fonte: Adaptado de Weiland (2010).	64
Figura 2.16: Reator em Batelada. Fonte: Adaptado de Lopes (2009).	65
Figura 2.17: Esquema do processo de funcionamento do reator UASB. Fonte: Adaptado de EQSSP (2017).	66
Figura 2.18: Termogramas obtidos através de (a) TGA isotérmica; (b) TGA semi-isotérmica; (c) TGA dinâmica. Fonte: Mothé & Azevedo (2009).	70
Figura 2.19: Exemplo de curvas TG e DTG geradas a partir da análise termogravimétrica da decomposição da castanha de sapucaia. Fonte: Nascimento, 2012.	71
Figura 2.20: ETE Ponte dos Leites: local de coleta das biomassas Fonte: Google (2019).	79
Figura 2.21: Usina de Compostagem na ETE Ponte dos Leites (a). Artesanato produzido, pelas ONGs e Cooperativas, com a reutilização das macrófitas palustres (b). Fonte: Águas de Juturnaíba (2015).	80
Figura 3.1: Biomassas selecionadas para o estudo: a) <i>Cyperus giganteus</i> ; b) <i>Eichhornia crassipes</i> ; c) <i>Salvinia auriculata</i> . Fonte: Dados da Pesquisa.	81
Figura 3.2: Coleta da <i>Salvinia auriculata</i> . Fonte: Dados da Pesquisa.	82
Figura 3.3: <i>Cyperus giganteus</i> : a) toda parte aérea (PA); b) caule (PT); c) folhas e pecíolos (PH). Fonte: Dados da Pesquisa.	83
Figura 3.4: <i>Salvinia auriculata</i> : a) parte aérea (folhas); b) parte submersa (folha que assume o papel de raiz, ausente nessa espécie). Fonte: Dados da Pesquisa.	84
Figura 3.5: <i>Eichhornia crassipes</i> : a) inflorescência; b) caule; c) folhas; d) pecíolos bulbosos; e) raiz. Fonte: Dados da Pesquisa.	84

Figura 3.6: Preparação das biomassas para cauterização: a) amostras da <i>C. giganteus</i> (PA) homogenizadas; b) amostras de <i>C. giganteus</i> (PT) embaladas para refrigeração; c) amostras da <i>E. crassipes</i> após processo de pré-secagem; d) amostras da <i>S. auriculata</i> após pré-secagem; e) <i>E. crassipes</i> em processo de moagem; e) biomassas moídas e embaladas. Fonte: Dados da Pesquisa.....	86
Figura 3.7: Equipamentos utilizados na obtenção das micrografias. Fonte: A autora.	89
Figura 3.8: Equipamento utilizado na obtenção das curvas de termogravimetria. Fonte: A autora.	98
Figura 3.9: Diagrama de blocos apresentando resumidamente as etapas da metodologia heurística . Fonte: adaptado de Perlingeiro (2005).....	100
Figura 3.10: O problema do projeto de processos químicos representado por uma árvore de estado. Fonte: Adaptado de Batista (2014).	101
Figura 4.1: Distribuição granulométrica das partículas com menor diâmetro. Fonte: Dados da pesquisa.	102
Figura 4.2: Distribuição granulométrica das partículas com diâmetro intermediário. Fonte: Dados da pesquisa.	103
Figura 4.3: Distribuição granulométrica das partículas com maior diâmetro. Fonte: Dados da pesquisa.	103
Figura 4.4: Micrografias da <i>E. crassipes</i> (ampliação de 500X, 1000X e 2500X): E1 a E3 - amostra pura; E4 a E6 – amostra após processo termogravimétrico. Fonte: Dados da pesquisa.	107
Figura 4.5: Micrografias da <i>C. giganteus</i> - PA (ampliação de 500X, 1000X e 2500X): PA1 a PA3- amostra pura; PA4 a PA6 – amostra após processo termogravimétrico. Fonte: Dados da pesquisa.	108

- Figura 4.6: Micrografias da *C. giganteus* - PH (ampliação de 500X, 1000X e 2500X): PH1 a PH3- amostra pura, PH4 a PH6 – amostra após processo termogravimétrico. Fonte: Dados da pesquisa. 109
- Figura 4.7: Micrografias da *C. giganteus* - PT (ampliação de 500X, 1000X e 2500X): PT1 a PT3- amostra pura, PT4 a PT6 – amostra após processo termogravimétrico. Fonte: Dados da pesquisa. 110
- Figura 4.8: Micrografias da *S. auriculata* (ampliação de 500X, 1000X e 2500X): S1 a S3- amostra pura, S4 a S6 – amostra após termogravimetria. Fonte: Dados da pesquisa. 111
- Figura 4.9: Influência da natureza das biomassas (*C. giganteus* – PA, PH e PT) nas curvas termogravimétricas TGA. Fonte: Dados da pesquisa. 122
- Figura 4.10: Influência da natureza das biomassas (*E. crassipes* e *S. auriculata*) nas curvas termogravimétricas TGA. Fonte: Dados da pesquisa. 123
- Figura 4.11: Influência da natureza das biomassas (*C. giganteus* – PA, PH e PT) nas curvas termogravimétricas DTG. Fonte: Dados da pesquisa. 123
- Figura 4.12: Influência da natureza das biomassas (*E. crassipes* e *S. auriculata*) nas curvas termogravimétricas DTG. Fonte: Dados da pesquisa. 124
- Figura 4.13: Influência da taxa de aquecimento na degradação da amostra de *C. giganteus* (PA). Fonte: Dados da pesquisa. 127
- Figura 4.14: Influência da taxa de aquecimento na degradação da amostra de *E. crassipes*. Fonte: Dados da pesquisa. 127
- Figura 4.15: Influência da taxa de aquecimento na degradação da amostra de *S. auriculata*. Fonte: Dados da pesquisa. 128
- Figura 4.16: Linearizações obtidas com o modelo de Friedman na análise cinética de decomposição térmica da *C. giganteus* (PA). Fonte: Dados da pesquisa. 130

Figura 4.17: Linearizações obtidas com o modelo de Friedman na análise cinética de decomposição térmica da <i>E. crassipes</i> . Fonte: Dados da pesquisa.	131
Figura 4.18: Linearizações obtidas com o modelo de Friedman na análise cinética de decomposição térmica da <i>S. auriculata</i> . Fonte: Dados da pesquisa.....	131
Figura 4.19: Aplicação do método de Kissinger na análise cinética da decomposição térmica das biomassas em estudo. Fonte: Dados da pesquisa.	134
Figura 4.20: Aplicação do método de Ozawa na análise cinética da decomposição térmica da <i>C. giganteus</i> (PA). Fonte: Dados da pesquisa.	136
Figura 4.21: Aplicação do método de Ozawa na análise cinética da decomposição térmica da <i>E. crassipes</i> . Fonte: Dados da pesquisa.	136
Figura 4.22: Aplicação do método de Ozawa na análise cinética da decomposição térmica da <i>S. auriculata</i> . Fonte: Dados da pesquisa.....	137
Figura 4.23: Árvore de estado de processo químico - <i>C. giganteus</i> . Fonte: Dados da pesquisa.	147
Figura 4.24: Árvore de estado de processo químico - <i>E. crassipes</i> . Fonte: Dados da pesquisa	149
Figura 4.25: Árvore de estado de processo químico - <i>S. auriculata</i> . Fonte: Dados da pesquisa	150
Figura 4.26: Rota tecnológica promissora - <i>C. giganteus</i> . Fonte: Dados da pesquisa.	152
Figura 4.27: Rota tecnológica promissora - <i>E. crassipes</i> . Fonte: Dados da pesquisa.	153
Figura 4.28: Rota tecnológica promissora - <i>S. auriculata</i> . Fonte: Dados da pesquisa.	154

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Avanço da oferta interna de energia renovável, no Brasil e OCDE...	36
Tabela 2.2: Variação média (% b.s) da composição química bromatológica entre as biomassas vegetais	56
Tabela 2.3: Variação média (% b.s) da composição química elementar entre as biomassas vegetais	57
Tabela 2.4: Variação média (%) da composição imediata entre as biomassas vegetais.....	59
Tabela 2.5: Principais técnicas de medição da análise térmica e suas particularidades.	67
Tabela 2.6: Modelos experimentais para o estudo cinético de reação do estado sólido.	72
Tabela 2.7: Estudos que aplicaram os métodos cinéticos para diferentes biomassas vegetais.....	75
Tabela 3.1: Métodos experimentais para análise das propriedades físicas e morfológicas.....	87
Tabela 3.2: Métodos experimentais para análise da composição química bromatológica.....	90
Tabela 3.3: Equações empíricas para análise da composição química elementar.	93
Tabela 3.4: Métodos experimentais para análises de composição imediata.	94
Tabela 3.5: Equações empíricas para análise das propriedades térmicas.....	97
Tabela 3.6: Dados das massas iniciais das biomassas para os ensaios de TG, em cada taxa de aquecimento.....	99

Tabela 4.1: Diâmetros médios de Sauter calculados a partir da distribuição granulométrica.....	104
Tabela 4.2: Resultados experimentais para massa específica real (ρ) e aparente (ρ_{ap}), porosidade (ϵ) e teor de matéria seca (MS).....	105
Tabela 4.3: Resultados experimentais para composição química bromatológica.	112
Tabela 4.4: Resultados experimentais (CHNS) para composição química elementar.	113
Tabela 4.5: Resultados experimentais (EDS) para composição química elementar.	114
Tabela 4.6: Resultados empíricos para composição química elementar, através das equações de Parikh et al (2007).....	115
Tabela 4.7: Resultados empíricos para composição química elementar, através das equações de Shen et al (2007).	115
Tabela 4.8: Outros elementos químicos presentes nas biomassas (% b.s).	116
Tabela 4.9: Teores de umidade inicial (TU_i), umidade (TU) e combustibilidade (TCb).	117
Tabela 4.10: Teor de Cinzas (TCz), Material Volátil (MV) e Carbono Fixo (CF).	118
Tabela 4.11: Poder Calorífico Superior (PCS), obtido através de Bomba Calorimétrica.	119
Tabela 4.12: Poder Calorífico Superior (PCS), obtido através das Equações de Parikh et al. (2005).	120
Tabela 4.13: Poder Calorífico Calculado - PCI, PCU - em MJ.kg^{-1}	120
Tabela 4.14: Produtividade e potencial médio de Produção energética.	121

Tabela 4.15: Dados referentes à perda de massa na Região I.	125
Tabela 4.16: Dados referentes à perda de massa na Região II.	125
Tabela 4.17: Dados referentes à perda de massa na Região III.	125
Tabela 4.18: Relação entre a taxa de aquecimento e perda de massa da <i>C. giganteus</i> (PA).	128
Tabela 4.19: Relação entre a taxa de aquecimento e perda de massa da <i>E. crassipes</i>	129
Tabela 4.20: Relação entre a taxa de aquecimento e perda de massa da <i>S. auriculata</i>	129
Tabela 4.21: Parâmetros cinéticos da decomposição térmica <i>C. giganteus</i> (PA), segundo modelo de Friedman.	132
Tabela 4.22: Parâmetros cinéticos da decomposição térmica da <i>E. crassipes</i> segundo modelo de Friedman.	133
Tabela 4.23: Parâmetros cinéticos da decomposição térmica da <i>S. auriculata</i> , segundo modelo de Friedman.	133
Tabela 4.24: Parâmetros cinéticos da decomposição térmica, segundo modelo de Kissinger.	135
Tabela 4.25: Parâmetros cinéticos da decomposição térmica da <i>C. giganteus</i> (PA), segundo modelo de Ozawa.	138
Tabela 4.26: Parâmetros cinéticos da decomposição térmica da <i>E. crassipes</i> , segundo modelo de Ozawa.	138
Tabela 4.27: Parâmetros cinéticos da decomposição térmica da <i>S. auriculata</i> , segundo modelo de Ozawa.	139
Tabela 4.28: Médias dos parâmetros calculados para cada um dos métodos isoconversionais analisados.	140

Tabela 4.29: Perda de massa máxima (%) das biomassas durante processo de pirólise em diferentes taxas de aquecimento.	140
Tabela 4.30: Tecnologias químicas aplicadas à bio ou termoconversão da <i>C. giganteus</i>	143
Tabela 4.31: Tecnologias químicas aplicadas à bio ou termoconversão da <i>E. crassipes</i>	144
Tabela 4.32: Tecnologias químicas aplicadas à bio ou termoconversão da <i>S. auriculata</i>	145

Lista de Siglas e Abreviações

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AGV – Ácidos graxos voláteis

Aneel - Agência Nacional de Energia Elétrica (Brasil)

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

BNDES - Bando Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social

C:N - Relação Carbono Nitrogênio

CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior

Cenbio - Centro Nacional de Referência em Biomassa

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral

CNHS – Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio e Enxofre

COP21 – 21^a Conferência das Partes (Paris)

DEQM - Departamento de Engenharia Química e de Materiais

DQ - Departamento de Química

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

DTA - *Differential Thermal Analysis* (Análise Térmica Diferencial)

DTG - Derivada da Termogravimetria

EDS – *Energy Dispersive Spectrometer Technique* (Espectroscopia de raios-x por Dispersão em Energia)

Embrapa - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EPE - Empresa de Pesquisa Energética (Brasil)

ETE - Estação de Tratamento de Efluentes

Fapesp - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

GPAICS - Guia de Prática de Análise Imediata de Combustíveis Sólidos

IAL - Instituto Adolfo Lutz

IEA - *International Energy Agency*

IRENA - *International Renewable Energy Agency* (Agência Internacional de Energia Renovável)

Labmaq - Laboratório de Máquinas e Equipamentos Agrícolas

LEEA - Laboratório de Espectroanalítica e Eletroanalítica Aplicada

LMTC - Laboratório Multiusuário de Caracterização Tecnológica

LTPC - Laboratório de Tecnologia de Pós-colheita e Processamento de Produtos Agrícolas

MME – Ministério de Minas e Energia (Brasil)

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NBR - Associação Brasileira de Normas Técnicas

OCDE - Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico

ONGs - Organizações Não Governamentais

ONU - Organização das Nações Unidas

P + L - Produção mais Limpa

PDE - Plano Decenal de Expansão de Energia (Brasil)

Proálcool - Programa Nacional do Álcool (Brasil)

RenovaBio - Política Nacional de Biocombustíveis (Brasil)

TAPPI - *Technical Association of the Pulp and Paper Industry*

TER - Departamento de Engenharia Agrícola e do Meio Ambiente

TG - Curva Termogravimétrica

TGA – *Thermal Gravimetric Analysis* (Análise Termogravimétrica)

TGD - Curva Termogravimétrica Dinâmica

TGI - Curva Termogravimétrica Isotérmica

TMA - Análise Termomecânica

UASB - *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente)

UFF - Universidade Federal Fluminense

UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais

Lista de Elementos e Fórmulas químicas

Ar – Argônio

Au - Ouro

C₂H₄ - Etileno

C₃H₆O₃ - Ácido láctico

C₄H₈O₂ - Ácido butanoico ou butírico

$C_6H_{10}O_5$ - Levoglucosan

Ca - Cálcio

CH_3CH_2OH - Etanol

CH_3OH – Metanol

CH_3COOH - Ácido etanoico (ácido acético)

CH_4 - Metano

Cl - Cloro

CO - Monóxido de carbono

CO_2 - Dióxido de carbono

H_2 - Hidrogênio

H_2S - Sulfeto de hidrogênio (gás sulfídrico)

He - Hélio

Fe - Ferro

K - Potássio

Mg - Magnésio

Mn - Manganês

N_2 - Nitrogênio

Na - Sódio

$NaClO_2$ - clorito de sódio

$NaOH$ - hidróxido de sódio

NO - Óxido de nitrogênio

NO_2 - Dióxido de nitrogênio

O_2 - Oxigênio

P - Fósforo

S - Enxofre

Si - Silício

SO_2 - Dióxido de enxofre

Lista de Nomenclaturas

A -	Fator pré-exponencial	$[\text{min}^{-1}]$
b.s -	Base seca	$[\%]$
b.u -	Base úmida	$[\%]$
C -	Teor de carbono	$[\% \text{ b.s}]$
Ca -	Teor de cálcio	$[\% \text{ b.s}]$
CF -	Teor de carbono fixo	$[\% \text{ b.s}]$
Cl -	Teor de cloro	$[\% \text{ b.s}]$
\bar{d}_p -	Diâmetro médio entre peneiras	$[\mu\text{m}]$
d_{pi} -	Diâmetro da peneira i	$[\mu\text{m}]$
d_{pi+1} -	Diâmetro da peneira subsequente	$[\mu\text{m}]$
\bar{d}_s -	Diâmetro médio de Sauter	$[\mu\text{m}]$
E_a -	Energia de ativação	$[\text{kJ.mol}^{-1}]$
H -	Teor de hidrogênio	$[\% \text{ b.s}]$
K -	Teor de potássio	$[\% \text{ b.s}]$
k -	Constante de velocidade da reação	$[\text{s}^{-1}]$
m_a -	Massa amostra inicial	$[\text{g}]$
m_{aHol} -	Massa amostra inicial de holocelulose	$[\text{g}]$
m_b -	Massa da biomassa antes da queima	$[\text{g}]$
m_c -	Massa das cinzas	$[\text{g}]$
m_f -	Massa seca final	$[\text{g}]$
m_F -	Massa filtro	$[\text{g}]$
m_{FCel} -	Massa filtro + celulose	$[\text{g}]$
m_{FHol} -	Massa filtro + holocelulose	$[\text{g}]$
m_{FL} -	Massa filtro + lignina	$[\text{g}]$
Mg -	Teor de magnésio	$[\% \text{ b.s}]$
m_i -	Massa úmida inicial	$[\text{g}]$
m_{mv} -	Massa volatizada	$[\text{g}]$
Mn -	Teor de manganês	$[\% \text{ b.s}]$
m_{re} -	Massa recipiente + extrativo	$[\text{g}]$
m_{rse} -	Massa recipiente + solvente + extrativo	$[\text{g}]$
m_s -	Massa do sólido	$[\text{g}]$
MS -	Teor de matéria seca	$[\% \text{ b.s}]$
MV -	Teor de materiais voláteis	$[\% \text{ b.s}]$
N -	Teor de nitrogênio	$[\% \text{ b.s}]$
n -	Ordem da reação	$[-]$
Na -	Teor de sódio	$[\% \text{ b.s}]$
O -	Teor de oxigênio	$[\% \text{ b.s}]$
P -	Teor de fósforo	$[\% \text{ b.s}]$
PA -	Fração da <i>C. giganteus</i> correspondente à toda parte aérea	$[-]$
PC -	Poder calorífico	$[\text{MJ.kg}^{-1}]$
PCI -	Poder Calorífico Inferior	$[\text{MJ.kg}^{-1}]$

PCS -	Poder Calorífico Superior	[MJ.kg ⁻¹]
PCU -	Poder Calorífico Útil	[MJ.kg ⁻¹]
PE -	Produção energética	[MJ.mes ⁻¹]
PH -	Fração da <i>C. giganteus</i> correspondente à folhas e pecíolos	[-]
PT -	Fração da <i>C. giganteus</i> correspondente ao caule	[-]
R -	Constante universal dos gases	[J.mol ⁻¹ K ⁻¹]
S -	Teor de enxofre	[% b.s]
Si -	Teor de silício	[% b.s]
T -	Temperatura absoluta	[K]
t -	tempo	[s]
T _p -	Temperatura de pico	[k]
TCb -	Teor de combustibilidade	[% b.s]
TCel -	Teor de celulose	[% b.s]
TCz -	Teor de cinzas	[% b.s]
TE -	Teor de extrativos	[% b.s]
tep -	Tonelada equivalente de petróleo	[-]
THem -	Teor de hemicelulose	[% b.s]
THol -	Teor de holocelulose	[% b.s]
TLig -	Teor de lignina	[% b.u]
TU -	Teor de umidade	[% b.u]
TU _i -	Teor de umidade inicial	[% b.u]
V _s -	Volume ocupado pelo sólido	[cm ³]
x _r -	Fração mássica	[%]

Letras gregas

α -	grau de conversão do mecanismo de reação	[-]
β -	Taxa de aquecimento	[K.min ⁻¹]
ε -	Porosidade	[%]
ρ -	Massa específica real	[g.cm ⁻³]
ρ_{ap}	Massa específica aparente	[g.cm ⁻³]

“A menos que modifiquemos nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo.”

Albert Einstein

“O vida futura! Nós te criaremos!”

Carlos Drummond de Andrade, *Mundo grande*.

1

Introdução

No cenário atual, o uso do petróleo e seus derivados – recursos não renováveis e altamente poluentes – ainda exercem uma forte pressão sobre a matriz energética mundial. Numa perspectiva de longo prazo, esta dependência é vista como incompatível com as exigências do crescimento econômico global, cujas necessidades crescentes por energia, requerem soluções tecnológicas mais duradouras – desta forma mais sustentáveis - capazes de garantir as crescentes demandas das gerações atuais e futuras.

Neste sentido, o uso de biomassas provenientes de resíduos orgânicos, urbanos e agrícolas, bem como algas e plantas aquáticas, surgem como valiosas fontes de matéria-prima, capazes de contribuir no atendimento das demandas futuras de energia; desde que impulsionadas pelas necessárias pesquisas que possam viabilizá-las como alternativas energéticas economicamente viáveis e ecologicamente mais sustentáveis.

Pirólise, combustão direta e biodigestão são os processos termoquímicos mais usuais para a transformação da biomassa em recursos energéticos. A escolha de um processo que torne a conversão energética mais eficiente depende das características da biomassa, tais como: propriedades físicas, composição imediata, propriedades químicas e bromatológicas, composição elementar, comportamento térmico, bem como da análise cinética das várias reações de degradação. Tais características são particulares de cada espécie vegetal, podendo variar em função da fisiologia vegetal, dos fatores ambientais, das condições tróficas (disponibilidade de nutrientes), bem como do tratamento dispensado a esta durante seu ciclo de vida (semeadura, cultivo, colheita, armazenamento).

Macrófitas aquáticas, plantas fitorremediadoras, facilmente encontradas na natureza, de fácil cultivo, cuja alta taxa de crescimento e proliferação exigem um controle populacional constante, o qual envolve ações de podas de remediação, gerando um grande volume de biomassa; tornam-se atrativas do ponto de vista de seu reaproveitamento como fonte de biomassa para a produção de energia.

A Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Ponte dos Leites (Araruama, RJ), com capacidade de tratamento de 200 L/s, exemplo de planta que utiliza as macrófitas como plantas remediadoras, gera, mensalmente, aproximadamente 45 toneladas de biomassas proveniente de podas de controle (base úmida – b.u). Nas lagoas de sedimentação, com as podas da *Salvinia auriculata* e *Eichhornia crassipes*, retira-se, semanalmente, cerca de 50% do material biológico proliferante. Nas *wetlands*¹, a remoção do excesso de biomassa das macrófitas emergentes - *Cyperus giganteus*, *Cyperus alternifolius* e *Cyperus prolifer* – é feita a cada 15 dias.

O aproveitamento desses resíduos em processos de termoconversão pode contribuir para a sua valorização econômica, na medida em que podem convertê-los de resíduos a insumos; um cenário muito mais interessante que o de seu descarte em aterros sanitários, com subsequentes impactos ambientais implicados nessa etapa.

1.1. Justificativa e relevância do trabalho

O presente trabalho aborda dois temas de relevância atual: a busca por fontes alternativas de energia, com a investigação do potencial de uso de biomassas vegetais como fonte de energia renovável; e o reuso de resíduos gerados em decorrência da ação antrópica, visando o reaproveitamento dos resíduos de podas de macrófitas aquáticas de *wetlands* de plantas de tratamento de efluentes.

O grande desafio do século XXI, conforme reconhecido pelo Protocolo de Kyoto (1997) é garantir um futuro de energia mais sustentável e equitativa, onde toda a população mundial possa ter acesso aos serviços básicos de energia, minimizando os impactos ao meio ambiente. A academia pode tomar para si a responsabilidade de buscar estas novas fontes de energia renováveis, bem como para o desenvolvimento e otimização de tecnologias para viabilizá-las (FAPESP, 2010).

¹ Sistemas naturais de tratamento de esgoto compostos por plantas aquáticas e substratos (areia, brita, entre outros). Também conhecidos como jardins filtrantes ou filtros de areia plantados.

A geração de energia com base em biomassa a partir de resíduos biológicos, especialmente os vegetais, é bastante promissora, tanto em termos de minimizar os conflitos potenciais entre produção de alimentos e produção de energia, quanto em termos de reduzir os passivos ambientais oriundos do descarte desse material (em especial quando a biomassa é tida como resíduo de outro processo industrial).

Nesse contexto, macrófitas aquáticas tornam-se interessantes sob a ótica de sua valorização como fonte de biomassa para a produção de energia. Por um lado, esses vegetais podem acarretar prejuízos ambientais devido sua alta capacidade de proliferação de certa forma indesejada em diversos ecossistemas aquáticos (eutrofização, degradação da qualidade da água, perda da biodiversidade), limitando o uso dos corpos hídricos, prejudicando geração de energia elétrica, comprometendo atividades de lazer, dificultando a navegação e a captação de água, causando entupimentos de tubulações e canais de irrigação. Por outro lado, a capacidade de colonizar e adaptar-se a novos ambientes, ampla distribuição, elevadas taxas de crescimento, somadas à alta habilidade de estocar nutrientes, tornam essa espécie vegetal economicamente atrativa como matéria-prima para geração de produtos e bens de consumo (WINTON & CLAYTON, 1996; THOMAZ, 2002).

Nas últimas décadas, pesquisadores vêm desenvolvendo trabalhos com macrófitas, analisando diferentes perspectivas de sua aplicação. Mishima *et al.* (2007), Oliveira (2010), Santos (2013), Tavares & Santos (2013), Munjeri *et al.* (2016), Rezania *et al.* (2016), Manozzo (2016); estudaram o uso de macrófitas, especificamente as flutuantes das variedades *Eichhornia crassipes* e *Pistia stratiotes* na produção de fontes de energia (briquetes, etanol, bio-óleo e biogás).

Porém, estudos envolvendo a análise cinética da pirólise desses vegetais são escassos. Como exemplo pode-se citar o estudo envolvendo a análise cinética da pirólise das macrófitas *E. crassipes* e *P. stratiotes*, desenvolvido por Manozzo (2016). Estudos envolvendo a espécie *Cyperus giganteus* não foram encontrados na literatura.

Outra vertente interessante para estudos é o aproveitamento dos resíduos de podas de *wetlands*. Macrófitas aquáticas vêm sendo utilizadas com bastante sucesso no tratamento de efluentes urbanos e agroindustriais (HENRY-SILVA, 2001). Contudo, uma vez que tais espécies tendem a proliferar-se rapidamente, este tipo de tratamento exige manutenção periódica do cultivo, com a retirada controlada das

plantas excedentes a fim de otimizar a remoção de nutrientes do efluente em tratamento. Além disso, devem ser retiradas do efluente em tratamento antes do período de senescência ou envelhecimento, pois, em seu processo de decomposição, liberam novamente para o meio, os nutrientes e contaminantes absorvidos (ESTEVES, 1998). Ações que envolvam o aproveitamento desse excedente vegetal são ainda bastante reduzidas

Portanto um estudo de caracterização de biomassas das macrófitas aquáticas *Cyperus giganteus*, *Eichhornia crassipes* e *Salvinia auriculata*, provenientes de resíduos de podas de *wetlands*, pode configurar-se como uma ferramenta valiosa na investigação da potencialidade de uso de tais insumos em processos de termoconversão.

1.2. Objetivo

1.2.1. Objetivo geral

O presente trabalho teve por objetivo a avaliação do potencial energético das biomassas provenientes de resíduos de podas das macrófitas aquáticas *Cyperus giganteus*, *Eichhornia crassipes* e *Salvinia auriculata* das *wetlands* de tratamento semi-terciário e terciário de esgoto sanitário da ETE Ponte Leites, localizada no município de Araruama, estado do Rio de Janeiro.

1.2.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos referentes às etapas executadas ao longo do desenvolvimento deste estudo foram:

- ✓ Coleta e identificação dos fatores de produção e produtividade associados à produção da biomassa no regime praticado na ETE;
- ✓ Determinação das propriedades físicas e morfológicas das biomassas analisadas (densidade, massa seca, granulometria, diâmetro médio);
- ✓ Determinação da composição química bromatológica (celulose, hemicelulose, lignina, extrativos);

- ✓ Determinação da composição química elementar (carbono, nitrogênio, hidrogênio, oxigênio, enxofre, cloro);
- ✓ Determinação da composição imediata (teor de umidade inicial, material volátil, carbono fixo, cinzas);
- ✓ Determinação das propriedades térmicas (poder calorífico superior, inferior e útil), bem como a análise de degradação térmica em atmosfera inerte (N₂);
- ✓ Energia de ativação da reação de degradação e o Fator pré-exponencial, através de análises termogravimétricas, aplicando métodos cinéticos não isotérmicos (FRIEDMAN, 1964) e isotérmicos (KISSINGER, 1956; OZAWA, 1965).
- ✓ Avaliação das possíveis rotas de valorização energética das biomassas analisadas, com indicação das mais interessantes para cada biomassa.

2 Revisão bibliográfica

2.1. O atual modelo da matriz energética mundial

A matriz energética mundial referente ao ano base de 2017, explicitando as fontes de oferta interna de energia primária está apresentada na figura 2.1.

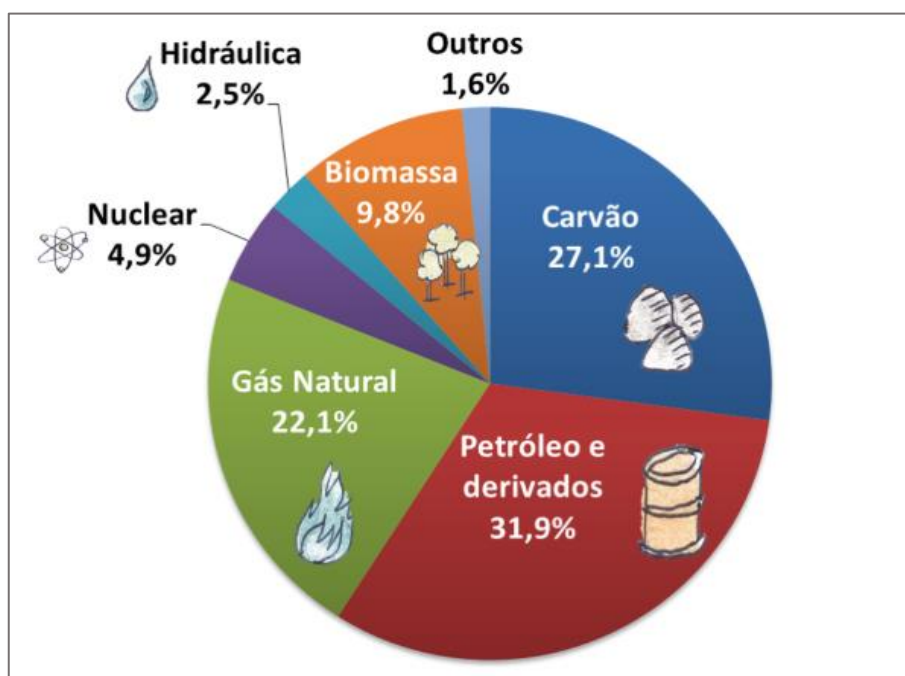


Figura 2.1: Matriz energética mundial em 2017. Fonte: IEA (2018).

No atual modelo da matriz energética mundial os combustíveis fósseis, petróleo, carvão mineral e gás natural, ainda figuram como as principais fontes de oferta interna de energia primária, respondendo por cerca de 80% da demanda energética no ano de 2017 (aproximadamente 12,15 bilhões de tep²), segundo a

² Tonelada equivalente de petróleo.

Agência Internacional de Energia – IEA (2018). No mesmo ano, a oferta de energia renováveis foi de apenas 12,3%, dos quais 9,8% provenientes de biomassa.

O avanço tecnológico conquistado nas últimas décadas, faz da energia um bem de consumo essencial para a sociedade moderna. A demanda por energia tende a crescer à medida que as inovações tecnológicas acompanham o aumento populacional (BORGES, 2014). De fato espera-se que tal demanda triplique nos próximos 32 anos, com a população mundial estimada em 9 bilhões de pessoas (ONU, 2017). Nesse viés, o modelo energético precisa ser repensado a fim de garantir a oferta de energia futura de maneira sustentável, buscando o investimento em novas fontes energéticas alternativas.

Para cumprir os acordos de redução de emissões de poluentes relacionadas à geração e uso de energia, firmados durante a 21ª Conferência das Partes - COP21 (Acordo de Paris), faz-se necessário que a velocidade de adoção das energias renováveis, em escala global, aumente em pelo menos seis vezes, de acordo com a Agência Internacional de Energia Sustentável (IRENA).

Segundo a última edição do relatório emitido pela IRENA “Transformação Energética Global: Um Roteiro para 2050” (IRENA, 2018), energia renovável e eficiência energética formam a base da solução mundial para o enfrentamento do aquecimento global. Para o ano de 2050, a análise da IRENA desenha um cenário no qual as energias renováveis respondam por dois terços do consumo final total de energia e 85% da geração de energia mundial. Tal cenário representaria uma redução de 90% ou mais de emissões de dióxido de carbono (CO₂), necessárias para manter o aumento da temperatura global em 2 °C, evitando, assim, impactos mais severos da mudança climática.

2.2.

O modelo brasileiro de energia

No Brasil, ao contrário do que ocorre com o resto do mundo, as fontes de energia renováveis – hidráulica e biomassa - tem uma participação mais significativa na matriz energética. A Figura 2.2 apresenta a oferta interna de energia por fonte em 2017 (EPE, 2018).

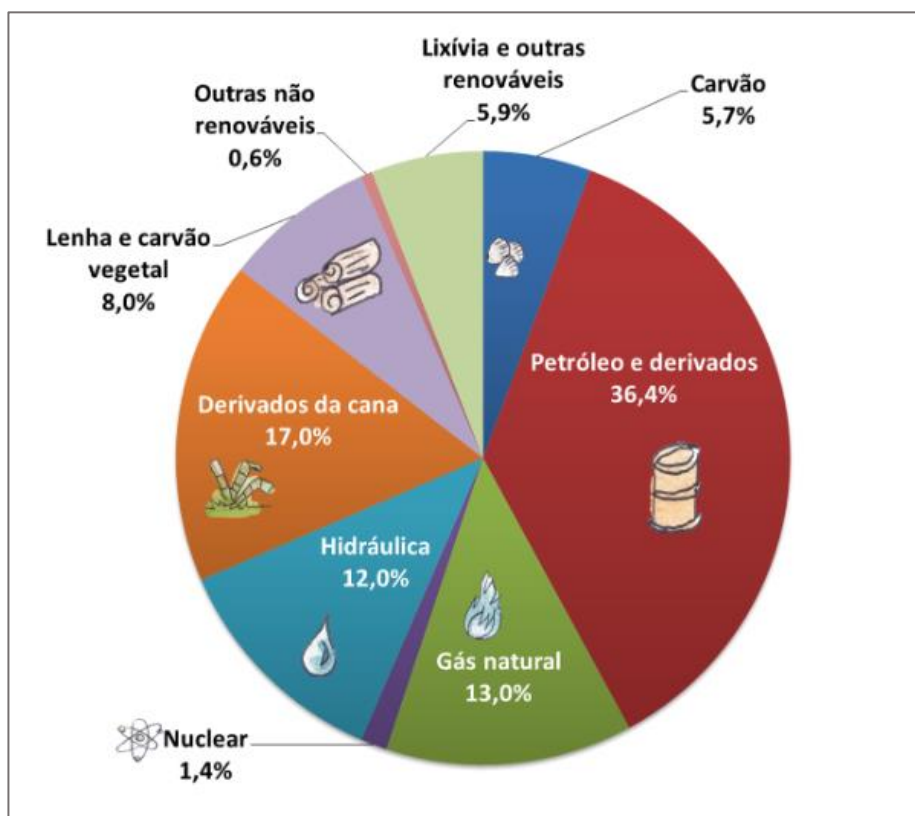


Figura 2.2: Matriz energética brasileira no ano de 2017. Fonte: EPE (2018).

Observa-se que as energias renováveis foram responsáveis por cerca de 43% de toda a oferta de energia primária no país naquele ano, tendo os biocombustíveis – derivados da cana e carvão vegetal - respondido por 25% desse montante (EPE, 2018). De acordo com o Ministério de Minas e Energia – MME (2018), a oferta total de bioenergia no ano de 2017 foi de cerca de 86,6 Mtep³, sendo 49,8 Mtep oriundos de produtos da cana-de-açúcar (bagaço e etanol), 23,4 Mtep da lenha e 13,4 Mtep de outras biomassas como resíduos de madeira e agroindústria, biodiesel e lixívia⁴.

O Brasil possui um grande potencial para tornar-se um dos países com maior aproveitamento de fontes renováveis de energia, devido as suas características favoráveis à exploração desse tipo de energia - grandes áreas agricultáveis, vasto patrimônio hídrico, intensa radiação solar, entre outros (ASSUNÇÃO *et al*, 2010; NASCIMENTO, 2012).

³ Megatonelada equivalente de petróleo.

⁴ Também conhecida como Liquor Negro, resíduo do processo de produção de celulose.

De acordo com o Plano Decenal de Expansão de Energia 2026 - PDE (EPE, 2017), a participação das fontes renováveis na matriz energética brasileira deverá atingir 48% ao final do horizonte decenal (2026). O Plano também prevê a participação das fontes renováveis na geração de energia elétrica atingirá 87% até 2026. Para cumprir as metas de crescimento da participação do setor renovável na matriz energética, investimentos da ordem de R\$ 1,4 trilhões são esperados no decênio 2017-2026, com uma expansão esperada de 11,8 GW para a fonte eólica e 7 GW para fonte solar-fotovoltaica.

No que diz respeito à biomassa, o PDE aponta um importante crescimento da demanda por biocombustíveis no consumo final de energia, com crescimento esperado de 6,8% a.a. para o biodiesel, 3,9% a.a. para o etanol e 3,7% a.a. para a cana-de-açúcar. Por outro lado, espera-se uma redução de -0,7% a.a do consumo da lenha em seu uso final, que deverá ser substituída por outras fontes com melhor eficiência energética (EPE, 2017).

2.3. Energias renováveis

Energia renovável é a designação dada para qualquer fonte capaz de renovar-se ao longo do tempo, como é o caso das fontes: hidráulica, que consiste no aproveitamento da energia cinética contida no fluxo de massas de água; eólica, aproveitamento da energia cinética contida nas massas de ar; de ondas e marés, aproveitamento da energia cinética resultante da movimentação das ondas e pela variação das marés; geotérmica, energia proveniente do calor do planeta, mais precisamente, de seu interior; e biomassa, matéria orgânica utilizada na produção de energia. O desenvolvimento desse tipo de energia vem sendo cada vez mais encorajado ao longo das últimas décadas, sobretudo visando minimizar a exploração de recursos não renováveis e altamente poluentes, como petróleo e seus derivados (MARTINI, 2009).

O avanço da oferta interna de energia renovável, nos últimos 43 anos, no Brasil e nos países que fazem parte da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), está apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Avanço da oferta interna de energia renovável, no Brasil e OCDE.

Fonte de Energia Renovável	Brasil (%)		OCDE (%)	
	1973	2017	1973	2017
Biomassa Sólida*	44,30	23,90	2,40	4,20
Biomassa líquida**	0,50	6,10	0,00	1,02
Hidrologia	6,10	11,90	2,10	2,30
Eólica	0,00	1,24	0,00	1,12
Solar	0,00	0,02	0,00	0,64
Geotérmica	0,00	0,00	0,16	0,64
Total (%)	50,90	43,16	4,66	9,92

Fonte: MME (2018). * Lenha, carvão vegetal, derivados da cana. ** Biocombustíveis (etanol, biodiesel).

No Brasil, houve um incremento bastante significativo nas participações da energia hidráulica e da biomassa líquida. Em contrapartida, a participação da biomassa sólida foi reduzida à metade, devido, principalmente, à substituição da lenha por combustíveis fósseis nas últimas décadas. Tal movimento não se verifica no bloco da OCDE, onde a oferta de biomassa sólida aumentou em quase 100% de 1973 para 2017, com a expansão do uso de carvão vegetal nas indústrias de celulose e papel (MME, 2018).

O esforço pela substituição de fontes de combustíveis fósseis por renováveis é uma tendência mundial e espera-se que, nos próximos 20 anos, um incremento de 22% da participação dessas fontes na matriz mundial (MME, 2018). Dentre os recursos renováveis, a biomassa mostra-se uma alternativa bastante atrativa, contribuindo na geração não só de uma energia mais econômica, como também de produção de insumos químicos.

2.4. Biomassa e energia

O termo biomassa pode ser definido como sendo qualquer matéria orgânica, derivada de plantas e animais, que possa ser transformada em energia térmica, elétrica ou mecânica (TILLMAN, 1991; ANEEL, 2008). A biomassa pode ser obtida, de forma direta ou indireta, através da reação de fotossíntese, em que as plantas transformam a energia solar em energia química, convertendo-a em

carboidratos, fontes orgânicas que atuam como elementos estruturais e de sustentação nas paredes celulares vegetais, suscetíveis de serem utilizadas para produção de energia (SAXENA *et al.*, 2009; NASCIMENTO, 2012).

Para Goldemberg & Coelho (2004), as biomassas devem ser classificadas, segundo o uso energético, em tradicionais e modernas. O grupo das biomassas tradicionais integra todo material vegetal não-processado, oriundo do desmatamento sem controle e, também, aquelas cujo processo de conversão são extremamente ineficientes e geram impactos negativos significantes. As ditas modernas são todas as biomassas produzidas de maneira sustentável, que utilizam tecnologias mais avançadas e eficientes de conversão de energia, com mínimo de impactos negativos provocados durante o processamento e maior geração de empregos.

A Figura 2.3 a seguir apresenta a classificação das biomassas segundo sua fonte de origem.

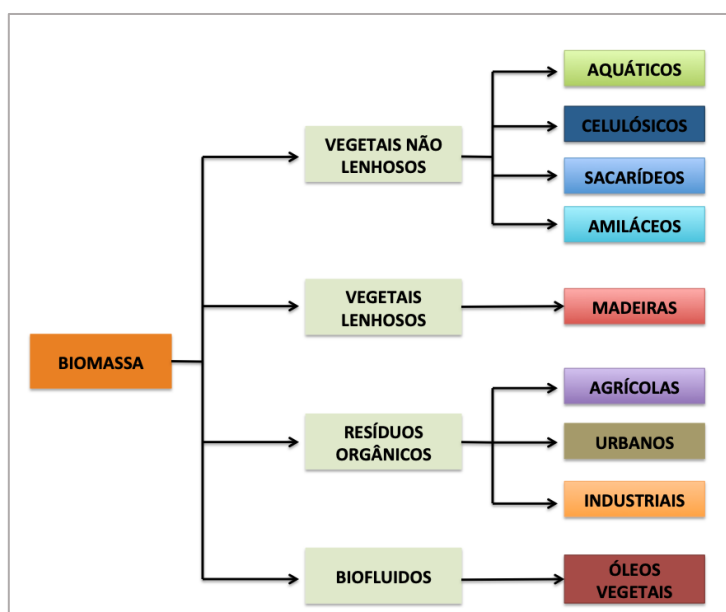


Figura 2.3: Fontes de biomassa. Fonte: MME (2018).

As biomassas vegetais são classificadas em vegetais não lenhosos e lenhosos, de acordo com a principal substância de armazenamento de energia. Os resíduos orgânicos correspondem aos diversos subprodutos das atividades agrícolas, urbanas e industriais, que podem ser aproveitados como fonte de energia.

Os resíduos agrícolas são os diversos materiais que resultam da produção agrícola e pecuária. Segundo Nogueira & Lora (2003) os resíduos agrícolas, constituídos essencialmente de palha (caule e folhas), apresentam um poder calorífico de cerca de $15,7 \text{ MJ.kg}^{-1}$, sendo energia armazenada quatro vezes superior a encontrada em cereais e sementes oleaginosas. Os resíduos pecuários correspondem aos dejetos animais provenientes de diferentes tipos de rebanhos (bovinos, suínos, caprinos, equinos, ovinos, aves), aproveitados para produção de biogás.

Os resíduos urbanos são todos os resíduos sólidos, semi-sólido ou semilíquido gerados nos ambientes urbanos, constituído por material orgânico (restos de alimentos, folhas e galhos de árvores) ou inorgânico (embalagens plásticas, entulhos de construção civil).

Os resíduos industriais compreendem os resíduos gerados em diferentes setores industriais (sucroalcooleiros, papel e celulose, fábrica de doces, entre outros), que possuem valor energético. Os biofluidos, por sua vez, compreendem os óleos vegetais como soja e mamona.

Além de ser renovável, portanto ambientalmente aceitável e potencialmente sustentável, a biomassa é uma matéria-prima disponível em qualquer parte do mundo, em escalas e qualidades diversas. Seu uso como fonte de energia ainda traz como vantagem a possibilidade da valorização energética de resíduos sólidos urbanos, agrícolas e florestais, reduzindo e até mesmo eliminando seu descarte no ambiente (SAXENA *et al.*, 2009).

Cortez *et al.* (2008) acreditam que a biomassa, entre todas as energias renováveis, é a única que possui a flexibilidade para suprir a demanda tanto do setor de energia elétrica quanto do de transporte e máquinas. Em contrapartida, sua natureza hidrofílica, bem como o elevado teor de umidade, podem tornar o processo de produção de energia mais complicado e oneroso. Além disso, por se tratarem de materiais orgânicos, toda fonte de biomassa possui particularidades distintas, cujo potencial energético pode variar entre si (ANEEL, 2008; STELT *et al.*, 2011).

No Brasil, historicamente, a biomassa tem um papel de destaque na Matriz Energética Brasileira, especialmente quando comparado à sua correlata mundial (Tabela 2.2). Outrossim, nos últimos anos, com a assinatura de acordos internacionais para redução da emissão de gases do efeito estufa e o forte investimento em pesquisas e em novas tecnologias voltadas, sobretudo para a

produção de etanol e outros biocombustíveis; o país tem aumentado a participação da biomassa moderna em sua oferta de energia interna e reduzido a participação da biomassa tradicional (OLIVEIRA, 2011; MME, 2018).

Dentre os programas brasileiros de pesquisa e investimento em biocombustíveis renováveis é interessante destacar o Programa Nacional do Álcool (Proálcool) e a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio).

O Proálcool foi instituído através do Decreto nº 76.593, após a crise petrolífera de 1973, com o objetivo de estimular a produção de bioetanol, visando a busca por alternativas para reduzir a dependência do petróleo importado, afim de atender as necessidades do mercado interno e externo e da política de combustíveis automotivos (BRASIL, 1975). O programa promoveu o investimento em pesquisas que envolviam desde o desenvolvimento de novas variedades de cana-de-açúcar à busca por novas tecnologias de produção. Além disso, estimulou a expansão na produção de veículos automotores movidos à álcool, bem como de veículos de combustível duplo, equipados com motores que funcionam com qualquer fração de mistura gasolina e etanol (BNDES, 2008).

O RenovaBio, programa lançado pelo Ministério de Minas e Energia, em 2016, e ratificado pela Lei nº 13.576 (BRASIL, 2017), visa promover a expansão dos biocombustíveis na matriz energética brasileira, com ênfase na regularidade da produção e abastecimento. Também propõe assegurar a presciência para o mercado de combustíveis brasileiro, impelindo ganhos de eficiência energética e de redução de emissões de gases causadores do efeito estufa na produção, comercialização e uso de biocombustíveis. Os objetivos associados ao programa estão alinhados aos compromissos internacionalmente assumidos pelo Brasil, em 2015, no Acordo de Paris, durante a COP21 (MME, 2018)

2.4.1. Biomassas vegetais

As biomassas vegetais podem ser oriundas de vegetais lenhosos e não lenhosos, cada qual com suas características peculiares a serem consideradas no processo de termoconversão, visando a máxima conversão energética possível.

As biomassas lenhosas podem ser oriundas de florestas nativas ou cultivadas, porém, por uma questão de preservação das unidades florestais remanescentes, a

exploração de madeiras nativas de forma indiscriminada é proibida em grande parte dos países do mundo (COUTO & MÜLLER, 2008; CENBIO, 2011).

As biomassas não lenhosas são tipicamente oriundas de vegetais de cultivo anual, cuja classificação se dá de acordo com sua principal substância ou tecido de armazenamento de energia solar, podendo ser: amiláceos, celulósicos, sacarídeos, oleaginosos e aquáticos. Nesses, os produtos de reserva de energia mais importantes são os protídeos (proteínas e demais moléculas hidrogenadas), glucídeos (amido e sacarose) e lipídeos (substâncias graxas vegetais) (COUTO & MÜLLER, 2008).

Entender a maneira como a energia solar é armazenada na planta, na forma de ligações químicas, é fundamental para a escolha do processo tecnológico de transformação da biomassa em energia, garantindo a máxima termoconversão (NOGUEIRA & LORA, 2003).

2.4.2. Macrófitas aquáticas

Macrófitas são vegetais tipicamente aquáticos, que vivem tanto em águas doces quanto em águas salobras. São plantas herbáceas, podendo ser, na maioria dos casos, considerada uma cultura perene (em contraposição às culturas de ciclos anuais); não sazonais, de crescimento acelerado e altas taxas de propagação. Fazem parte desse grupo vegetal todas as plantas aquáticas vasculares florescentes, a maioria das algas marinhas e os musgos (COOK *et al.*, 1974; POMPEO & MOSCHINI-CARLOS, 2003).

Ocorrem praticamente em todo globo, sendo a maior diversidade registrada na região neotropical⁵, com cerca de 61% das espécies endêmicas. Trata-se de vegetais que migraram do ambiente terrestre para o aquático e, em decorrência, apresentam características típicas de vegetais terrestres, como: estômato⁶ e cutícula⁷

⁵ Região biogeográfica que abrange a parte sul da América do Norte (parte sul do México, Península da Baja Califórnia e Sul da Flórida), toda a América Central e América do Sul.

⁶ Poros (aberturas microscópicas) na epiderme das folhas e caules jovens.

⁷ Película impermeável secretada pelas células epidérmicas, cuja função é evitar a perda excessiva de água, além de proteger a planta contra infecções e traumas mecânicos.

não funcionais, grande amplitude ecológica e de adaptação (THOMAZ, 2002; PEDRALLI, 2003).

A Figura 2.4 apresenta um esquema de distribuição de algumas espécies de macrófitas em ambiente aquático.

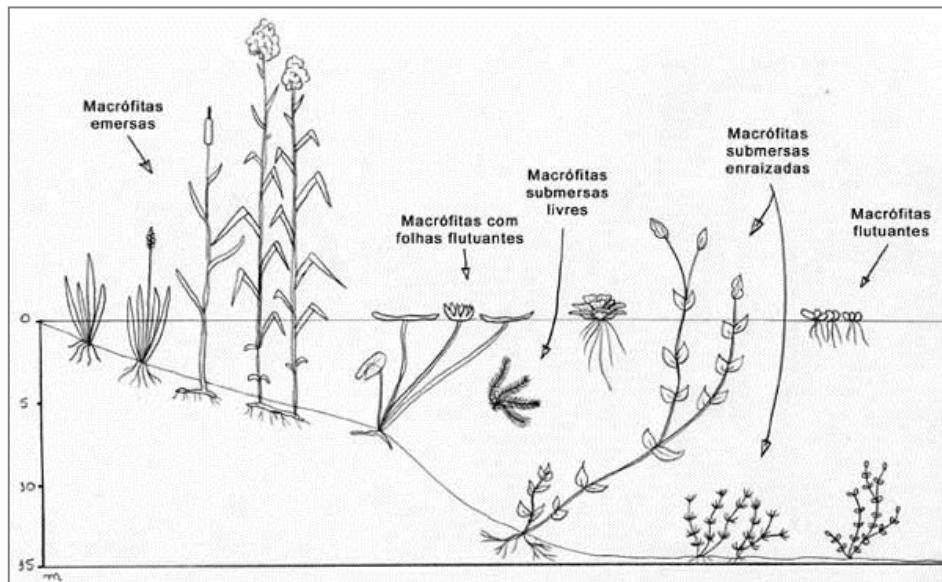


Figura 2.4: Esquema de distribuição de algumas espécies de macrófitas em ambiente aquático.

Fonte: Petruzzella (2013).

As macrófitas podem ser classificadas em flutuantes, emergentes, submersas livres, submersas enraizadas, submersas com folhas flutuantes, segundo seu biótipo (VALENTIM, 2003). As plantas estudadas neste trabalho pertencem ao grupo das macrófitas flutuantes e emersas.

A Figura 2.5 apresenta exemplos de algumas variedades de macrófitas flutuantes.



Figura 2.5: Exemplos de variedades de macrófitas flutuantes: a) *Hydrocleys nymphoides*; b) *Salvinia natans*; c) *Pistia stratiotes*; d) *Lemna minor*. Fontes: Florbeta (2013).

As macrófitas flutuantes são plantas que não fixam suas raízes e se desenvolvem preferencialmente à sol pleno, sobrenadando livremente no espelho d'água. Fazem parte desse grupo as plantas da família *Alismataceae* (*Hydrocleys nymphoides*), *Salvinaceae* (*Salvinia natans*, *Salvinia auriculata*), *Araceae* (*Pistia stratiotes*, *Lemna minor*), *Pontederiaceae* (*Eichhornia crassipes*, *Eichhornia azurea*), entre outras (CENBIO, 2011; MAGALHÃES, 2012).

A Figura 2.6 apresenta exemplos de algumas variedades de macrófitas emersas ou palustres.

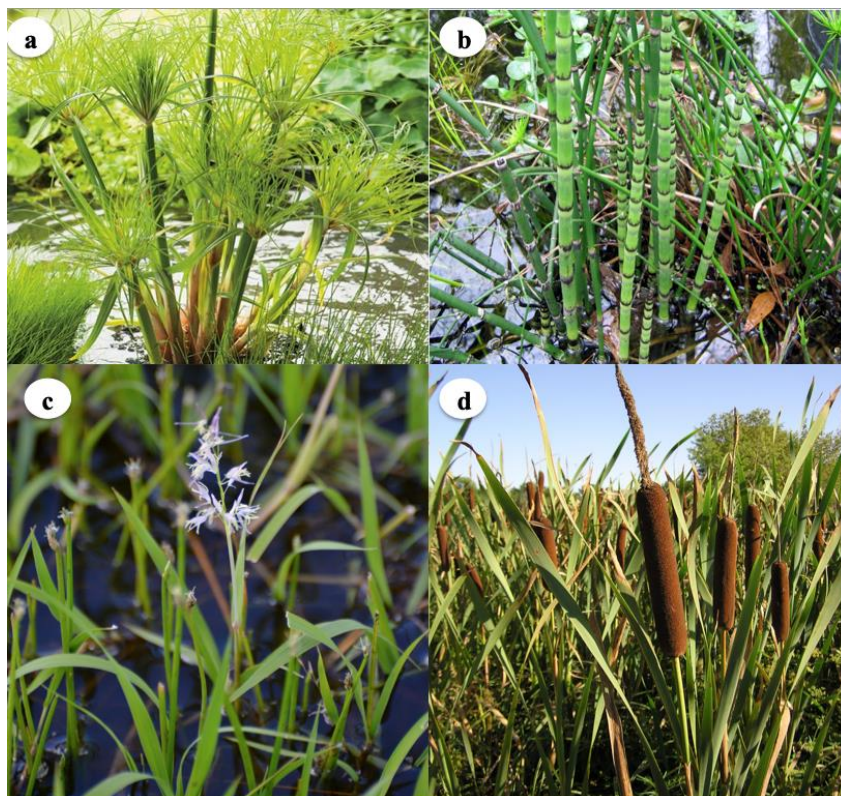


Figura 2.6: Exemplos de variedades de macrófitas emersas ou palustres: a) *Cyperus Papyrus*; b) *Equisetum hyemale*; c) *Luziola Peruviana*; d) *Typha domingensis*. Fonte: Bioplantae (2012).

O grupo das macrófitas emersas ou palustres caracteriza-se por manter folhas, frutos e flores aparecendo acima da superfície aquática e enraizamento abaixo, presos no sedimento ou leito dos rios. São exemplos dessa espécie as plantas da família *Cyperaceae* (*Cyperus giganteus*, *Cyperus papyrus*) *Equisetaceae* (*Equisetum hyemale*), *Poaceae* (*Luziola Peruviana*), *Typhaceae* (*Typha domingensis*), entre outras espécies (BRANDÃO *et al.*, 1989; WETZEL, 2011).

Peças intrinsecamente importantes nos ecossistemas aquáticos, as macrófitas constituem-se especialmente em ambientes lânticos⁸, exercendo o papel fundamental na liberação de detritos orgânicos e ciclagem de nutrientes do corpo hídrico, frequentemente servindo de substrato para macroinvertebrados aquáticos e comunidades perifíticas⁹ (WARD, 1992).

⁸ Corpos d'água parada ou com pouco movimento.

⁹ Perifiton. Comunidade de microrganismos (algas, bactérias, fungos) presentes nos ecossistemas aquáticos.

Além disso, são capazes de remover os sólidos suspensos no meio hídrico, produzindo matéria orgânica a partir da assimilação do carbono inorgânico da atmosfera durante o processo de fotossíntese. Também exercem importantes papéis no tratamento de efluentes, tais como auxiliar na filtração e adsorção de constituintes orgânicos dos efluentes, transferir oxigênio para a água por meio de raízes e rizomas¹⁰, proporcionar isolamento térmico (ALLAN, 1995; BRIX, 1997; BINI *et al.*, 2001).

Por outro lado, a presença de macrófitas no corpo hídrico precisa ser controlada, pois seu crescimento indiscriminado pode gerar desequilíbrio da biota e problemas de contaminação. O excesso desses vegetais pode acarretar eutrofização e degradação da qualidade da água, devido ao desenvolvimento descontrolado de fitoplâncton, com alterações de turbidez, composição, cor. Também podem ocorrer liberação de gases e odores, bem como de substâncias tóxicas, comprometendo o abastecimento de água, irrigação, geração de energia, recreação, turismo e paisagismo. Outro problema relatado é a redução da oferta de oxigênio na água, devido ao aumento de decomposição de matéria orgânica, podendo até mesmo, em casos mais graves de superpopulação, provocar fenômenos de anoxia¹¹, principal causador da mortandade de peixes (AZEVEDO NETTO, 1988; LEITÃO JR *et al.*, 2007).

Os problemas causados pela superpopulação de macrófitas no Brasil ocorrem principalmente em ambientes aquáticos eutrofizados, onde as elevadas concentrações de nitrogênio (N₂) e fósforo (P) presente propiciam as condições ideais para a proliferação descontrolada dessas espécies. De maneira geral, os reservatórios, especialmente em usinas hidrelétricas, têm sido os ecossistemas mais afetados com a superpopulação de macrófitas, com as variedades *Eichhornia*, *Salvinia*, *Pistia*, *Egeria*, *Polygonum* (PÔMPEO, 2017).

Entre os períodos de julho a setembro de 2004, o intenso crescimento da *Salvinia auriculata* no braço Rio Grande (Complexo Billings, São Bernardo do Campo, SP) acarretou na cobertura de 150.000 m² do espelho d'água. O volume de

¹⁰ Caules subterrâneos que acumulam substâncias nutritivas.

¹¹ Ausência de oxigênio.

biomassas retiradas do reservatório entre os anos de 2004 e 2005, foi de 1.250 m³ a 2500 m³ (ANDRADE, 2009).

Em 2005, o reservatório Guarapiranga (São Paulo, SP), cujas águas captadas abastecem cerca de quatro milhões de paulistanos, apresentou intenso crescimento da *Polygonum ferrugineum*. O volume de vegetação retirada foi de aproximadamente 2.250 m³ e os custos com as operações de retirada e disposição final da biomassa coletada, na ocasião, foi próximo a R\$93.000,00, segundo Andrade (2009). No mesmo reservatório, no ano de 2007, foram registrados problemas com a proliferação de *Pistia Stratiotes* e *Salvinia* sp. De acordo com Barbosa & Gentil (2009), há registros que sugerem que o reservatório de Guarapiranga apresenta problemas com superpopulação de plantas aquáticas desde 1959.

No reservatório Paiva Castro (Mairiporã, SP), que compõe o Sistema Cantareira, foram removidos 50 m³ da macrófita flutuante *Salvinia* sp, nos períodos de julho e agosto de 2008. No reservatório Taiaçupeba, entre os meses de fevereiro a abril de 2009, foram removidos entre 1.250 m³ a 3.250 m³ de biomassas, provenientes das variedades *Typha*, *Brachiara*, *Salvinia*, *Eichhornia* e *Pistia*, com custo estimado de R\$ 95.000,00 (valores não atualizados) (ANDRADE, 2009).

O reservatório de Salto Grande (Americana, SP), entre os anos de 2004 a 2008, registrou que a remoção mecânica de macrófitas aquáticas (*Salvinia*, *Eichhornia*, *Pistia* e *Polygonum*) atingiu um volume estimado de 131.000 m³, com custos de mais de R\$3.000.000,00 (valores não atualizados) aplicados em planos de gestão de manejo e controle das plantas aquáticas (TANAKA, 2009).

Na bacia hidrográfica do Rio Paraíba do Sul, o controle de macrófitas aquáticas vem sendo realizado de forma sistêmica. No reservatório de Santana, por exemplo, entre 2012 e 2014, foram removidos cerca de 51.000 m³/ano de macrófitas aquáticas das grades das tomadas de água e das barreiras flutuantes das usinas (LIGHT, 2014).

Tal excesso de produção de biomassa vegetal tem despertado o interesse dos pesquisadores em suas propriedades fisiológicas, a fim de, não apenas elaborar planos de gestão e controle vegetativo, bem como para explorar seu potencial econômico de seu uso em atividades antrópicas (THOMÉ, 2008; CENBIO, 2011; MANOZZO, 2016).

2.4.2.1.

Cyperus giganteus

Vulgarmente conhecida como Papiro-brasileiro ou Papirão (Figura 2.7), a *Cyperus giganteus* é uma macrófita aquática palustre, rizomatosa, perene e herbácea, pertencente à família *Cyperaceae*. Nativa dos ecossistemas de águas rasas e semiparadas do sudeste do Brasil, possui um desenvolvimento robusto, de porte ereto, medindo de 1,5 m a 2,50 m de altura, em condições favoráveis de cultivo (LORENZI & SOUZA, 2008).



Figura 2.7: *Cyperus giganteus*. Fonte: Florbeta (2013).

Apresenta hastes longas e eretas, robustas, encimadas por folhas lineares extremamente finas e pendentes, de aspecto delicado, bem como inflorescências discretas e amareladas, dispostas entre as folhas. Suas hastes apresentam formato triangular, com caule do tipo rizoma, crescendo e se propagando em touceiras, preservando-se a estrutura completa da planta, com rizoma, raízes e hastes ou escapos. Rizomas e escapos juntos formam o sistema caulinar da *Cyperus giganteus* (ESTELITA & RODRIGUES, 2007).

Como todas as plantas aquáticas, são plantas dotadas de aerênquimas¹², que além de permitir o fluxo de oxigênio da parte aérea em direção aos órgãos submersos, são responsáveis pela verticalidade dessas espécies (KAUL, 1972).

2.4.2.2.

Eichhornia crassipes

A *Eichhornia crassipes*, vulgarmente conhecida como Aguapé, Aguapé-de-flor-roxa ou Jacinto-de-água, é uma planta herbácea, perene, pertencente ao grupo das macrófitas flutuantes (Figura 2.8). Originalmente nativa da Amazônia, no continente sul americano, é atualmente, catalogada como espécie invasora em todos os outros continentes, especialmente em zonas tropicais e temperadas. No Brasil ocorre principalmente nos estados do Amazonas, Pernambuco, Maranhão, Bahia, Distrito Federal, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, São Paulo, Santa Catarina e Paraná (CAMARGO *et al.*, 2003; POMPEO, 2017).



Figura 2.8: *Eichhornia crassipes*. Fonte: Oxford (2019).

¹² Tecidos parenquimatosos com grandes e numerosos espaços intercelulares, aeríferos, frequentemente presentes no córtex das raízes e caules de plantas aquáticas, as quais proporcionam maior oxigenação e melhores condições de flutuação.

Vegetal de hábito rasteiro, com caules vegetativos muito curtos, a *E. crassipes* apresenta folhas verdes lustrosas e carnosas, pecíolos dotados de tecido esponjoso e bulboso na base, raízes abundantes e plumosas. Mantem-se flutuando livremente com suas raízes abaixo da superfície da água e o corpo, sustentado ereto, eleva-se de 10 cm a até 100 cm acima do espelho d'água. Exibe inflorescências do tipo espiga, apresentando de 8 a 15 flores vistosas, de coloração esverdeada no tubo e lilases azuladas nos lobos. Seu fruto é capaz de abrigar milhares de sementes, mantidas viáveis por mais de 28 anos (CAMARGO *et al.*, 2003).

Bastante útil em recuperação de corpos hídricos eutrofizados, costuma também ser cultivada em *wetlands* de tratamento de efluentes residuários e industriais, devido a sua grande capacidade de absorção de nutrientes, bem como remoção de metais pesados e outros contaminantes da água (GENTELINI *et al.*, 2008). Contudo, devem ser retiradas do efluente em tratamento antes do período de senescência ou envelhecimento, pois, em seu processo de decomposição, liberam novamente para o meio, os nutrientes e contaminantes absorvidos (ESTEVES, 1998).

Pertencente à família *Pontederidaceae*, esse vegetal pode reproduzir tanto de forma sexuada - através do lançamento de sementes que são capazes de permanecer nos corpos hídricos por até 15 anos - quanto de forma assexuada - por estolões. Tal característica confere à *Eichhornia* um enorme poder de reprodução, uma vez que pode multiplicar-se rapidamente, sendo capaz de aumentar, diariamente, sua área de ocupação em cerca de 15%, valores de produtividade de até 1000 kg.dia⁻¹.ha⁻¹ (WESTLAKE, 1963). Considerada uma planta daninha, exige controle populacional constante, afim de evitar-se casos de superpopulação, o que, por sua vez, acarretaria efeitos danosos aos corpos hídricos onde essa espécie se faz presente. Por outro lado, sua alta capacidade de proliferação traz como ponto positivo o grande volume de biomassa gerado (HENRY-SILVA *et al.*, 2006).

2.4.2.3.

Salvinia auriculata

Da família *Salviniaceae*, vulgarmente conhecida como Salvinia, Orelha-de-onça ou Orelha-de-rato, a *Salvinia auriculata* é uma macrófita flutuante, herbácea, que consiste basicamente em um sistema de brotos, cujo módulo morfológico básico é um ramo (Figura 2.9). Cada ramo incide em um único talo sustentando três

folhas, de onde podem originar novos ramos. Duas das três folhas são verdes e permanecem flutuantes sobre o espelho d'água, apresentando pelos na parte adaxial, que funcionam como uma camada impermeabilizante, impedindo que a água penetre. A terceira folha fica submersa desempenhando o papel de raiz, uma vez que as raízes verdadeiras estão ausentes nessa espécie (FORNO & HARLEY, 1979).



Figura 2.9: *Salvinia auriculata*. Fonte: Oxford (2019).

A *S. auriculata* propaga-se por divisão da planta ou através do esporo. A reprodução por divisão da planta acontece quando as folhas submersas desenvolvem nós que se fragmentam do talo principal. Cada fragmento carrega de 1 a 5 brotos dormentes, que se dispersam, formando novas plantas. Em ambientes favoráveis, as plantas podem dobrar sua biomassa em 2 ou 3 dias (THOMÉ, 2008).

2.4.3.

Usos da biomassa de macrófitas aquáticas em processos de termoconversão.

Como as macrófitas aquáticas são plantas com grande potencial de desenvolvimento e proliferação, especialmente em ambientes favoráveis com oferta abundante de nutrientes, estudos (BRANDÃO *et al.*, 1989; BINI *et al.*, 2001; BULLER *et al.*, 2010) foram realizados com o intuito de catalogar as espécies presentes no corpo hídrico e apresentar planos de gestão de controle dessas

espécies, visando inibir o crescimento descontrolado das mesmas. Tais estudos envolveram estratégias de podas controladas e reaproveitamento das mesmas como fonte de matéria-prima para suplementação animal, substrato e, geração de energia.

Quanto a potencialidade em processos de termoconversão, estudos foram conduzidos com o intuito de investigar o emprego da biomassa de macrófitas em processos de geração de energia. Mishima (2007), Mukhopadhyay & Chatterjee (2010), Borah *et al.* (2016) e Bronzato (2016), comprovaram a eficiência da *Eichhornia crassipes* e *Pistia stratiotes* na obtenção de etanol (obtido por meio de processos de hidrólises e fermentação alcoólica), concluindo em seus estudos que o rendimento do biocombustível por unidades dessas biomassas (0,14 - 0,27 g.g⁻¹) foi comparável à relatada em estudos empregando outros tipos de biomassas.

Na produção de biogás, Singhal & Rai (2003), O'Sullivan *et al.* (2010) e Gao *et al.* (2013), buscaram a obtenção do gás metano através da decomposição da biomassa da *E. crassipes* via biodigestão anaróbia, averiguando que a maior produção de biogás ocorreu na planta que possuía a maior relação carbono: nitrogênio (C:N).

Munjeri *et al.* (2016) avaliaram a produção de briquetes¹³ de combustíveis sólidos empregando a *E. crassipes* como matéria-prima, incorporando 10% de ligante de melaço à massa orgânica, afim de melhorar a compacidade e resistência do material. Após a briquetagem, os autores realizaram testes experimentais de poder calorífico nas amostras briquetadas, através de bomba calorimétrica, obtendo um Poder Calorífico Superior (PCS) de 14,55 MJ.kg⁻¹. Tal valor foi comparado favoravelmente aos valores de referência encontrado na maior parte das madeiras utilizadas como biocombustíveis sólidos para fins de aquecimento pela indústria e agroindústria no Zimbábue (14,40 a 17,40 MJ.kg⁻¹). Segundo os mesmos autores, as análises de composição imediata (umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo) indicaram teores semelhantes aos reportados em outras plantas lenhosas e herbáceas utilizadas na fabricação de briquetes, comprovando que a aguapé pode ser processada em briquetes de combustível sólido energeticamente eficientes.

¹³ Biocombustível sólido, obtido a partir da compactação de biomassas, substitutivo da lenha e carvão vegetal. Dimensão padrão: diâmetro de 50 mm e comprimento de 100 mm.

Pesquisando a produção de briquetes a partir de resíduos de biomassa, Rezania *et al.* (2016) buscaram misturar aguapé e fibra de palma na formação do biocombustível sólido, concluindo que a proporção de mistura 25:75 (25% de aguapé e 75% de fibra de palma) foi a que apresentou os melhores resultados: PCS ($17,17 \text{ MJ.kg}^{-1}$), baixa emissão de dióxido de carbono (CO_2) e outros gases tóxicos como óxido de nitrogênio (NO), dióxido de nitrogênio (NO_2) e dióxido de enxofre (SO_2); a composição imediata mais favorável à combustão (baixo teores de umidade - 9,3% e cinzas - 3,73%).

Manozzo (2016) realizou, em sua dissertação de mestrado, um estudo da cinética da pirólise das macrófitas *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes*, atestando o potencial energético dessas macrófitas e concluindo, através das análises dos resultados experimentais de caracterização física, química e térmica, que podem servir de matéria-prima para geração de biocombustíveis.

Embora o interesse pelo estudo envolvendo as características e potencial uso das macrófitas tenha crescido nas últimas décadas, ainda há muito a ser desenvolvido, sobretudo considerando que o país se encontra na região de maior diversidade registrada, o que reforça a importância e ineditismo do presente trabalho.

2.5.

Estrutura da biomassa: propriedades e caracterização

A estrutura e composição das diferentes células que compõem as biomassas vegetais variam segundo a espécie vegetal ou, ainda, de acordo com a parte da planta analisada. No entanto, qualquer organismo lignocelulósico é composto por paredes celulares formadas de microfibrilas de celulose, rodeadas por uma matriz de hemicelulose e lignina, considerados os principais constituintes da biomassa vegetal. Também estão presentes hidrocarbonetos (terpenos), lipídeos, bem como hidratos de carbono, proteínas, vários tipos de compostos fenólicos, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e outros elementos químicos (enxofre, cloro, cálcio, silício, potássio, ferro, sódio, entre outros) presentes em menores proporções, mas que são essenciais na composição de toda massa orgânica (GUEDES *et al.*, 2010; BORGES, 2014). Segundo Khan *et al.* (2009), a concentração de cada componente varia de acordo com cada espécie vegetal, o estágio de desenvolvimento, bem como as condições ambientais, favoráveis ou não, ao crescimento vegetativo.

As propriedades da biomassa influenciam diretamente na escolha do processo termoconversão e são determinadas utilizando-se uma série de ensaios específicos, que visam caracterizar o insumo com análises físicas, químicas e bromatológicas, elementar, imediata e térmicas. Tais análises são fundamentais para a avaliação da qualidade dos possíveis produtos energéticos a serem obtidos; das aplicações potenciais, assim como dos impactos ambientais implicados ao uso da biomassa como fonte energética (NASCIMENTO, 2012).

As características que se esperam da biomassa enquanto boa fonte de geração energia são: facilidade de secagem, alto poder calorífico, elevado teor de voláteis, alta taxa de combustão e baixa taxa de ignição. Outros fatores como granulometria, densidade e umidade podem limitar a eficiência da combustão e/ou apresentar desafios particulares de manejo (QUAAK *et al.*, 1999; KHAN *et al.*, 2009).

2.5.1. Composição química bromatológica

Assim como qualquer outra característica, a composição bromatológica da biomassa vegetal varia de acordo com a espécie. De acordo com Ferreira (2013), a maioria das plantas lignocelulósicas são constituídas por aproximadamente 25% de lignina e 75% de carboidratos.

Essencialmente, as plantas são formadas por celulose, hemicelulose, lignina e extrativos (Figura 2.10). Mas a composição polimérica da parede celular vegetal é constituída por uma mistura complexa de materiais orgânicos (gorduras, carboidratos e proteínas) e minerais (ferro, fósforo, cálcio, sódio, potássio, entre outros) (BERGMAN *et al.*, 2005; BENTO, 2007).

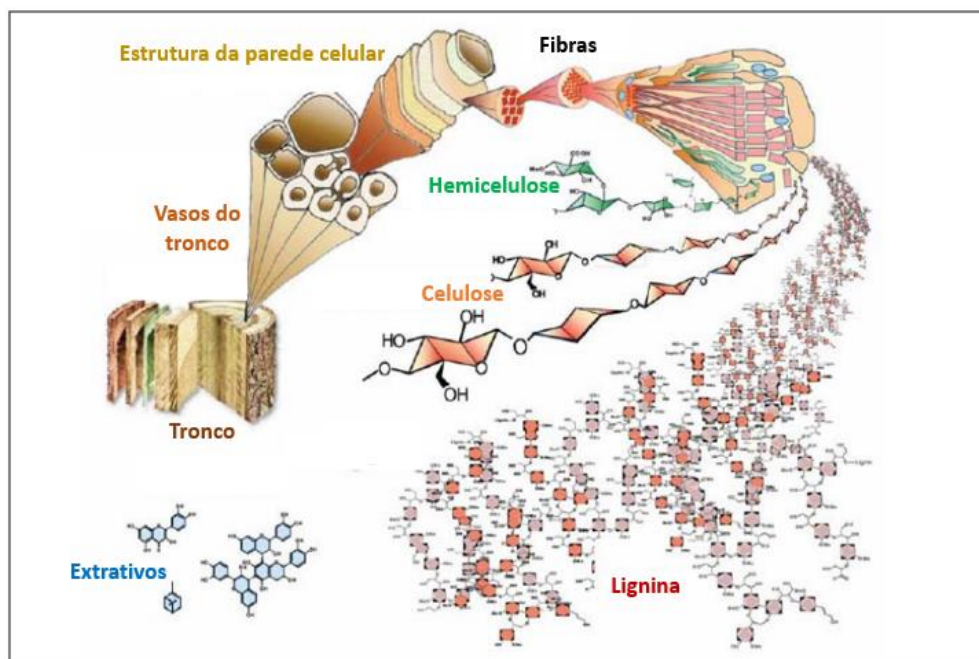


Figura 2.10: A composição da madeira, ilustrando a estrutura da biomassa lignocelulósica. Fonte: Adaptado de Wild (2011).

Principal componente estrutural da parede celular, a celulose é um polímero de cadeia longa, de características fibrosa, constituído de um único monômero (glicose). Cada unidade repetitiva da celulose é composta por seis grupos de hidroxila formados por ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. Tais ligações fazem com que a celulose apresente forte tendência em formar cristais que a torna insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (KHAN *et al.*, 2009; ZANATTA, 2012). A Figura 2.11 representa a estrutura polimérica da celulose.

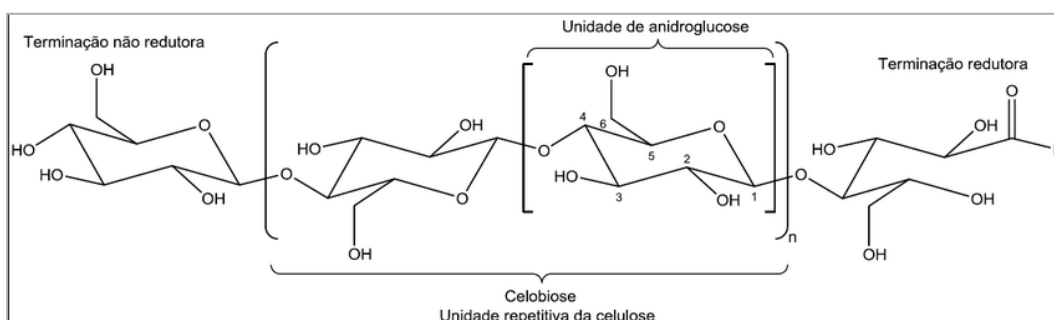


Figura 2.11: Estrutura molecular da celulose. Fonte: Adaptado de Novo (2016).

A estrutura da celulose é constituída por unidades de celobiose¹⁴ e anidroglicose, associadas entre si por ligações do tipo $\beta(1 \rightarrow 4)$ glicosídicas carbono-carbono. As ligações de hidrogênio intramoleculares que se formam entre as estruturas de glicose são responsáveis pela formação de fibrilas, que, por sua vez, associam-se formando as fibras de celulose. As fibrilas apresentam regiões amorfas e cristalinas. As cristalinas são uma regiões com elevado grau de cristalinidade e maior resistência à tração, alongamento e solvatação quando comparadas as regiões amorfas, onde as fibrilas apresentam menor grau de ordenação e flexibilidade (NOVO, 2016)

O termo hemi tem origem na palavra grega *hemí*, que exprime a ideia de meio, metade. Assim, a hemicelulose pode ser entendida como sendo uma “meia” celulose, constituída por polissacarídeos de cadeias ramificadas e curtas, de composição variável (MILLER & BELLAN, 1997; HAMELINCK *et al.*, 2005; CARVALHO *et al.*, 2009). A Figura 2.12 apresenta a estrutura molecular dos principais componentes da hemicelulose.

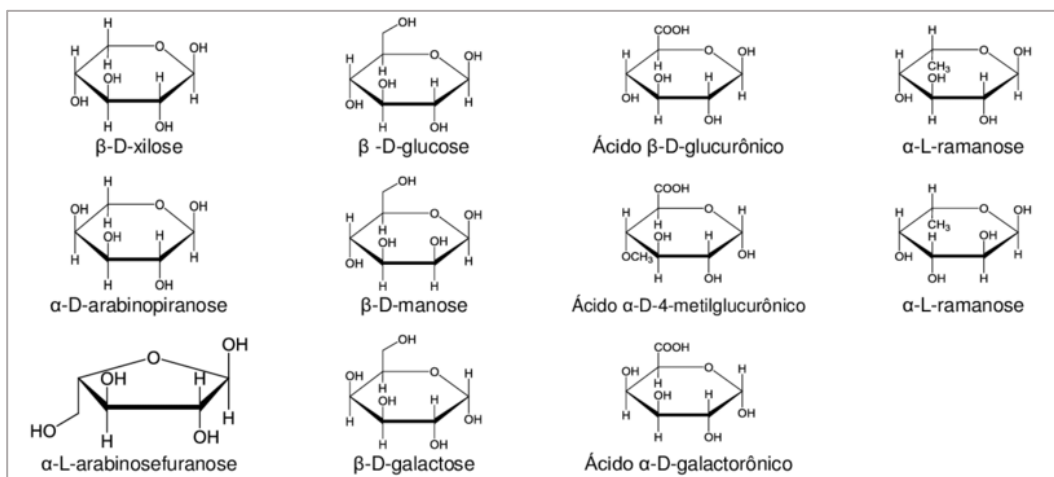


Figura 2.12: Estrutura molecular dos principais componentes da hemicelulose. Fonte: Adaptado de Novo (2016).

As cadeias poliméricas ramificadas das hemiceluloses são constituídas por componentes como: xilose, glucose, ramanose, galactose, manose, arabinose,

¹⁴ Dissacarídeo glicosil-glicose, composto por duas moléculas de glicose.

grupos acetila e ácidos hexurônicos, entre outros. Tais componentes podem ser lineares ou ramificados, apresentando ligações do tipo 1,3; 1,4 e 1,6 (NOVO, 2016).

A lignina é formada por moléculas não sacarídeas, cuja função é atuar como uma espécie de adesivo, mantendo as fibras de celulose e/ou hemicelulose unidas. Do latim *lignum*, a palavra lignina significa madeira. É considerada o segundo polímero mais importante do tecido celular, responsável por conferir resistência, rigidez, e impermeabilidade aos vegetais. Além disso, possui um papel importante no transporte de água, nutrientes e metabólicos, bem como o de proteger os tecidos vegetais contra o ataque de microrganismos. Em alguns vegetais primitivos, como algas, líquens e fungos, a lignina não se faz presente (FENGEL & WEGNER, 1984; HAMELINCK *et al.*, 2005).

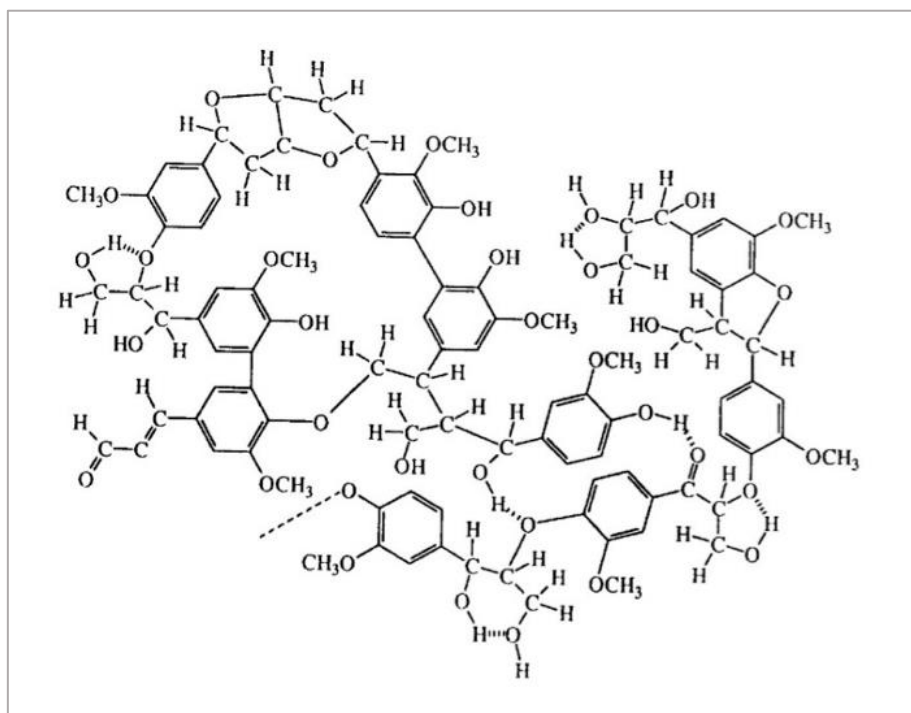


Figura 2.13: Estrutura molecular geral da lignina de madeira. Fonte: Adaptado de Manozzo (2016).

Classificadas segundo sua susceptibilidade relativa à hidrólise, a lignina divide-se em *core* e *não core*, com base em sua susceptibilidade relativa à hidrólise (LAPIERRE, 1993). As ligninas *não core* são constituídas por compostos fenólicos de baixo peso molecular, facilmente liberados da parede celular pelo processo de hidrólise. Já as ligninas *core* constituem-se por polímeros fenilpropanóides altamente condensados e resistentes à degradação. Quando extraídas fornecem compostos fenólicos de certo valor comercial como essência de baunilha,

siringaldeído, p-hidroxibenzaldeído. Também serve de matéria-prima para produção de resinas fenólicas e poliuretanas (SALIBA *et al.*, 2001; BORGES, 2014).

Os extrativos, por sua vez, são componentes orgânicos (proteínas, gorduras, compostos fenólicos, terpenos, ceras, hidrocarbonetos) e inorgânicos (sódio, sais de potássio) que compõem o tecido vegetal. Solúveis em solventes neutros e com baixo peso molecular, influenciam diretamente na eficiência do processo de aproveitamento do poder calorífico da biomassa (DEMIRBAS, 2009; WILD, 2011).

A Tabela 2.2 apresenta a variação média da composição bromatológica média, determinada em base seca (% b.s), de biomassas vegetais típicas.

Tabela 2.2: Variação média (% b.s) da composição química bromatológica entre as biomassas vegetais

Componente	Média (% b.s)
Celulose	40 - 60 ^{II}
Hemicelulose	20 - 40 ^I
Lignina	10 - 25 ^I
Extrativos	3 - 10 ^{II}

Fontes: ^IHamelinck *et al.* (2005), ^{II}Demirbas (2009).

Em plantas aquáticas, os teores de componentes como celulose, hemicelulose e, principalmente, lignina, são afetados por fatores ambientais como umidade, fotoperíodo, temperatura e luminosidade. Em condições ambientais ótimas – elevada taxa de precipitação associada ao aumento da temperatura, umidade e intensidade luminosa – ocorre um rápido aumento da atividade metabólica nessas espécies, fazendo com que os produtos da fotossíntese sejam convertidos, principalmente, em tecidos estruturais (VAN SOEST, 1975).

2.5.2. Composição química elementar

A composição química elementar de um organismo vegetal diz respeito aos teores (% mássicas) de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e

outros elementos químicos como enxofre (S) e cloro (Cl), com base em peso, e sem umidade (base seca).

A variação média da composição química elementar entre as biomassas vegetais é apresentada na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Variação média (% b.s) da composição química elementar entre as biomassas vegetais

Componente	Composição mássica média (% b.s)
Carbono	42 - 71 ^{II}
Hidrogênio	3 - 11 ^{II}
Oxigênio	16 - 49 ^{II}
Nitrogênio	0,10 - 12 ^I
Enxofre	0,01 - 2,3 ^{II}
Cloro	0,01 - 0,9 ^I

Fontes: ^IKhan *et al.* (2009), ^{II}Vassilev *et al.* (2010).

Assim como acontece nos combustíveis fósseis, o carbono é o principal constituinte da biomassa vegetal, seguido do oxigênio e do hidrogênio. Embora em menor quantidade que o carbono, o teor de oxigênio presente na massa vegetal é maior que o encontrado nos combustíveis fósseis convencionais, incluindo o carvão mineral, o que configura uma vantagem, pois o processo de combustão da biomassa requer menor quantidade de ar, e, portanto, de energia gasta no aporte do oxigênio estequiométrico necessário à combustão (VASSILEV *et al.*, 2010; VASSILEV *et al.*, 2012; FERREIRA, 2013).

Comparada com madeira e demais biomassas lenhosas, as plantas aquáticas costumam exibir maiores teores de C, H, N e menores concentrações de oxigênio. Também podem exibir teores mais elevados de enxofre e cloro quando comparadas com outras plantas. Variação dos teores desses elementos também podem ser encontrados em partes distintas das plantas: folhas, pecíolos e frutos exibem maiores teores de S e Cl que caules e troncos (VASSILEV *et al.*, 2010; VASSILEV *et al.*, 2012).

Em processos termoquímicos, a composição elementar permite determinar o poder calorífico, bem como as necessidades do agente comburente. Nas biomassas vegetais, porém, outros elementos como umidade e teor de cinzas também influenciam a capacidade de geração de energia (VASSILEV *et al.*, 2001).

2.5.3. Composição imediata

A composição imediata de uma amostra orgânica refere-se aos teores de umidade, material orgânico (combustibilidade), materiais voláteis, cinzas e carbono fixo.

A taxa ou teor de umidade (TU), determinado em termos de base úmida (% b.u), é a medida da quantidade de água livre ou solução aquosa - carregada de substâncias aniônicas, catiônicas e neutras – existente na massa vegetal. A quantidade de umidade presente na biomassa influencia diretamente sobre o processo de conversão energética, bem como o volume de gases produzidos por unidade de conversão. O poder calorífico também sofre forte influência desse parâmetro: quanto maior o teor de umidade presente na biomassa, menor será o poder calorífico do combustível resultante (LOO & KOPPEJAN, 2008; BRITO, 2015).

O teor de cinzas (TCz), determinado a temperaturas entre 550 °C a 600 °C, representa o resíduo sólido inorgânico resultante da queima completa da biomassa vegetal, constituído essencialmente por silício, alumínio, ferro, cálcio, magnésio, titânio, sódio, enxofre, fósforo e potássio. Tal como o TU, o TCz presente no vegetal, bem como sua composição química, interfere nos processos de conversão energética da biomassa, especialmente à elevadas temperaturas, uma vez que há formações significativas de incrustações que aumentam os custos de manutenção do processo e, conseqüentemente, os custos globais da geração do biocombustível (QUAAK *et al.*, 1999; VASSILEV *et al.*, 2010; NASCIMENTO, 2012).

Quando a biomassa passa por um processo de carbonização e/ou queima, em que o material é aquecido a temperaturas iguais ou superiores à 900 °C em atmosfera inerte, essa se decompõe em gases voláteis, monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrogênio (H₂), hidrocarbonetos leves e alcatrões¹⁵. A fração de substâncias presente nos gases que se desprendem da biomassa por volatilização constituem o teor de materiais voláteis (MV) ou teor de voláteis. Por apresentarem altas taxas de MV, as biomassas vegetais caracterizam-se como sendo

¹⁵ Processo associado à gaseificação, diferente da queima direta, pela relação estequiométrica pobre.

geradoras de combustível de fácil ignição e oxidação. Todavia, a fácil oxidação faz com que o processo termoquímico seja dominado pela oxidação dos voláteis na fase gasosa o que, apesar de acelerar o processo, torna-o mais difícil de ser controlado, podendo afetar, de maneira significativa, os processos termoquímicos que envolvem as etapas de combustão (OGADA & WERTHER, 1996; VASSILEV *et al.*, 2012).

McKendry (2002) caracteriza o teor de carbono fixo (CF), determinado em base seca (% b.s), como sendo a fração mássica que se mantém na amostra após a liberação da matéria volátil pelo processo de desvolatilização, excluindo-se os teores de cinza e umidade. A proporção de teor de voláteis/carbono fixo costuma ser superior a 3,50 nas biomassas vegetais.

O teor de combustibilidade (TCb), por sua vez, representa a fração mássica (% b.s) do material orgânico incinerado durante a queima completa da biomassa e, portanto, indica o potencial de geração de calor de cada material (OGADA & WERTHER, 1996).

A Tabela 2.4, apresenta a variação média da composição imediata entre as biomassas vegetais.

Tabela 2.4: Variação média (%) da composição imediata entre as biomassas vegetais.

Componente	Composição mássica média (%)
Umidade (% b.u)	3 - 80 ^I
Cinzas (% b.s)	0,1 - 46 ^{III}
Materiais Voláteis (% b.s)	48 - 86 ^{II}
Carbono Fixo (% b.s)	1 - 38 ^I

Fontes: ^IVassilev *et al.* (2010), ^{II}Loo & Koppejan (2008), ^{III}Jenkins *et al.* (1998).

As biomassas aquáticas costumam apresentar maiores porcentagens de umidade e cinza, bem como teores mais reduzidos de material volátil e carbono fixo, quando comparadas à outras biomassas vegetais como madeiras e bagaço de cana-de-açúcar (QUAAK *et al.*, 1999; VASSILEV *et al.*, 2010).

2.5.4. Propriedades térmicas

2.5.4.1. Poder Calorífico Superior (PCS), Inferior (PCI) e Útil (PCU)

A energia substancial liberada sob a forma de calor (entalpia de combustão) durante o processo de conversão energética de uma unidade de massa em combustível é denominada por Poder Calorífico (PC), expresso em termos de energia por unidade de massa [MJ.kg^{-1}]. Nas biomassas vegetais, costuma variar entre 15-21 MJ.kg^{-1} , sendo distinto para cada espécie (SAIÃO, 2009).

O poder calorífico de uma biomassa vegetal e, portanto, seu conteúdo energético, varia conforme o teor de umidade desta, sendo tanto menor quanto maior for o TU presente, e vice-versa. A composição elementar também influencia no poder calorífico, que tende a aumentar com o acréscimo de conteúdo de carbono e hidrogênio e reduzir com o aumento do oxigênio, devido ao elevado grau de oxidação presente no processo de combustão (JENKINS *et al.*, 1998; SAIÃO, 2009).

O PC é usualmente apresentando como poder calorífico inferior (PCI), Superior (PCS) ou Útil (PCU) e, na biomassa, é determinado segundo a composição química da espécie vegetal.

O PCS não contabiliza a entalpia da vaporização da água formada na combustão, sendo, portanto, a soma da energia gasta na vaporização da água que se forma na reação de oxidação com a energia liberada na forma de calor. Pode ser obtido de forma experimental, mediante a utilização de uma bomba calorimétrica adiabática, ou através de equações matemáticas empíricas, por correlação com a composição imediata da biomassa (MENDELEEV, 1949; TILLMAN, 1978; BRITO, 1993; FRIEDL *et al.*, 2005; PARIKH *et al.*, 2005).

O PCI, por sua vez, representa o valor adotado para a quantidade de energia disponível sob a forma de calor, cuja água formada durante a combustão não é condensada. Como não considera o calor latente de condensação do vapor d'água presente nos produtos de combustão, o valor do PCI costuma ser cerca de 10% a 20% menor que o PCS (QUAAK *et al.*, 1999; DEMIRBAS, 2009).

Como a maioria dos sistemas de termoconversão da biomassa, geralmente, não consegue secar o material abaixo de 10% de umidade, o poder calorífico que

melhor representa o real poder de combustão do insumo vegetal é o PCU, que é calculado empiricamente, levando-se em consideração o teor de umidade presente (VALE *et al.*, 2000).

2.5.4.2.

Conversão energética da biomassa

A Figura 2.14 apresenta alguns dos processos de conversão energética da biomassa – termoquímicos e biológicos - com seus respectivos mecanismos de conversão.

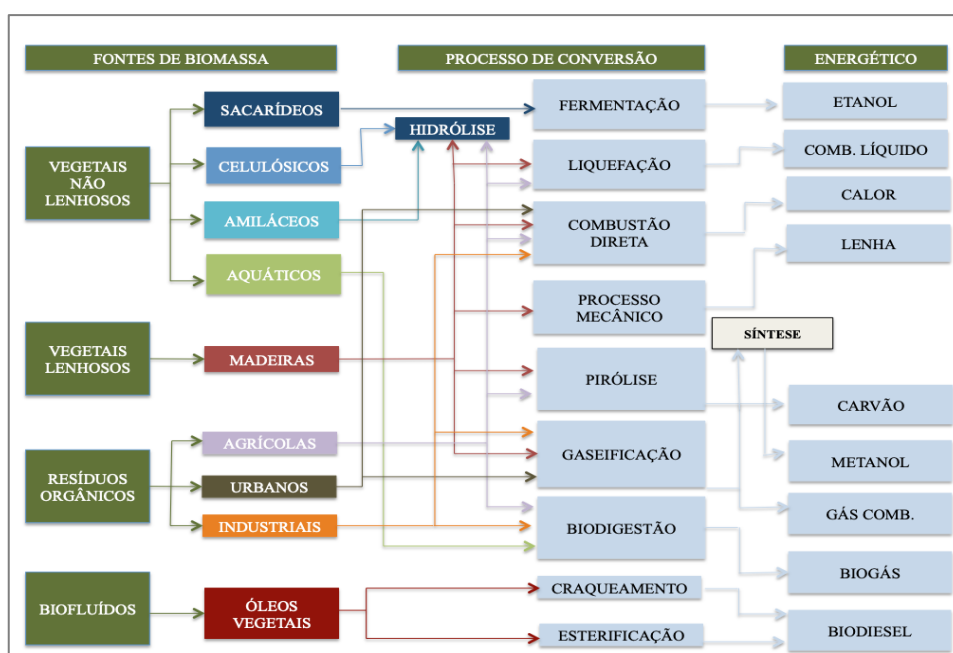


Figura 2.14: Diagrama esquemático dos principais processos de conversão energética da biomassa.

Fonte: Adaptado de MME (2017).

Os processos termoquímicos se caracterizam principalmente pelas altas temperaturas exigidas, sendo as principais rotas de conversão a pirólise, a combustão direta e a gaseificação. Os processos biológicos, cujas rotas de conversão são a hidrólise, biodigestão e fermentação, ocorrem, essencialmente, à temperatura ambiente e umidade elevada (NOGUEIRA & LORA, 2003).

Segundo McKendry (2002), a escolha do processo de conversão mais adequado depende de vários fatores, tais como o volume da biomassa a ser convertida, os produtos energéticos desejados (características do consumo final de

energia), normas ambientais a serem cumpridas, custos econômicos associados, entre outros fatores.

2.5.4.2.1. Pirólise

O processo de pirólise consiste, basicamente, na decomposição térmica da matéria orgânica, em atmosfera inerte e alta temperatura final (500 °C a 1000 °C), em que as células resistentes passam por um processo de transformação em pequenas espécies moleculares resultantes da composição da amostra original (GUEDES *et al.*, 2010; PEDROZA, 2011).

Na transformação da biomassa em produto energético pelo uso da pirólise, a hemicelulose se decompõe em temperaturas mais baixas (200 °C a 260 °C), desencadeando a formação de ácido acético, furfural e furano. Nas temperaturas intermediárias (240 °C a 350 °C), ocorre a degradação da celulose, produzindo-se, principalmente, formaldeído, hidroxiacetaldeído, acetol, levoglucosano, hidroximetilfurfural. A lignina é o último componente a degradar-se (280 °C a 500 °C), formando, sobretudo, fragmentos oligoméricos (naftaleno, antraceno, bifenilo), fenóis monoméricos (catecol, resorcinol, hidroquinona, guaiacol, eugenol, baunilha, siringol, cresol, dimetil e trimetil fenol), além da fração mais pesada do bio-óleo (PARADELA, 2012).

A decomposição da biomassa vegetal, via pirólise, pode resultar em três tipos de resíduos: sólido (carvão), líquido (bio-óleo) e gasoso (biogás) com valores agregados que podem ser usados como fonte de combustíveis e outros usos (NOGUEIRA & LORA, 2003; PEDROZA, 2011).

O carvão resultante do processo de pirólise é um biocombustível composto principalmente por carbono (85%) e pequenas parcelas de oxigênio e hidrogênio. Energeticamente, pode ser aproveitado na fabricação de briquetes e como fonte combustível para uso industrial e doméstico, na alimentação de fornos, fogões, churrasqueiras e lareiras (GEORGES, 2011; BORGES, 2014).

O bio-óleo resultante do processo, composto basicamente pela mistura de hidrocarbonetos complexos, água (20%) e oxigênio, além de ser fonte de combustível líquido renovável, também pode ser aproveitado na produção de várias substâncias químicas. Atualmente, vem sendo aplicado, em substituição ao fenol petroquímico, na produção de colas de madeira, tintas, vernizes, esmaltes, produtos

abrasivos, refratários e peças em geral para indústria automobilística e eletroeletrônica (PANNIRSELVAM *et al.*, 2005; SILVÉRIO *et al.*, 2008).

O biogás, por sua vez, é composto por gases e vapores orgânicos condensáveis e não condensáveis como: metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), etileno (C_2H_4) e hidrogênio. Os gases gerados, especialmente CO e CH_4 , podem ser utilizados como fonte de combustíveis na alimentação do próprio processo de pirólise. Já outros produtos gasosos formados como propanol, butano, ácido acético e fórmico vem sendo aproveitados pela agroindústria na fabricação de adubos orgânicos, fungicidas, pesticidas (GUEDES *et al.*, 2010; BASU, 2010).

2.5.4.2.2.

Combustão direta

No processo termoquímico via combustão direta, os elementos constituintes da biomassa reagem com o oxigênio fornecido, transformando a energia química em calor. É a técnica mais comum de aproveitamento energético da biomassa, através da queima direta do material em fornos (indústrias metalúrgicas), caldeiras (geração de vapor/termoelétricas) e fogões à lenha (cocção de alimentos).

A eficiência do processo de combustão direta está atrelada a fatores como: tipo do combustível, teor de umidade, poder calorífico e densidade energética. Além disso, problemas com armazenamento e transporte pode afetar a relação custo versus benefício de seu uso (ABREU *et al.*, 2010).

2.5.4.2.3.

Fermentação e biodigestão anaeróbia

A fermentação é um processo de conversão anaeróbio que converte os açúcares extraídos da biomassa em álcool, por meio da ação de microrganismos (leveduras). O álcool resultante, é composto por etanol e metanol (CH_3OH), que, em termos energéticos, pode ser aproveitado como combustível (puro ou adicionado à gasolina). Atualmente, o bioetanol vem sendo extraído de biomassas açucaradas (cana-de-açúcar, beterraba) e amiláceas (milho, aipim). Entretanto, estudos vem sendo conduzidos com o intuito de viabilizar a extração desse

combustível, em escalas comerciais, de biomassas celulósicas (resíduos agrícolas) e aquáticas (ABREU *et al.*, 2010).

A biodigestão anaeróbia, por sua vez, consiste na decomposição do material vegetal pela ação de bactérias anaeróbicas. Sob a ação de bactérias anaeróbicas, o material orgânico é convertido em biogás, composto essencialmente por CH_4 (50-75%), CO_2 (25-50%), H_2 e sulfeto de hidrogênio (H_2S). O biogás gerado no processo, de conteúdo energético em torno de 5.500 kcal.m^3 , pode ser utilizado para impulsionar motores à gás na geração de energia elétrica. O efluente líquido resultante do processo também pode ser aproveitado como biofertilizante (WEILAND, 2006; ABREU *et al.*, 2010).

Os estágios do processo de fermentação o metano via biodigestão anaeróbia estão apresentados na figura 2.15.

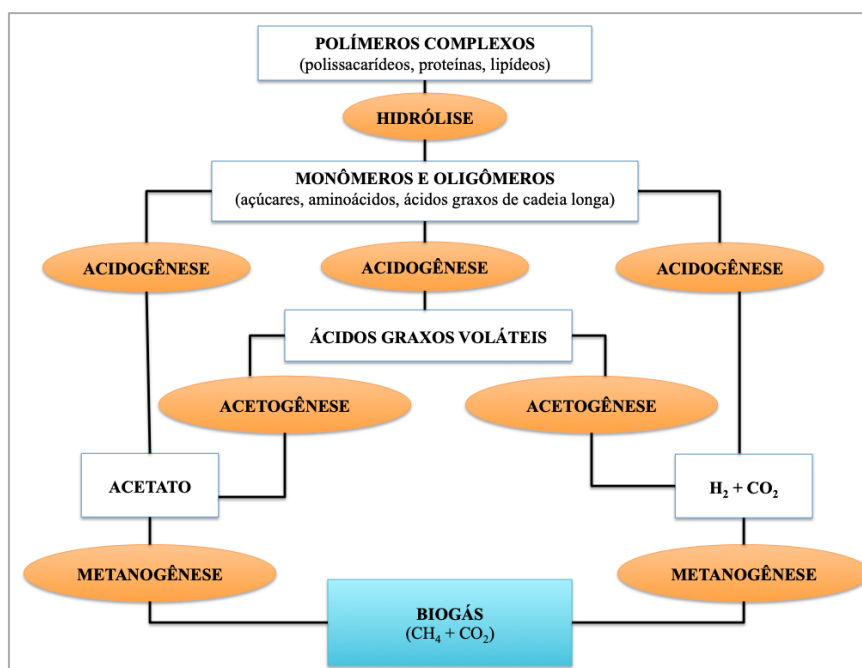


Figura 2.15: Estágios do processo de fermentação do metano via biodigestão anaeróbia. Fonte: Adaptado de Weiland (2010).

O processo consiste em quatro etapas distintas, denominadas por hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Na etapa de hidrólise ocorre a quebra das ligações de polímeros complexos (polissacarídeos, proteínas, lipídeos), originando compostos orgânicos simples, como açúcares, aminoácidos e ácidos graxos de cadeia longa. Na acidogênese as bactérias fermentativas transformam as substâncias originadas na hidrólise em ácidos graxos voláteis (AGV) como ácido

butanoico ou butírico ($C_4H_8O_2$), ácido láctico ($C_3H_6O_3$), acetatos, H_2 e CO_2 (WEILAND, 2006).

A etapa de acetogênese consiste na digestão dos produtos resultantes da acidogênese por bactérias acetogênicas, resultando em ácido etanoico (CH_3COOH), H_2 e CO_2 . A última etapa do processo denominada metanogênese, os compostos simples (ácido acético, hidrogênio e gás carbônico) são metabolizados pelas bactérias metanogênicas, ocorrendo desassimilação de gás metano e dióxido de carbono (WEILAND, 2006).

O processo de biodigestão é realizado em biodigestores com umidade elevada e temperatura em torno de $35^\circ C$. Os reatores mais empregados são os do tipo batelada e UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket* – Reator Anaeróbio de Manta de Lodo).

A figura 2.16 apresenta o processo de biodigestão em reatores tipo batelada.

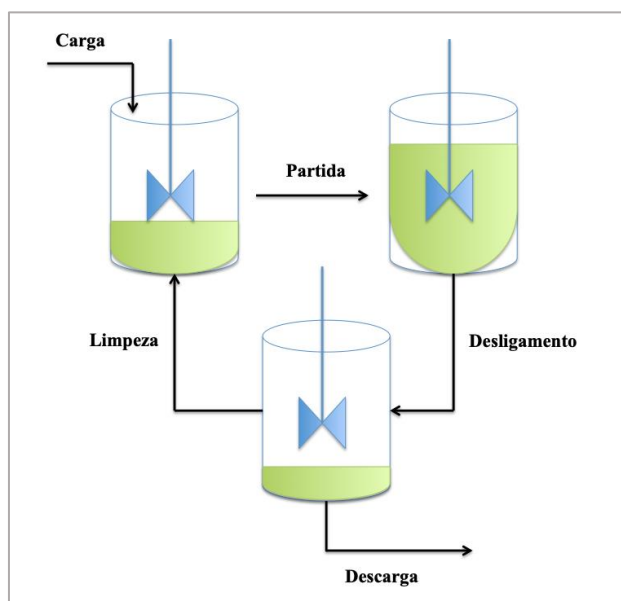


Figura 2.16: Reator em Batelada. Fonte: Adaptado de Lopes (2009).

Reator em batelada ou descontínuo é um tipo de reator tanque, com agitação mecânica homogênea, caracterizado pela alimentação de todo o meio de cultivo a volume constante e determinada vazão e tempo. Durante o período de operação, as variáveis de estado do sistema, tais como concentrações de células, substrato e produto, permanecem variáveis. Nesse tipo de biorreator todos os componentes são inseridos no início do processo, não havendo entrada reagentes ou saída de produto antes do término do ciclo completo da reação. (JÚNIOR *et al.*, 2015).

Tal processo configura uma vantagem, uma vez que ao término de cada batelada pode-se promover a esterilização do tanque e os controles necessários do inóculo, o que traz maior segurança com relação a problemas de manutenção e assepsia. Outra vantagem do processo em batelada é a flexibilidade de operação. Por outro lado, a operação descontínua pode acarretar em baixa produtividade e/ou rendimentos (JÚNIOR *et al.*, 2015).

O Biorreator UASB consiste numa tecnologia baseada na decomposição anaeróbia da matéria orgânica, onde o afluente entra pelo fundo do tanque e prossegue em fluxo ascendente até o topo (Figura 2.17).

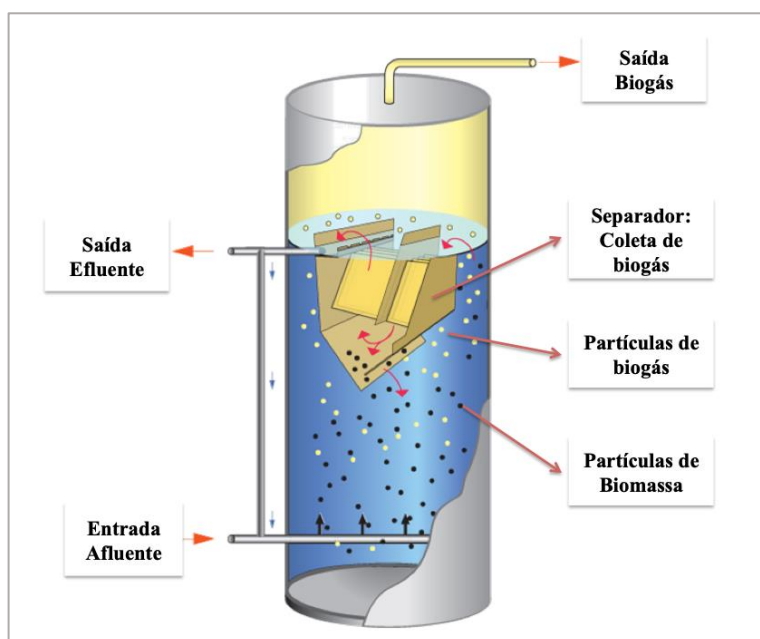


Figura 2.17: Esquema do processo de funcionamento do reator UASB. Fonte: Adaptado de EQSSP (2017).

O funcionamento do biorreator UASB é composto por três estágios: biodigestão, onde ocorre a biodigestão anaeróbia do material orgânico, gerando CH_4 , CO_2 e H_2S ; sedimentação, com biomassa menos densa; e finalmente, separador de três fases, onde ocorre a separação das partículas sólidas em suspensão (biomassa), do efluente líquido e das partículas de biogás formadas no processo (CHERNICHARO, 1997).

2.5.4.3. Técnicas de análise térmica

A análise térmica ou termoanálise é um conjunto de técnicas utilizada para compreender e explicar as modificações das propriedades físicas, como mudança de fase, e químicas, como oxidação e degradação, de substâncias e materiais, quando submetidos a análises programadas do tempo e/ou temperatura, em uma atmosfera específica (por exemplo, O₂ e N₂) (HILL, 1991).

Por interferirem no controle das reações químicas da substância, as técnicas termoanalíticas são ferramentas valiosas para o esclarecimento cinético dos mecanismos e processos analíticos da decomposição térmica, sendo indicadas para uso em processos que envolvem estudos de catálise e corrosão, análise das propriedades térmicas e mecânicas na expansão térmica, bem como no equilíbrio das transformações que se apresentam durante as análises (SILVA, 2008).

As técnicas de análises térmicas mais difundidas atualmente são: Termogravimetria (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTA), Análise Termomecânica (TMA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), apresentadas na Tabela 2.5, com seus respectivos instrumentos, parâmetros e medidas.

Tabela 2.5: Principais técnicas de medição da análise térmica e suas particularidades.

Técnica	Equipamento	Parâmetro	Medidas
TGA/DTG	Analizador termogravimétrico	Variação de massa	Umidade, materiais voláteis, resíduos ou cinzas
DTA	Analizador térmico	Variação de temperatura	Temperatura inicial dos processos endotérmicos e exotérmicos
DSC	Calorímetro	Fluxo de calor	Entalpia, calor específico, transição vítrea e ponto de fusão
TMA	Dilatômetro	Variação da dimensão do volume	Mudança das propriedades visco-elásticas e transições

Fonte: Adaptado de Mothé & Azevedo (2009).

As técnicas de análises térmicas utilizadas neste trabalho, a saber: termogravimetria (TGA), derivada da termogravimetria (DTG), encontram-se detalhadas nos capítulos 2.5.4.3.1 e 2.5.4.3.2., a seguir.

2.5.4.3.1.

Termogravimetria (TGA)

A Termogravimetria (TGA) é uma termoanálise realizada com o intuito de determinar o potencial térmico da amostra em estudo, por meio de pirólise (quando realizado em atmosfera inerte). Trata-se de um processo muito utilizado na sintetização, através do calor, de subprodutos de biomassa vegetal, formados a partir da decomposição do organismo vegetal (HAINES, 1995).

O potencial térmico no TGA é determinado com a alocação da biomassa na plataforma da balança e, a partir do aumento gradual da temperatura do forno que envolve a plataforma, obtém-se os resultados pretendidos, que servem de base para a construção da Curva Termogravimétrica (TG) da biomassa experimentada. A Curva Termogravimétrica Isotérmica (TGI) corresponde à variação do tempo e a Curva Termogravimétrica Dinâmica (TGD), indica a temperatura alcançada pela biomassa (NASCIMENTO, 2012; MANOZZO, 2016).

Os resultados obtidos através da TGA dependem dos efeitos instrumentais e de outros parâmetros determinantes como taxa de aquecimento (principal), taxa de reação, taxa de decomposição, temperatura, atmosfera do equipamento utilizado, velocidade da reação e, até mesmo, a geometria do cadinho utilizado para alocação da amostra. Além disso, a natureza e característica da amostra analisada também influenciam nos resultados da termoanálise. Para determinar os parâmetros que influenciam a realização da termogravimetria via pirólise da biomassa, é necessário o conhecimento prévio de sua composição química e seu grau de umidade (SILVA, 2008; RIEGEL *et al.*, 2008).

Os principais componentes que determinam o comportamento degradativo da biomassa, são os bromatológicos: hemicelulose, celulose e lignina; refletindo diretamente no resultado da pirólise, especialmente em relação aos materiais celulósicos. Em estudos realizados com cada componente em separado, a fração de maior influência é a atribuída à decomposição da celulose e as menores, e mais difíceis de relacionar, aos vários estágios de degradação da lignina e hemicelulose.

A ação de decomposição da celulose da biomassa vegetal pode ser classificada como sendo uma reação cinética de primeira ordem e alta energia de ativação. Porém, o mesmo não pode ser afirmado com relação às cinéticas de decomposição da lignina e hemicelulose, uma vez que essas reações acontecem de maneira gradual e independente (SALIBA *et al.*, 2001; RIEGEL *et al.*, 2008).

No que diz respeito às características físicas da amostra, o diâmetro/dimensão das partículas também tem grande influência sobre as frações de produtos obtidos no processo de pirólise via TGA. Uma vez que energia de ativação decorrente da granulometria da biomassa está vinculada à conversão térmica, observa-se um aumento da energia de ativação em relação ao diâmetro médio das amostras durante a análise das partículas, porquanto identifica a classe de tamanho de cada amostra (BORGES, 2014).

Para Silva (2008), observa-se um maior rendimento da fração sólida (carvão) e um decréscimo nas frações gasosas e líquidas em amostras com maiores diâmetros médios de partículas. Isso ocorre porque há uma ampliação do grau de temperatura interna nas partículas de maior granulometria, que se tornam maiores que a temperatura externa ou de superfície, formando mais produto sólido, em decorrência desse gradiente de temperatura.

Também pode ocorrer, em maiores granulometrias, a quebra do alcatrão pirolítico, transportado através dos poros de cada partícula, contribuindo, assim, com a formação de metano e monóxido de carbono. Por outro lado, em partículas menores, o tempo de permanência do alcatrão no leito impede a formação de outras reações secundárias, impulsionando a maximização dos efeitos dos elementos condensáveis (RIEGEL *et al.*, 2008).

A atmosfera inerte também afeta os resultados da TGA. Os gases inertes como hélio (He), Argônio (Ar) e nitrogênio, utilizados como gás de purga nos estudos termogravimétricos, removem o vapor dos produtos formados durante a pirólise e, uma vez que tal vapor possui condutividade térmica maior do que o gás inerte injetado durante a análise, a diferença de temperatura entre a biomassa amostrada e o gás é minimizada (MANOZZO, 2016).

Borges (2014) recomenda que a realização da termoanálise via TGA seja feita com amostras muito pequenas e taxas de aquecimento moderadas, afim de reduzir o impacto das reações secundárias e interações vapor-sólido, assegurando o controle cinético da reação almejada, o que figura como uma vantagem em relação

a outras técnicas. Os parâmetros cinéticos são determinados com melhor índice de precisão a taxas de aquecimento de até $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, conforme comprovado por Saliba *et al.* (2001).

A Figura 2.18 apresenta os termogramas obtidos através de métodos termogravimétricos.

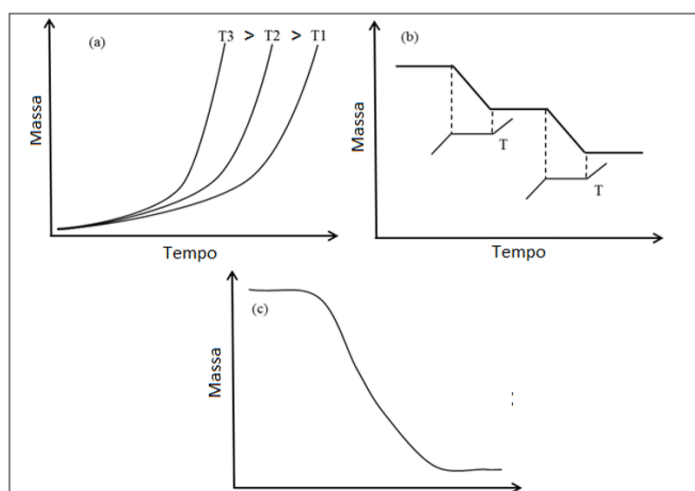


Figura 2.18: Termogramas obtidos através de (a) TGA isotérmica; (b) TGA semi-isotérmica; (c) TGA dinâmica. Fonte: Mothé & Azevedo (2009).

A Figura 2.18a apresenta as curvas típicas para uma TGA obtida através do método isotérmico, onde a massa da amostra é monitorada em função do tempo, à temperatura constante. No método semi-isotérmico (Figura 2.18b) a amostra é aquecida até a massa constante a cada série de aumento de temperatura. Já no método não isotérmico ou dinâmico (Figura 2.18c), a redução da massa é registrada continuamente com o aumento da temperatura (MOTHÉ & AZEVEDO, 2009; NASCIMENTO, 2012).

2.5.4.3.2.

Derivada da termogravimetria (DTG)

Para a visualização e esclarecimento da experiência com curvas gravimétricas, a Termogravimetria Derivada (DTG) é a ferramenta mais utilizada. A Derivada da Termogravimetria (DTG) corresponde à variação da massa de uma amostra é uma função do tempo (t) ou temperatura (T) (Eq. 2.1):

$$\frac{dm}{dt} = f(T \text{ ou } t) \quad \text{Eq. (2.1)}$$

A DTG permite esclarecer as variações sequenciais ou muito próximas, que aparecem em estágios coincidentes, mas que não são de fácil identificação. As variações das curvas DTG são sequenciais e divididas em partes cujos parâmetros são a determinação da temperatura do ponto em que a decomposição se inicia, a identificação da velocidade máxima em que a mesma ocorre, o que representa o pico que da origem à curva termogravimétrica e o registro da temperatura onde acontece o final da decomposição da biomassa (MOTHÉ & AZEVEDO, 2009).

A figura 2.18 apresenta exemplos de curvas geradas pelas técnicas de TGA e DTG.

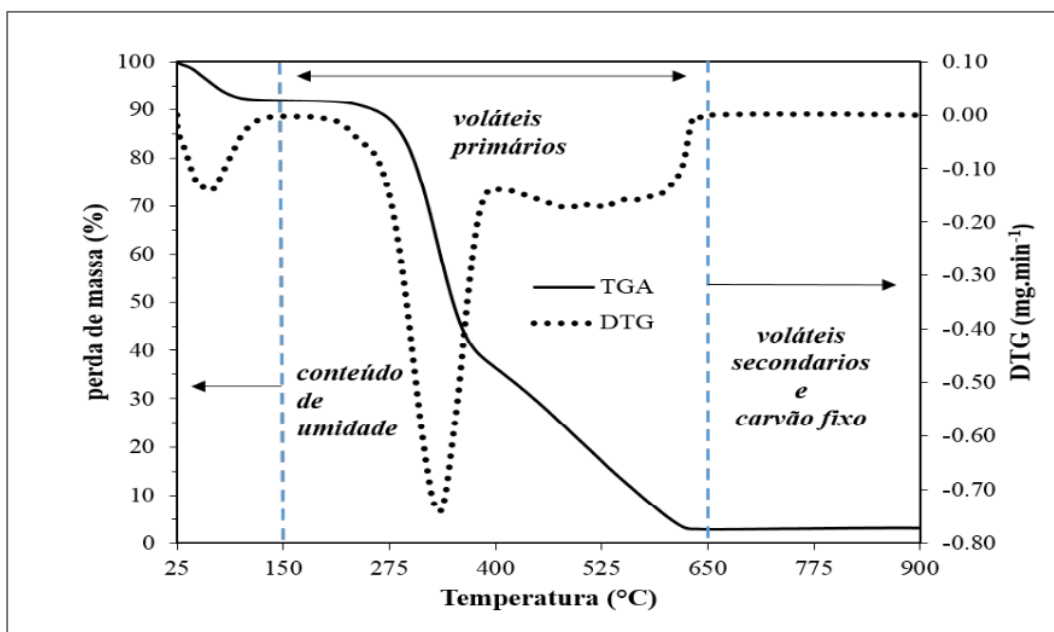


Figura 2.19: Exemplo de curvas TG e DTG geradas a partir da análise termogravimétrica da decomposição da castanha de sapucaia. Fonte: Nascimento, 2012.

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

2.5.4.4.

Decomposição térmica de biomassas sólidas

Processos como a decomposição térmica provocam transformações físico-químicas na biomassa, que podem ser leves ou acentuadas, dependendo do nível de estabilidade ou resistência térmica da matéria exposta ao processo.

Biomassas termicamente mais estáveis tendem a manter as propriedades muito próximas às características originais, anteriores ao processo. Essa mesma estabilidade determina o uso potencial da biomassa pós tratamento térmico (MOTHÉ & AZEVEDO, 2009).

Durante o processo de decomposição térmica da biomassa, a degradação da celulose resulta na liberação de quantidades moderadas de Monóxido de Carbono (CO), Dióxido de Carbono (CO₂) e Ácido Acético (CH₃COOH), na forma de voláteis, além de um composto intermediário denominado Levoglucosan (C₆H₁₀O₅). A degradação da hemicelulose acarreta em formação de quantidades menores de alcatrão e carvão e maiores quantidades de materiais voláteis que a celulose degradada (MOTHÉ & AZEVEDO, 2009).

Já a lignina, por se tratar de um material termicamente mais estável que a celulose e hemicelulose, ocasiona, com sua degradação, a formação de uma quantidade maior de carvão. Portanto, biomassas com baixo teor de lignina são melhores aproveitadas na produção de biocombustíveis líquidos ou gasosos, enquanto as que apresentam alto teores desse componente, são melhores para a produção biocombustível sólido, como no caso do carvão vegetal (MOHAN *et al.*, 2006).

2.5.5.

Estudo cinético

2.5.5.1.

Modelos cinéticos: métodos para análise dos dados a partir de curvas termogravimétricas.

Os diferentes métodos para análise dos dados cinéticos do estado sólido a partir de curvas termogravimétricas, encontram-se na Tabela 2.6, classificados em modelos cinéticos livres e modelos de ajuste não linear.

Tabela 2.6: Modelos experimentais para o estudo cinético de reação do estado sólido.

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

Fonte: Khawam (2007).

Os modelos de ajuste não linear consistem em ajustes estatísticos de distintos parâmetros cinéticos. Como a determinação dos parâmetros cinéticos é feita diretamente a partir de uma medição de TGA, são amplamente utilizados para reações do estado sólido. Porém, apresentam alguns problemas, como a incapacidade de determinar o modelo da reação, especialmente para os dados não isotérmicos. Além disso, os parâmetros de ajustes cinéticos podem diferir pela ordem de grandeza nos diferentes métodos de ajuste, o que dificulta a seleção de um modelo mais adequado (SLOPIECKA *et al.*, 2012).

Os modelos cinéticos livres, por sua vez, necessitam de diversas curvas cinéticas, de diferentes taxas de aquecimento, para a realização da análise, o que acarreta em um maior número de medições, para equivalente valor de massa de amostra e volume de fluxo de gás inerte. A vantagem é a simplicidade de utilização, bem como a prevenção de erros relacionados à escolha do modelo cinético (MOTHÉ & AZEVEDO, 2009; NASCIMENTO, 2012).

Os cálculos, realizados a partir das curvas cinéticas, são efetivados mediante um mesmo fator de conversão, possibilitando, assim, calcular a energia de ativação para cada ponto. Contudo, nem todos os métodos cinéticos livres são

isoconversionais¹⁶. Uma das exceções é o método não isotérmico de Kissinger, que assume um valor constante para a energia de ativação, dispensando, portanto, o cálculo de E_a para diferentes conversões e bastando, também, uma única amostra para a determinação da temperatura inicial da reação de degradação térmica (MOTHÉ & AZEVEDO, 2009; NASCIMENTO, 2012).

Dentre os métodos cinéticos, os não isotérmicos vêm sendo bastante difundidos para a realização de estudos que envolvem a transformação de biomassas por meio do uso de técnicas de decomposição térmica. O uso destes estudos tem resultado no aprimoramento das técnicas, bem como no surgimento de novas metodologias, com resultados inovadores em vários aspectos (TANAKA *et al.*, 1982).

2.5.5.1.1. Estudos experimentais cinéticos de biomassas a partir da análise termogravimétrica

No que diz respeito à biomassas vegetais, como discutido anteriormente no capítulo 1, poucos trabalhos foram encontrados com base na aplicação de técnicas termoanalíticas com o objetivo de determinar os parâmetros cinéticos de decomposição térmica de biomassas vegetais. Sobretudo não foram encontrados trabalhos que envolvessem biomassas de resíduos de macrófitas provenientes de podas de controle de *wetlands*.

A Tabela 2.7 traz algumas referências de estudos cujos dados experimentais serviram de parâmetro para a escolha dos modelos cinéticos utilizados, bem como para comparação dos resultados cinéticos obtidos neste trabalho. Os estudos cinéticos apresentados foram elaborados a partir de análises de curvas termogravimétricas (TG/DTG), obtidas com o modelo analítico TGA, sob fluxo contínuo de gás inerte (N_2) de alta pureza.

¹⁶ Também conhecidos como métodos de “modelo livre”, os quais são utilizados para a determinação da Energia de ativação em função da fração convertida, sem assumir qualquer modelo matemático prévio para descrever a reação.

Tabela 2.7: Estudos que aplicaram os métodos cinéticos para diferentes biomassas vegetais.

Autor (es)	Biomassa	Taxa de aquecimento	Modelo
Riegel <i>et al.</i> (2008)	Madeira de acácia negra	5 °C.min ⁻¹	
		10 °C.min ⁻¹	
		15 °C.min ⁻¹	Ozawa
		20 °C.min ⁻¹	Kissinger
		30 °C.min ⁻¹	
		50 °C.min ⁻¹	
Bianchi <i>et al.</i> (2010)	Madeiras de pinus e garapeira	5 °C.min ⁻¹	
		10 °C.min ⁻¹	Ozawa
		20 °C.min ⁻¹	
		40 °C.min ⁻¹	
Poletto <i>et al.</i> (2010)	Madeiras de <i>Pinus taeda</i> e <i>Eucalyptus grandis</i>	5 °C.min ⁻¹	
		10 °C.min ⁻¹	Ozawa
		20 °C.min ⁻¹	Kissinger
		40 °C.min ⁻¹	
Slopiecka <i>et al.</i> (2012)	Madeira de álamo	2 K.min ⁻¹	
		5 K.min ⁻¹	Kissinger
		10 K.min ⁻¹	Ozawa
		15 K.min ⁻¹	
Nascimento (2012)	Ouriços de castanha-do-brasil e sapucaia; caroço do fruto do tucumã	5 °C.min ⁻¹	
		10 °C.min ⁻¹	Kissinger
		20 °C.min ⁻¹	Ozawa
		40 °C.min ⁻¹	
Navarro (2015)	Ouriço da castanha de sapucaia	2,5 °C.min ⁻¹	
		5 °C.min ⁻¹	Ozawa
		10 °C.min ⁻¹	Kissinger
		20 °C.min ⁻¹	Coats & Redfern
		40 °C.min ⁻¹	Friedman
Manozzo (2016)	Macrófitas <i>Eichhornia crassipes</i> e <i>Pistia stratiotes</i>	5 °C.min ⁻¹	Ozawa
		10 °C.min ⁻¹	Kissinger
		15 °C.min ⁻¹	Friedman
		20 °C.min ⁻¹	

Dentre os modelos apresentados na tabela 2.6 serão abordados, neste trabalho, os métodos cinéticos não isotérmicos de Kissinger (1956) e Ozawa (1965) e o método cinético isotérmico de Friedman (1964). Tal escolha baseou-se na frequência com que esses modelos foram aplicados para diferentes biomassas vegetais, sobretudo nos estudos utilizados como parâmetros de comparação dos resultados cinéticos obtidos neste trabalho.

2.5.5.1.2.

Modelo de Kissinger

O modelo de Kissinger (1956) fundamenta-se na aquisição de dados da decomposição térmica do sólido que passa por transformações físico-químicas durante o aquecimento, através da análise termogravimétrica (TGA/DTG). Trata-se de um modelo cinético livre não isotérmico em que a Energia de ativação (E_a), bem como o Fator pré-exponencial (A) são assumidos constante para todos os valores de conversão. Admitindo a energia de ativação como um valor constante, o método não é capaz de detectar complexidades ocorridas no decurso da reação de degradação do material (NASCIMENTO, 2012).

A equação proposta por Kissinger para o cálculo dos parâmetros de Arrhenius pode ser descrita como:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad \text{Eq. (2.2)}$$

Em que: β representa a taxa de aquecimento ($\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$), linear e dependente da Temperatura T (K) e do tempo t (min); T_p , a Temperatura de pico, a qual corresponde a taxa máxima de perda de massa ($d^2\alpha/dt^2 = 0$); A , o Fator pré-exponencial (min^{-1}), que representa a frequência de colisões efetivas entre as moléculas presentes na reação; E_a , a Energia de ativação ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), correspondente à barreira energética requerida para a conversão dos reagente em produtos; e R , a constante universal dos gases ($8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Por meio da Eq. (2.2), a Energia de ativação pode ser determinada para diferentes taxas de aquecimento, através da inclinação da reta do gráfico de $\ln \frac{\beta}{T_p^2}$

versus $\frac{1}{T_p}$. Uma vez encontrado o valor de E_a , o Fator pré-exponencial (A) pode ser calculado através da Eq. (2.3) a seguir, substituindo-se os valores de R , E_a e β , conforme expressão abaixo.

$$A = \frac{\beta E_a e^{\left(\frac{E_a}{RT_p}\right)}}{RT_p^2} \quad \text{Eq. (2.3)}$$

2.5.5.1.3. Modelo de Ozawa

Assim como o Kissinger, o modelo de Ozawa (1965) é um modelo cinético livre não isotérmico utilizado para obtenção de parâmetros cinéticos por meio de curvas termogravimétricas.

O modelo de Ozawa basea-se no método de aproximação integral tabelado por Doyle (1961) e pode ser descrito conforme a equação a seguir.

$$\log g(\alpha) = \log \left(\frac{AE_a}{R} \right) - \log \beta - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad \text{Eq. (2.4)}$$

Em que: $g(\alpha)$ é uma função do grau de conversão do mecanismo de reação, determinada a partir dos dados experimentais das curvas DTG da termogravimetria.

Como $\log g(\alpha)$ é muito pequeno em comparação com $\log A$, os valores de A e E_a podem ser estimados graficamente, considerando uma reação de primeira ordem. Assim, estabelece-se um gráfico entre $\log \beta$ em função de $\frac{1}{T}$ de onde obtêm-se linhas retas, sendo a E_a da degradação térmica determinada pela inclinação da reta, de acordo com a seguinte equação:

$$E_a = - \frac{R}{0,4567} \frac{d(\log \beta)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \quad \text{Eq. (2.5)}$$

O valor encontrado para E_a pode ser utilizado no cálculo do valor de A , pela intercepção do eixo y, conforme Eq. (2.6) a seguir.

$$\log A = \log \beta - \log E_a + \log R + c \quad \text{Eq. (2.6)}$$

Em que c é um termo obtido pela equação da reta (coeficiente linear) para cada conversão.

2.5.5.1.4.

Método de Friedman

O método de Friedman (1964) é um modelo cinético livre isotérmico, que permite estimar valores para a energia de ativação em função do grau de conversão, sem a necessidade de estabelecer hipóteses iniciais sobre o modelo cinético da reação (BUDRUGEAC *et al.*, 2001; MANOZZO, 2016).

Os parâmetros cinéticos A e E_a , bem como a forma $f(\alpha)$ são estimados na análise não isotérmica a partir do conjunto de curvas termogravimétricas experimentais TG e DTG, que apresentam informações relevantes sobre o sólido analisado (MAGDZIARZ *et al.*, 2013).

O método diferencial de Friedman é baseado na forma logarítmica da equação $A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + C_{(g)}$ para $m \geq 3$ e $\beta_i = 2, 1, \dots, m_i$, ou seja:

$$\ln \left[\beta_i \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} \right] = \ln[A\alpha f(\alpha)] \left(-\frac{E_a}{RT_{\alpha,i}} \right) \quad \text{Eq. (2.7)}$$

Em que: $f(\alpha)$ é uma função do grau de conversão do mecanismo de reação, determinada a partir dos dados experimentais das curvas DTG da termogravimetria.

Onde, para cada α , a representação gráfica de $\ln \left[\beta_i \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} \right]$ em função de $1/RT_{\alpha,i}$; é uma reta cuja inclinação pode ser usada para estimar a Energia de ativação da reação de degradação térmica.

2.6.

Caracterização da área de estudo

A Estação de tratamento de esgoto Ponte dos Leites está localizada no perímetro urbano do município de Araruama, região dos lagos do estado do Rio de Janeiro (Figura 2.20).



Figura 2.20: ETE Ponte dos Leites: local de coleta das biomassas Fonte: Google (2019).

A ETE Ponte dos Leites foi a primeira estação de tratamento de esgoto sanitário no Brasil a adotar o sistema de wetlands. Inaugurada no ano de 2005, a estação teve sua capacidade ampliada em 2009, com a implantação de um sistema de *wetland* complementar ao já existente. Tal ampliação fez com que a ETE recebesse o título de maior estação da América Latina a adotar o sistema de *wetlands* para tratamento de esgoto sanitário. A estação conta com área de 6,8 ha de vegetação e capacidade de tratamento de 200 L/s, onde são tratados os efluentes sanitários dos municípios de Araruama, Saquarema e Silva Jardim (ÁGUAS DE JATURNAÍBA, 2015)

Na ETE Ponte dos Leites são gerados, mensalmente, aproximadamente 45 toneladas de biomassas proveniente de podas de controle. Nas lagoas de sedimentação, com as podas da *Salvinia auriculata* e *Eichhornia crassipes*, retira-se, semanalmente, cerca de 50% do material biológico flotante. Nas lagoas de tratamento terciário, a remoção do excesso de biomassa das macrófitas emergentes - *Cyperus giganteus*, *Cyperus alternifolius* e *Cyperus prolifer* - é feita a cada 15 dias.

A ETE Ponte dos Leites é administrada pela empresa Águas do Brasil¹⁷, que terceiriza à uma empresa de paisagismo, toda a gestão do cultivo vegetativo – do

¹⁷ Ref.: <https://www.grupoaguasdobrasil.com.br/>. A menção de marcas não constitui recomendação por parte da autora.

plantio das mudas à destinação final dos resíduos das podas das *wetlands* (Figura 2.21).



Figura 2.21: Usina de Compostagem na ETE Ponte dos Leites (a). Artesanato produzido, pelas ONGs e Cooperativas, com a reutilização das macrófitas palustres (b). Fonte: Águas de Juturnaíba (2015).

Atualmente, parte dos resíduos são destinados a uma usina de compostagem (Figura 2.21a), onde juntam-se ao lodo orgânico residual e são transformados, por meio da degradação biológica (compostagem), em adubo orgânico, reaproveitado na própria planta, ou em outros empreendimentos onde a empresa de paisagismo contratada atua.

A empresa, cumprindo o papel de responsabilidade social, também destina parte da poda das macrófitas palustres (emergentes) às organizações não governamentais (ONGs) e cooperativas de moradores de Araruama, onde são reutilizadas na fabricação de produtos artesanais (brindes, caminhos de mesa, jogos americanos, cestas, etc), vendidos pelos artesãos, em feiras e comércio local (Figura 2.21b).

3

Materiais e métodos

Neste capítulo, são apresentadas as especificações das biomassas objetos de análise, bem como todos os procedimentos utilizados na realização dos experimentos científicos e análises desenvolvidas com o intuito de alcançar os objetivos pretendidos pelo presente estudo.

3.1.Objetos de estudo

Para investigar a potencialidade do uso de resíduos de podas de *wetlands* em processos de termoconversão, foram selecionadas três biomassas - *Cyperus giganteus*, *Eichhornia crassipes* e *Salvinia auriculata* - provenientes de *wetlands* de tratamento semi-terciário e terciário de esgoto sanitário da ETE Ponte dos Leites (Figura 3.1).



Figura 3.1: Biomassas selecionadas para o estudo: a) *Cyperus giganteus*; b) *Eichhornia crassipes*; c) *Salvinia auriculata*. Fonte: Dados da Pesquisa.

A Figura 3.2 ilustra o momento da coleta da *S. auriculata* em uma das lagoas de tratamento semi-terciário da ETE Ponte dos Leites.



Figura 3.2: Coleta da *Salvinia auriculata*. Fonte: Dados da Pesquisa.

A coleta das plantas selecionadas para este trabalho foi realizada no dia 30 de abril de 2018, no período da manhã, buscando-se colher um volume de plantas suficiente, considerando um quadro amostral mais representativo possível, seguindo as recomendações de Pômpeo & Moschini-Carlos (2003), em função do tipo ecológico das macrófitas.

As macrófitas flutuantes foram colhidas inteiras (parte aérea e raiz) e as emersas, em frações aéreas (todo material presente acima da lâmina d'água). Foram coletados 6 lotes de *S. auriculata*, 4 lotes de *E. crassipes* e 4 lotes de *C. giganteus*, sendo as duas primeiras provenientes de lagoas de tratamento semi-terciário e a última, de *wetlands* de tratamento terciário.

As amostras coletadas foram acondicionadas em sacos plásticos e encaminhadas para laboratório, onde, posteriormente, passaram pelas etapas de limpeza, triagem e preparo.

3.2. Preparo das amostras

As etapas condizentes à limpeza, triagem e preparo das biomassas foram executadas nos Laboratório de Máquinas e Equipamentos Agrícolas (LabMaq) e Laboratório de Tecnologia de Pós-colheita e Processamento de Produtos Agrícolas

(LTPC) pertencentes ao Departamento de Engenharia Agrícola e do Meio Ambiente (TER) da Universidade Federal Fluminense (UFF).

O processo de iniciou-se com a limpeza dos lotes amostrais. As macrófitas foram lavadas em água corrente para remoção de sedimentos e outros detritos aderidos. A etapa seguinte consistiu na triagem manual das macrófitas.

As podas de *C. giganteus* foram separadas em 3 frações: toda parte aérea (PA), folhas e pecíolos (PH), caule (PT). A Figura 3.3 especifica as partes que compõem as frações as quais a *C. giganteus* foram subdivididas.



Figura 3.3: *Cyperus giganteus*: a) toda parte aérea (PA); b) caule (PT); c) folhas e pecíolos (PH).

Fonte: Dados da Pesquisa.

Tal fracionamento permite verificar padrões de crescimento, bem como perceber alterações nas características químicas pela alternância de biomassa entre as respectivas frações (PÔMPEO & MOSCHINI-CARLOS, 2003).

E. crassipes e *S. auriculata* foram analisadas como uma única fração de planta inteira. A Figura 3.4 detalha as partes que compõem a fração inteira da *S. auriculata*.

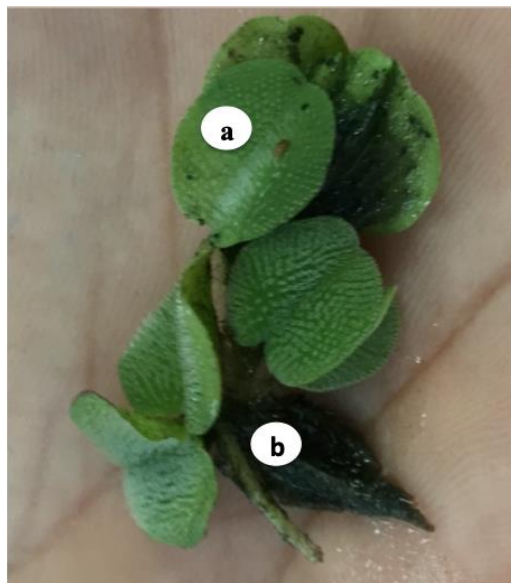


Figura 3.4: *Salvinia auriculata*: a) parte aérea (folhas); b) parte submersa (folha que assume o papel de raiz, ausente nessa espécie). Fonte: Dados da Pesquisa.

A fração inteira da *S. auriculata* compreende a parte aérea, composta por um ramo e duas folhas; e a parte submersa, composta pela folha que desempenha o papel de raiz, ausente nessa espécie.

As partes que compõem a fração inteira da *E. crassipes* estão especificadas na Figura 3.5.

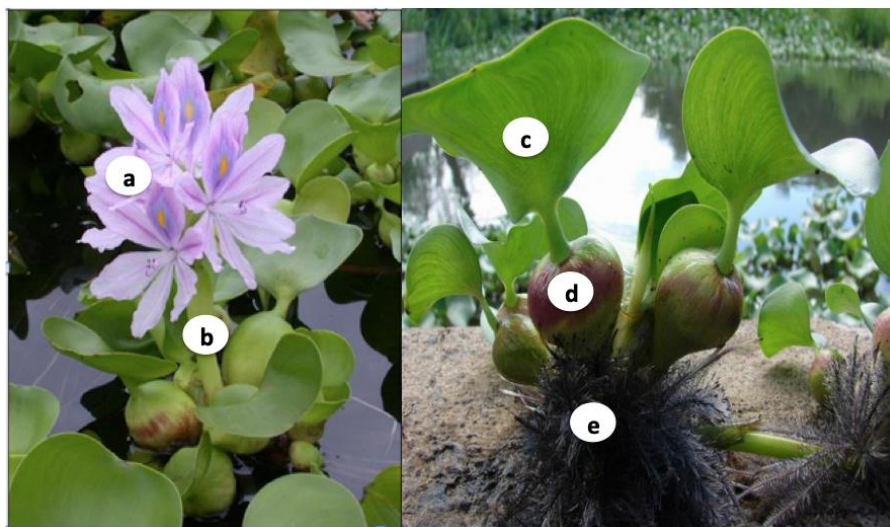


Figura 3.5: *Eichhornia crassipes*: a) inflorescência; b) caule; c) folhas; d) pecíolos bulbosos; e) raiz. Fonte: Dados da Pesquisa.

A fração inteira da *E. crassipes* compreende a parte aérea, composta por inflorescência, caules, folhas e pecíolos bulbosos; e a parte submersa, composta pelas raízes.

Após a triagem, as frações da *C. giganteus* e *E. crassipes* foram homogeneizadas, picando-se o material em pedaços de, no máximo, 10 cm. O material classificado foi, então, devidamente embalado em sacos de polietileno (Figura 3.6c), vedados, etiquetados e armazenados em local refrigerado (aproximadamente 2 °C) a fim de manter o teor de umidade, bem como os compostos voláteis presentes na planta, até pré-secagem e prosseguimento das análises físico-químicas.

Na pré-secagem, as amostras de massa vegetal a um determinado teor de umidade inicial (TUi), previamente pesadas em balança digital com 0,0001 g de precisão, foram acondicionadas em sacos de papel, devidamente identificados, e colocados para secar em estufa com circulação forçada de ar da marca NOVA ÉTICA modelo 400/2ND-300, à temperatura de $60\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$ e velocidade do ar de aproximadamente $2,5\text{ m.min}^{-1}$, durante 72 horas. Findo esse prazo, transferiu-se as amostras para um dessecador até atingir a temperatura ambiente, pesando-as em seguida. As biomassas secas foram trituradas em triturador elétrico e acondicionadas em potes de vidro, devidamente identificados, e armazenadas para uso posterior. Uma representação do processo pode ser visto na Figura 3.6.



Figura 3.6: Preparação das biomassas para cauterização: a) amostras da *C. giganteus* (PA) homogenizadas; b) amostras de *C. giganteus* (PT) embaladas para refrigeração; c) amostras da *E. crassipes* após processo de pré-secagem; d) amostras da *S. auriculata* após pré-secagem; e) *E. crassipes* em processo de moagem; e) biomassas moídas e embaladas. Fonte: Dados da Pesquisa.

Para os ensaios de caracterização das biomassas a separação das frações amostrais foi feita segundo método de amostragem de divisão sucessivas (método de coneamento e quarteamento), buscando garantir a representatividade das amostras analisadas.

3.3. Caracterização das propriedades físicas e morfológica

3.3.1. Propriedades físicas

Os experimentos de caracterização das propriedades físicas das biomassas foram realizados em laboratórios da casa XXI, pertencentes ao Departamento de Engenharia Química e de Materiais (DEQM) da PUC-Rio, bem como no LabMaq-TER, UFF.

A Tabela 3.1 apresenta as metodologias nas quais basearam-se os ensaios físicos.

Tabela 3.1: Métodos experimentais para análise das propriedades físicas e morfológicas.

Análise	Metodologia aplicada	Fonte
Granulometria e Diâmetro Médio de Sauter (\bar{d}_s)	Método do peneiramento – NBR7181	ABNT, 1984
Matéria seca (MS)	Norma T203 cm-99 Norma T421 om-02	TAPPI, 2009; TAPPI, 2002a
Massa específica real (ρ) e aparente (ρ_{ap})	Complementação de volume	MOREIRA <i>et al.</i> , 1985
Porosidade (ϵ)	Equação empírica	BASU, 2010

Fonte: Adaptado pela autora.

Os ensaios de caracterização física foram realizados em triplicata, sendo o resultado final dado pela média aritmética dos valores obtidos em cada experimento.

➤ *Distribuição granulométrica e diâmetro médio de Sauter*

Para os ensaios de distribuição granulométrica, seguindo o método do peneiramento, o material moído foi separado por conjunto de peneiras padrão da série Tyler, de mesh 6 a 100 (3360 μm a 150 μm). Utilizou-se massa amostral de 30 g e séries de 5 peneiras, as quais foram submetidas à vibração de intensidade 9, durante 15 min.

Com os dados obtidos a partir da separação granulométrica, realizou-se os cálculos de diâmetro médio de Sauter (\bar{d}_s). Para estes cálculos, optou-se por trabalhar com as amostras cujas partículas ficaram retidas em três diâmetros médio entre peneiras: 355 μm , 1205 μm e 3360 μm , conforme classificação de Geldart (1986). A escolha dos diâmetros levou em conta ensaios futuros envolvendo processos de termoconversão das biomassas.

O cálculo do diâmetro médio de Sauter (\bar{d}_s), foi feito segundo Eq. (3.1) a seguir:

$$\bar{d}_s = \frac{1}{\sum \frac{x_r}{\bar{d}_p}} \quad \text{Eq. (3.1)}$$

Onde: x_r representa a fração mássica retida (%) em cada peneira e \bar{d}_p , o diâmetro médio (μm) entre duas peneiras consecutivas, obtido através da Eq. (3.2):

$$\bar{d}_p = \frac{d_{pi} + d_{pi+1}}{2} \quad \text{Eq. (3.2)}$$

Em que: d_{pi} é o diâmetro da peneira i (μm) e d_{pi+1} o diâmetro da peneira subsequente (μm).

➤ *Massa seca*

Para a obtenção de massa seca, 100 g de amostras de massa vegetal úmida, previamente pesadas em balança digital de precisão 0,01 g, foram acondicionadas em sacos de papel, devidamente identificados, e colocados para secar em estufa com circulação forçada de ar NOVA ÉTICA modelo 400/2ND-300, à temperatura de $70^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ e velocidade do ar de aproximadamente 2,5 m/min. As biomassas permaneceram na estufa de secagem por 72 horas, até o momento em que não houve alteração na pesagem da massa seca do material vegetal. A pesagem da massa seca foi realizada a cada 2 horas até o prazo de 24 horas e a cada 1 hora entre 24 e 72 horas.

Quando atingiu peso constante, o material foi transferido para um dessecador até alcançar a temperatura ambiente e pesado em seguida. A porcentagem de massa seca, dada em base seca (% b.s) foi obtida através da Eq. (3.3):

$$MS = 100 - \left[100 \times \left(\frac{m_f}{m_i} \right) \right] \quad \text{Eq. (3.3)}$$

Em que: MS representa o teor de massa seca (% b.s); m_f , a massa seca final (g); e m_i , a massa úmida inicial (g).

➤ *Massa específica real e aparente*

A massa específica aparente foi calculada pela razão entre a massa das macrófitas e o volume aparente, ou seja, o volume ocupado pela biomassa solta, sem compactação, conforme a Eq. (3.4):

$$\rho_{ap} = \frac{m_s}{V_s} \quad \text{Eq. (3.4)}$$

Em que: ρ_{ap} representa a massa específica aparente (g.cm^{-3}); m_s , a massa do sólido (g); e V_s , o volume ocupado pelo sólido (cm^3).

A massa específica real (ρ) foi calculada pelo método de complementação de volume (MOREIRA *et al*, 1985), considerando-se a razão entre a massa das macrófitas e o volume real, descontando-se o volume ocupado pelo ar.

➤ Porosidade

A porosidade (ε) foi determinada através da razão entre as massas específicas real (ρ) e aparente (ρ_a), conforme Eq. (3.5) (BASU, 2010).

$$\varepsilon = \left[1 - \left(\frac{\rho}{\rho_{ap}} \right) \right] \times 100 \quad \text{Eq. (3.5)}$$

3.3.2. Propriedades morfológicas

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada com o intuito de obter informações mais detalhadas da morfologia das micropartículas das macrófitas estudadas. As micrografias foram obtidas através de microscópio eletrônico de varredura (Figura 3.7), modelo TM-3030 Plus (Hitachi, Japão), pertencente ao Laboratório Multiusuário de Caracterização Tecnológica (LMCT), do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).



Figura 3.7: Equipamentos utilizados na obtenção das micrografias. Fonte: A autora.

Para garantir uma boa condução de elétrons, antes de serem encaminhadas ao MEV, cada amostra passou por um processo de recobrimento, recebendo, em toda sua superfície, uma fina camada de Ouro (Au). As imagens foram, então, obtidas mediante detecção dos elétrons secundários emitidos pela amostra.

3.4. Caracterização da composição química

3.4.1. Composição química bromatológica

A Tabela 3.2 apresenta as metodologias que foram adaptadas para a realização dos ensaios de caracterização química e bromatológica das macrófitas residuais.

Tabela 3.2: Métodos experimentais para análise da composição química bromatológica.

Análise	Metodologia aplicada	Fonte
Teor de extrativos (TE)	Método de Soxhlet	SOXHLET, 1979; TAYLOR <i>et al.</i> , 2007
Teor de lignina (TLig)	Norma T222 om-22	TAPPI, 2002c
Teor de holocelulose (THol)	Doc236	EMPRAPA, 2010
Teor de celulose (TCel)	Norma T203 cm-22	TAPPI, 2009
Teor de hemicelulose (THem)	Equação empírica	EMBRAPA, 2010

Fonte: Adaptado pela autora.

Os ensaios de caracterização química bromatológica foram realizados em triplicata, sendo o resultado final dado pela média aritmética dos valores obtidos em cada experimento.

➤ *Teor de extrativos*

Seguindo o método de Soxhlet, amostras de 4 g de biomassa de *P. Giganteus* (PA, PH e PT), *E. crassipes* e *S. auriculata* foram submetidas à extração em aparelho tipo Soxhlet, por 6 h, tendo como solvente a acetona pura (TAYLOR, 2007). Após 6 h de extração o solvente foi removido e o resíduo seco em estufa a 105 °C por 1 h. Calculou-se o teor de extrativo mediante a Eq. (3.6)

$$TE = \frac{m_{re} - m_{rse}}{m_a} \times 100 \quad \text{Eq. (3.6)}$$

Em que: TE representa o teor de extrativos (%); m_{re} , a massa do recipiente com extrativo após secagem (g); m_{rse} , a massa do recipiente com solução de solvente e extrativos (g); e m_a , a massa da amostra inicial (g).

➤ *Teor de lignina*

Para o cálculo de lignina, amostras de 1 g de biomassa de *P. Giganteus* (PA, PH e PT), *E. crassipes* e *S. auriculata*, secas e livres de extrativos, foram submetidas à hidrólise com ácido sulfúrico (4%) durante 5 horas. Após esse período a amostra foi filtrada e lavada com água destilada até neutralidade. O precipitado recolhido após filtração, foi levado à estufa a 105 °C e seco até peso constante. Calculou-se o teor de lignina mediante a Eq. (3.7)

$$TLig = \left(\frac{m_{FL} - m_F}{m_a} \times 100 \right) - TCz \quad \text{Eq. (3.7)}$$

Em que: TLig representa o teor de lignina (%); m_{FL} , a massa do filtro com lignina insolúvel após secagem (g); m_F , a massa do filtro (g); m_a , a massa da amostra inicial (g); e TCz, o teor de cinzas (%).

➤ *Teor de holocelulose*

Transferiu-se 3 g de biomassa de macrófitas secas e livres de extrativos para erlenmeyer de 125 mL contendo 55 mL de água destilada, 3 ml de clorito de sódio (NaClO_2) e 2 ml de ácido acético (CH_3COOH). A mistura foi colocada em banho termostático a 70 °C. A cada 45 minutos adicionou-se mais 3 ml de NaClO_2 e 2 ml de ácido acético CH_3COOH , totalizando 9 adições. Após esse período a amostra foi filtrada e lavada com água destilada até neutralidade. O precipitado recolhido após filtração, foi levado à estufa a 105 °C e seco até peso constante. Calculou-se o teor de holocelulose mediante a Eq. (3.8)

$$THol = \frac{m_{FHol} - m_F}{m_a} \times 100 \quad \text{Eq. (3.8)}$$

Em que: $THol$ representa teor de holocelulose (%); m_{FHol} , a massa do filtro com holocelulose após a secagem (g); m_F , a massa do filtro (g); e m_a , a massa da amostra inicial (g).

➤ *Teor de celulose*

Transferiu-se 1 g da holocelulose resultante da extração em banho termostático para um almofariz contendo 15 mL de solução de hidróxido de sódio - NaOH (17,5%) e 40 ml de água destilada, agitando constantemente por 10 minutos. Após esse período a amostra foi filtrada e lavada com água destilada até neutralidade. O precipitado recolhido após filtração, foi levado à estufa a 105 °C e seco até peso constante. Calculou-se o teor de celulose mediante a Eq. (3.9)

$$TCel = \frac{m_{FCel} - m_F}{m_{aHol}} \times 100 \quad \text{Eq. (3.9)}$$

Em que: $TCel$ representa o teor de extrativos (%); m_{FCel} , a massa do filtro com celulose após secagem (g); m_F , a massa do filtro (g); e m_{aHol} , a massa da amostra de holocelulose inicial (g).

➤ *Teor de hemicelulose*

O teor de hemicelulose foi determinado através da diferença entre os teores de holocelulose e hemicelulose, conforme Eq. (3.10) (EMBRAPA, 2010).

$$THem = THol - TCel \quad \text{Eq. (3.10)}$$

Em que: $THem$ representa o teor de hemicelulose (%).

3.4.2. Composição química elementar

Na caracterização da composição elementar das macrófitas foram executadas 3 diferentes metodologias: CHNS, EDS e empíricas.

O analisador elementar CHNS (Equipamento EA1112 - LEEA149) pertencente ao Laboratório de Espectroanalítica e Eletroanalítica Aplicada (LEEA) - Departamento de Química (DQ), PUC-Rio, foi utilizado na obtenção dos teores

de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre, em base seca, seguindo os procedimentos da Norma ASTM D3172-89 (1997). Calculou-se o teor de Oxigênio por diferença (Eq. 3.11), conforme diretrizes de Bech *et al.* (2009).

$$O = 100 - C - H - N - S - TCz \quad \text{Eq. (3.11)}$$

Em que: O representa o teor de oxigênio (%); C, o teor de carbono (%); H, o teor de hidrogênio (%); N, o teor de nitrogênio (%); S, o teor de enxofre (%); e TCz, o teor de cinzas (%).

A determinação do teor de Cloro, bem como de outros elementos químicos presentes nas biomassas, foi realizada através da técnica de Espectrometria de raios-x por Dispersão de Energia - EDS (LMCT, CETEM) sendo quantificados mediante análises pontuais das micropartículas amostrais, a partir do comprimento de onda de cada elemento químico identificado. Tais análises foram realizadas com Amostras Puras Secas das espécies em estudo.

O método empírico consistiu na análise de C, H, e O através de equações empíricas (Tabela 3.3; Eq. 3.12 a 3.17) desenvolvidas por Parikh *et al.* (2007) e Shen *et al.* (2010), com o intuito de prever as composições elementares da biomassa bruta através da correlação destes elementos com a composição imediata – cinza, voláteis e carbono fixo, obtida experimentalmente.

Tabela 3.3: Equações empíricas para análise da composição química elementar.

PARIKH <i>et al.</i> (2007)	$C = 0,637CF + 0,455MV$	(Eq. 3.12)
	$H = 0,052CF + 0,062MV$	(Eq. 3.13)
	$O = 0,304CF + 0,476MV$	(Eq. 3.14)
SHEN <i>et al.</i> (2010)	$C = 0,635CF + 0,460MV - 0,095TCz$	(Eq. 3.15)
	$H = 0,059CF + 0,060MV + 0,010TCz$	(Eq. 3.16)
	$O = 0,340CF + 0,469MV - 0,023TCz$	(Eq. 3.17)

Fonte: Adaptado pela autora.

Em que: C representa o teor de carbono (%); O, o teor de oxigênio (%); H, o teor de hidrogênio (%); CF, o teor de carbono fixo (%); MV, o teor de materiais voláteis (%); e TCz, o teor de cinzas (%).

Os ensaios de caracterização química elementar foram realizados em triplicata, sendo o resultado final dado pela média aritmética dos valores obtidos em cada experimento.

3.5. Caracterização da composição imediata

As metodologias as quais basearam-se os experimentos de determinação da composição imediata das biomassas, executados em laboratórios da casa XXI, encontram-se especificadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Métodos experimentais para análises de composição imediata.

Análise	Metodologia aplicada	Fonte
Teor de umidade (TU)	Método gravimétrico	IAL, 1985; ASABE, 2010
Teor de materiais voláteis (MV)	ASTM E872-82	ASTM, 2006
Teor de cinzas (TCz)	ASTM E1755-01	ASTM, 2007
Teor de Combustibilidade (TCb)	GPAICS	UFMG, 2008
Teor de carbono fixo (CF)	Equação empírica	NASCIMENTO, 2012

Fonte: Adaptado pela autora.

➤ *Teor de umidade*

O teor de umidade das biomassas foi determinado segundo método gravimétrico, em que, 2 g da amostra fresca foi seca em estufa de circulação forçada de ar NOVA ÉTICA modelo 400/2ND-300, à temperatura de $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 4 horas. Após 4 horas, o material foi transferido para um dessecador até alcançar a temperatura ambiente e pesado em seguida. O teor de umidade, dado em base úmida (% b.u) foi obtido através da Eq. (3.18):

$$TU = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad \text{Eq. (3.18)}$$

Em que: TU, representa o teor de umidade (%); m_i , a massa inicial da biomassa (g); e m_f , a massa final da biomassa após secagem (g).

➤ **Teor de cinzas**

Para a determinação do teor de cinzas, amostras contendo 1 g de biomassa foram acondicionadas em cadinhos de porcelana e levadas para a mufla sob temperatura de $600\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, por um período de 3 horas. Após, o material foi transferido para um dessecador até alcançar a temperatura ambiente e pesado em seguida. O teor de cinzas, dado em base seca (% b.s) foi obtido através da Eq. (3.19):

$$TCz = \left(\frac{m_c}{m_b} \right) \times 100 \quad \text{Eq. (3.19)}$$

Em que: TCz, representa o teor de cinzas (%); m_c , a massa das cinzas (g); e m_b , a massa da biomassa antes da queima (g).

➤ **Teor de materiais voláteis**

Para a determinação do teor de materiais voláteis, amostras contendo 1 g de biomassa foram acondicionadas em cadinhos de porcelana com tampa e levadas para a mufla sob temperatura de $900\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, por um período de 7 minutos. Após, o material foi transferido para um dessecador até alcançar a temperatura ambiente e pesado em seguida. O teor de materiais voláteis, dado em base seca (% b.s) foi obtido através da Eq. (3.20):

$$MV = \left(\frac{m_{mv}}{m_b} \right) \times 100 \quad \text{Eq. (3.20)}$$

Em que:

MV representa o teor de materiais voláteis (%); m_{mv} , a massa volatizada; m_b , a massa inicial da biomassa (g).

➤ **Teor de carbono fixo**

O teor de carbono fixo é uma medida indireta, calculado a partir dos teores de cinza e materiais voláteis, segundo Eq (3.21) (NASCIMENTO, 2012).

$$CF (\%) = 100 - (TCz + MV) \quad \text{Eq. (3.21)}$$

Em que: CF representa o teor de carbono fixo (%); TCz, o teor de cinzas (%); e MV, e teor de materiais voláteis (%).

➤ *Teor de combustibilidade*

O teor de carbono fixo foi calculado a partir dos dados obtidos na determinação do teor de cinzas segundo e Eq. (3.22) (UFMG, 2008).

$$TCb = \left(\frac{m_b - m_c}{m_b} \right) \times 100 \quad \text{Eq. (3.22)}$$

Em que: TCb representa o teor de combustibilidade (%); m_b , a massa da biomassa antes da queima (g); e m_c , a massa da cinza (g)

Os ensaios de composição imediata foram realizados em triplicata, sendo o resultado final dado pela média aritmética dos valores obtidos em cada experimento.

3.6. Caracterização da composição térmica

3.6.1. PCS, PCI e PCU

Métodos experimentais e empíricos foram utilizados na determinação dos Poderes Caloríficos Superior, Inferior e Útil das amostras.

Os testes experimentais para obtenção do Poder Calorífico Superior foram conduzidos no Laboratório de Físico-Química, DQ/PUC-Rio. O PCS foi determinado através de bomba calorimétrica adiabática, trabalhando com uma pressão de 20 atm de O₂ e resolução de 0,001 MJ.kg⁻¹, mediante norma ASTM D240-09 (2009).

O método empírico, por sua vez, consistiu na análise de PCS, PCI e PCU, dados em MJ.Kg⁻¹, através de equações empíricas (Tabela 3.5; Equações 3.23 a 3.30), a partir de dados das análises elementares (CHNS) e imediatas (Tabela 3.4) das biomassas, obtidos experimentalmente.

Tabela 3.5: Equações empíricas para análise das propriedades térmicas.

PARIKH <i>et al.</i> (2005)	$PCS = 0,3536CF + 0,1559MV - 0,0078TCz$	(Eq. 3.23)
	$PCS = 76,56 - 1,3(MV + TCz) - 0,00703 (MV + TCz)^2$	(Eq. 3.24)
	$PCS = 354,3CF + 170,8MV$	(Eq. 3.25)
	$PCS = 0,196CF + 14,119$	(Eq. 3.26)
	$PCS = -10814,08 + 313,3(CF + MV)$	(Eq. 3.27)
MENDELEEV (1949)	$PCI = 339C + 1030H - 109 (O-S) - 25,2 TU$	(Eq. 3.28)
CORTEZ <i>et al.</i> (2008)	$PCI = PCS - \{9,6715[(TU/100-TU)+0,09H](100-TU)\}/100$	(Eq. 3.29)
VALE <i>et al.</i> (2000)	$PCU = PCI \left[\frac{(100-TU)}{100} \right] - 6TU$	(Eq. 3.30)

Fonte: Adaptado pela autora.

Em que: PCS representa o Poder Calorífico Superior (MJ.kg⁻¹); PCI, o Poder Calorífico Inferior (MJ.kg⁻¹); PCU, o teor de materiais voláteis (%), Poder Calorífico Superior (MJ.kg⁻¹).

Com os valores de PCS foi possível estimar a produção máxima de energia por kg de matéria seca de biomassa, conforme diretrizes de Vale *et al.* (2000).

$$PE = PCS \times MS \quad \text{Eq. (3.31a)}$$

Onde: PE representa a produção energética em MJ; PCS, o Poder Calorífico Superior (MJ.kg⁻¹), obtido experimentalmente através de bomba calorimétrica adiabática; e MS, a produção de massa seca por cada kg de biomassa.

Os ensaios de análise térmica (PCI, PCU e PCS) foram realizados em triplicata, sendo o resultado final dado pela média aritmética dos valores obtidos em cada experimento.

3.6.2. Análise termogravimétrica

Os ensaios de análise termogravimétrica com as biomassas aquáticas foram conduzidos em Laboratório da Casa XXI, DEQM/PUC-Rio, em analisador térmico simultâneo (Figura 3.8), modelo Netzsch STA449 - F3 Júpiter.



Figura 3.8: Equipamento utilizado na obtenção das curvas de termogravimetria. Fonte: A autora.

Na obtenção das curvas TG/DTG, as amostras, com massa aproximada de 10 mg, foram submetidas a programação controlada de temperatura (20 °C a 900 °C), sob fluxo contínuo de gás inerte (N₂) de alta pureza, com três diferentes taxas de aquecimento (10, 15 e 20 °C.min⁻¹).

3.7. Estudo cinético

Para a obtenção de resultados que determinam os parâmetros cinéticos (energia de ativação - E_a e fator pré-exponencial - A), optou-se por empregar os seguintes modelos cinéticos livres: isotérmicos - Friedman (1964) - e não isotérmicos - Kissinger (1956) e Ozawa (1965).

O mecanismo de reação, que contribui para a realização da decomposição térmica, foi obtido através das curvas TG/DTG. Para os modelos analisados considerou-se: faixa de temperatura da temperatura ambiente até 900 °C; taxas de aquecimento com variações de 10, 15 e 20 °C.min⁻¹; intervalo de fração decomposta (α) de 0,10 a 0,90; e as massas apresentadas na Tabela 3.6 a seguir.

Tabela 3.6: Dados das massas iniciais das biomassas para os ensaios de TG, em cada taxa de aquecimento.

Biomassa	Massa (g)		
	10 °C.min ⁻¹	15 °C.min ⁻¹	20 °C.min ⁻¹
<i>Cyperus giganteus</i> (PA)	15,3	11,1	11,7
<i>Cyperus giganteus</i> (PH)	-	-	10,5
<i>Cyperus giganteus</i> (PT)	-	-	10,4
<i>Eichhornia crassipes</i>	11,7	15,6	15,3
<i>Salvinia auriculata</i>	9,9	11,2	11,0

Fontes: Dados da pesquisa.

Na determinação dos parâmetros cinéticos das curvas termogravimétricas dinâmicas estudadas, foi utilizada a função integral da equação de Arrhenius, empregando as constantes de velocidade decorrentes do mecanismo de reação (k) mais adequado ao modelo de decomposição térmica de cada biomassa. As reações de degradação de todas as biomassas analisadas foram consideradas como sendo reações de primeira ordem ($n = 1$), baseado nos estudos de Nascimento (2012); Navarro (2015) e Manozzo (2016).

Por questão de falta de disponibilidade de equipamento, não foi possível realizar ensaios termogravimétricos à taxas de aquecimento de 10 e 15 °C. min⁻¹ para a *Cyperus giganteus*, frações correspondentes à folhas e pecíolos (PH) e do caule (PT). Pelo mesmo motivo, os ensaios termogravimétricos não foram feitos em triplicata.

3.8.

Avaliação das possíveis rotas de valorização energética das biomassas analisadas

A avaliação das possíveis rotas de valorização energética das biomassas analisadas, com indicação das mais interessantes para cada biomassa, baseia-se na metodologia heurística proposta por Perlingeiro (2005), adaptada por Batista (2014).

Tal metodologia baseia-se na apresentação de possibilidades de rotas de aproveitamento energético promissoras à formação do produto principal (energia), por meio da elaboração de árvores de estado de processos químicos, em que cada ramo de possibilidades de rotas químicas são construídos a partir da análise crítica

dos dados técnicos/experimentais de caracterização físico-química, além dos requisitos operacionais para a realização das etapas de pré-tratamento e beneficiamento (secagem, compactação, peletização ou briquetagem) da biomassa em estudo. A seleção das rotas químicas também baseia-se nos conceitos de Produção mais Limpa (P+L), visando a redução ou até mesmo a eliminação de causas e efeitos dos desperdícios de matérias prima e energia (PERLINGEIRO, 2005; BATISTA, 2014).

O projeto de construção da árvore de estado de processos químicos, segundo Perlingeiro (2005), envolve duas etapas distintas: síntese e análise. Na etapa de síntese, gera-se o conjunto das estruturas viáveis para o sistema químico de acordo com a interpretação dos dados técnicos de caracterização da biomassa e das rotas tecnológicas. Na etapa de análise, realiza-se a previsão e avaliação do desempenho de cada rota gerada na árvore proposta, através da aplicação de técnicas heurísticas como método indutivo, visando certificar-se que tais rotas forneçam o melhor rendimento possível do produto desejável. As etapas da metodologia heurística estão resumidas no diagrama exposto na Figura 3.9 a seguir.

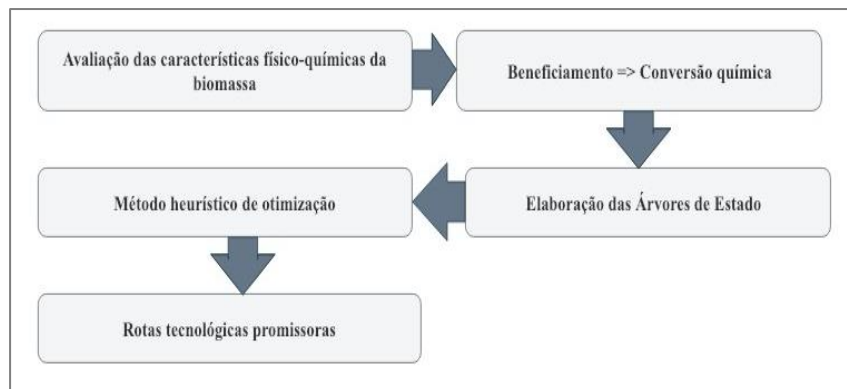


Figura 3.9: Diagrama de blocos apresentando resumidamente as etapas da metodologia heurística .

Fonte: adaptado de Perlingeiro (2005).

A Figura 3.10 apresenta uma sistemática para a síntese do projeto de processo para as podas de controle de *wetlands*, com os principais elementos do problema - tipo de biomassa, tecnologias de pré-tratamento e beneficiamento, tecnologias de conversão química - para elaboração dos ramos das árvores de estado.

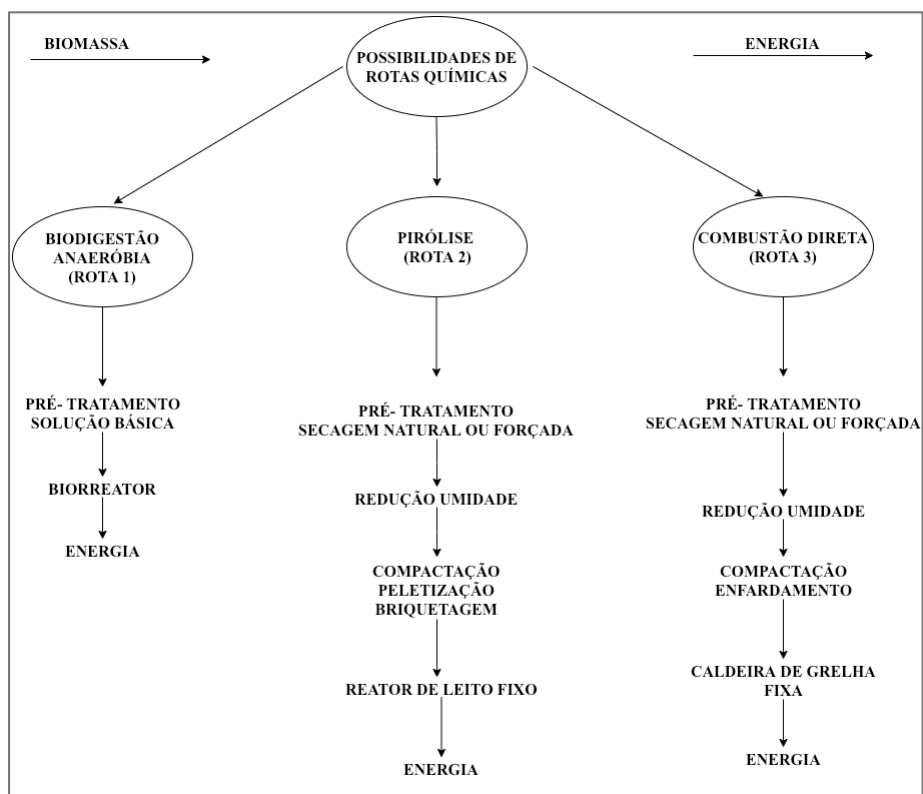


Figura 3.10: O problema do projeto de processos químicos representado por uma árvore de estado.

Fonte: Adaptado de Batista (2014).

4 Resultados e discussões

Os resultados experimentais referentes à caracterização das propriedades físico-químicas, térmicas e cinéticas das biomassas aquáticas em estudo são apresentados e discutidos neste capítulo.

4.1. Propriedades físicas e morfologia

4.1.1. Distribuição granulométrica e diâmetro médio de Sauter

O conhecimento da granulometria das partículas é importante não só para o dimensionamento e escolha do tipo de termoconversor, como para determinar a mistura ideal da biomassa em processos de combustão. As Figura 4.1 a 4.3 apresentam gráficos de distribuição granulométrica das partículas das biomassas estudadas, classificadas em função da fração mássica retida (%) e do diâmetro médio entre peneiras (μm).

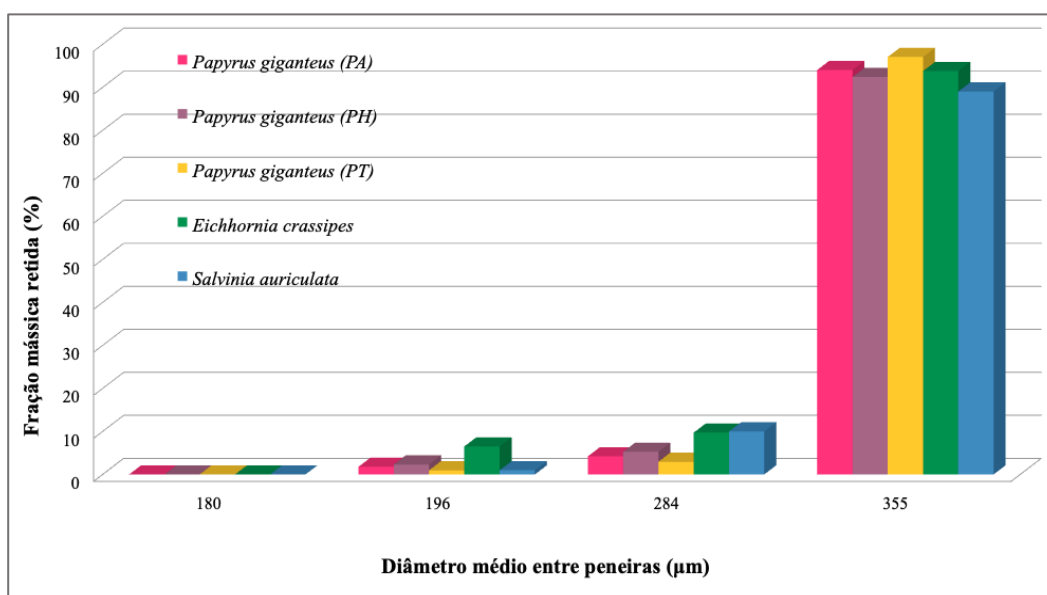


Figura 4.1: Distribuição granulométrica das partículas com menor diâmetro. Fonte: Dados da pesquisa.

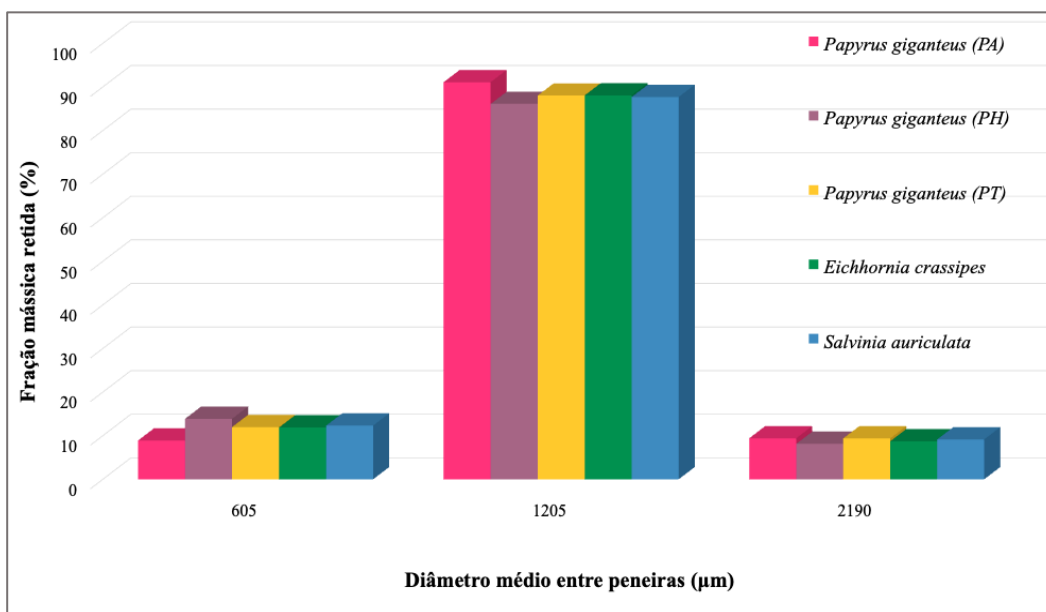


Figura 4.2: Distribuição granulométrica das partículas com diâmetro intermediário. Fonte: Dados da pesquisa.

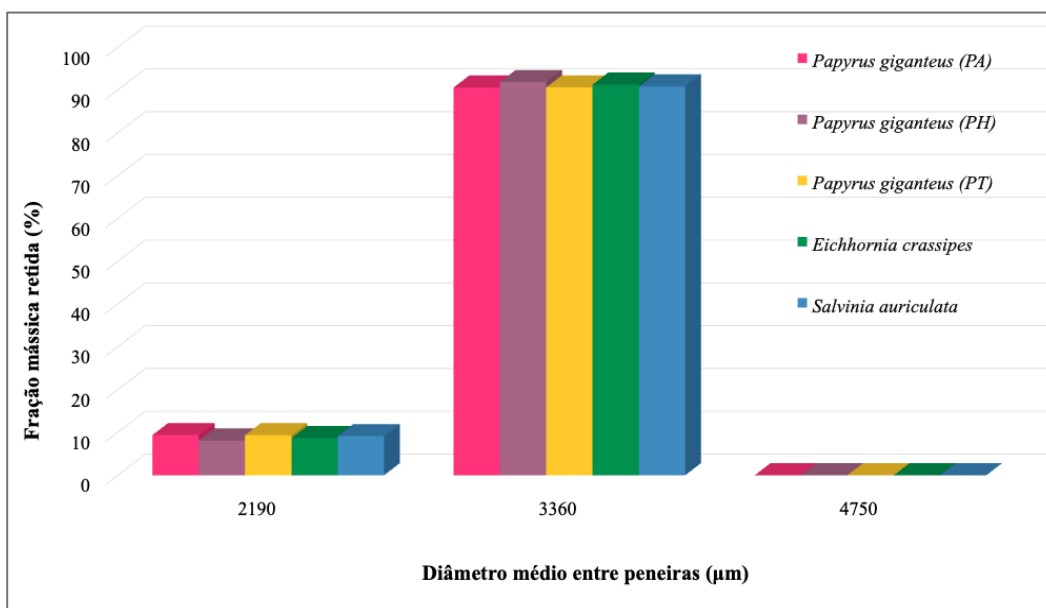


Figura 4.3: Distribuição granulométrica das partículas com maior diâmetro. Fonte: Dados da pesquisa.

Observa-se, em todas as amostras, uma maior predominância, de partículas retidas entre os diâmetros médios 3360 μm (91%, em média), 1205 μm (88%, em média), e 355 μm (93%, em média).

Com os dados das distribuições granulométricas, tendo como referência os diâmetros médios com maior predominância de partículas retidas - 355 μm , 1205 μm e 3360 μm - foi possível calcular os diâmetros médios de Sauter (Tabela 4.1).

Tabela 4.1: Diâmetros médios de Sauter calculados a partir da distribuição granulométrica.

Biomassa	Diâmetro médio de Sauter – \bar{d}_s (μm)		
<i>Cyperus giganteus</i> (PA)	$3364 \pm 7,14$	$1115 \pm 86,73$	$385 \pm 29,95$
<i>Cyperus giganteus</i> (PH)	$3331 \pm 28,96$	$1252 \pm 44,27$	$387 \pm 32,67$
<i>Cyperus giganteus</i> (PT)	$2843 \pm 482,49$	$1072 \pm 136,45$	$379 \pm 24,12$
<i>Eichhornia crassipes</i>	$3240 \pm 114,55$	$991 \pm 210,25$	$363 \pm 7,70$
<i>Salvinia auriculata</i>	$3186 \pm 180,23$	$1099 \pm 106,47$	$349 \pm 5,13$

Fonte: Dados da pesquisa.

Os resultados apresentados na Tabela 4.1 mostraram que o processo de separação granulométrica das amostras foi satisfatório, tendo em vista que as médias dos diâmetros de Sauter calculados diferiram em, no máximo, 15% do diâmetro médio de 3360 μm ; 18% do diâmetro de 1205 μm ; e 9% do diâmetro de 355 μm . Tal resultado pode ser explicado pela elevada porcentagem de massa retida nas peneiras de interesse, superior a 86% para todas as biomassas analisadas.

Para as demais análises de caracterização exibidas ao longo deste trabalho os resultados apresentados dizem respeito aos ensaios realizados com amostras de diâmetro médio aproximado de 355 μm , seguindo recomendação de Miller & Bellan (1997), buscando manter um melhor controle cinético da reação de termoconversão das biomassas.

4.1.2.

Massa específica real, massa específica aparente, porosidade e teor de massa seca

A análise de densidade ou massa específica é uma etapa indispensável quando pretende-se avaliar a qualidade da biomassa para fins energéticos, uma vez que esta representa a quantidade de massa presente em um determinado volume de material (afetando o dimensionamento de todos os equipamentos de transporte e movimentação da biomassa). A Tabela 4.2 apresenta os resultados experimentais para massa específica real (ρ), massa específica aparente (ρ_{ap}), porosidade (ε) e teor de matéria seca (MS) das macrófitas estudadas.

Tabela 4.2: Resultados experimentais para massa específica real (ρ) e aparente (ρ_{ap}), porosidade (ε) e teor de matéria seca (MS).

Biomassa	ρ_{ap} (g.cm ⁻³)	ρ (g.cm ⁻³)	ε (%)	MS (%)
<i>C. giganteus</i> (PA)	0,44 ± 0,03	0,08 ± 0,01	81,50 ± 1,15	15,43 ± 5,05
<i>C. giganteus</i> (PH)	0,77 ± 0,05	0,09 ± 0,01	88,00 ± 0,60	25,00 ± 4,26
<i>C.s giganteus</i> (PT)	0,58 ± 0,15	0,08 ± 0,01	85,50 ± 2,49	14,37 ± 3,41
<i>E. crassipes</i>	0,38 ± 0,01	0,06 ± 0,01	84,25 ± 0,89	4,81 ± 0,65
<i>S. auriculata</i>	0,95 ± 0,13	0,18 ± 0,02	81,25 ± 1,44	4,48 ± 0,33

Fonte: Dados da pesquisa.

Os valores observados para massa específica aparente e real da *S. auriculata* foram próximos aos relatados por Costa *et al.* (2000) em seus estudos, de 1,1 g.cm⁻³ e 0,13 g.cm⁻³, respectivamente. O valor médio de densidade real observado para a *E. crassipes* foi menor que a faixa de valores indicada por Oliveira (2010), para a planta inteira (0,09 - 0,22 g.cm⁻³). Para *C. giganteus*, os valores de massa específica real são favoravelmente comparáveis à faixa de valores reportados por Oliveira (2010) para a macrófita emersa *Typha domingensis* (0,06 - 0,10 g.cm⁻³).

A diferença observada entre as massas específicas real e aparente estão associadas à porosidade das partículas, uma vez que os ensaios de determinação da densidade real excluem a presença dos poros para a determinação do volume do sólido. Plantas aquáticas possuem aerênquimas – tecidos parenquimatosos, esponjosos - bem desenvolvidos, a fim de tornar o corpo da planta mais leve e, com isso, garantir a sustentação ou flutuação dentro da água (PÔMPEO & MOSHINI-CARLOS, 2003); o que explica a elevada taxa de porosidade nessas espécies.

A *Cyperus giganteus* (PH) apresentou maior diferença entre massa específica real e aparente quando comparado às outras biomassas, sendo biomassa com maior porcentagem de porosidade (88%). Isso pode ser explicado, como tido anteriormente, pela presença de aerênquimas. Em macrófitas aquáticas verticais de grande porte, como as da família *Cyperaceae*, os tecidos aerenquimatosos são fundamentais para manter a verticalidade das plantas, garantir a manutenção da forma da folha e permitir o fluxo de oxigênio (KAUL, 1972).

No que diz respeito ao teor de matéria seca, a espécie *C. giganteus* apresentou maior teor de matéria seca, com maior índice (25%) observado em pecíolos e folhas (PH). A *E. crassipes* apresentou teor de MS (4,81%) maior que o encontrado por

Bronzato (2016), de 2,47%, para a mesma espécie. Para *C. giganteus* e *S auriculata*, não foram encontrados, na literatura, valores de referência de teores de matéria seca, para fins de comparação.

Nos vegetais, a matéria seca representa a medida de todos os constituintes do sólido, incluindo carboidratos e gorduras (fontes de energia solar convertidas em energia química pela fotossíntese). Segundo Brito (2015) genótipos¹⁸ que apresentam maior teor de matéria seca são mais promissores para a produção de biomassa, uma vez que proporcionam maior rendimento calorífico.

4.1.3. Morfologia

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica interessante e eficaz para a identificação e avaliação quantitativa de estruturas celulares das biomassas vegetais.

Na Figura 4.4 são apresentadas imagens micrográficas das partículas de menor diâmetro da *E. crassipes*, obtidas antes e após o processo termogravimétrico.

¹⁸ Constituição genética de um organismo.

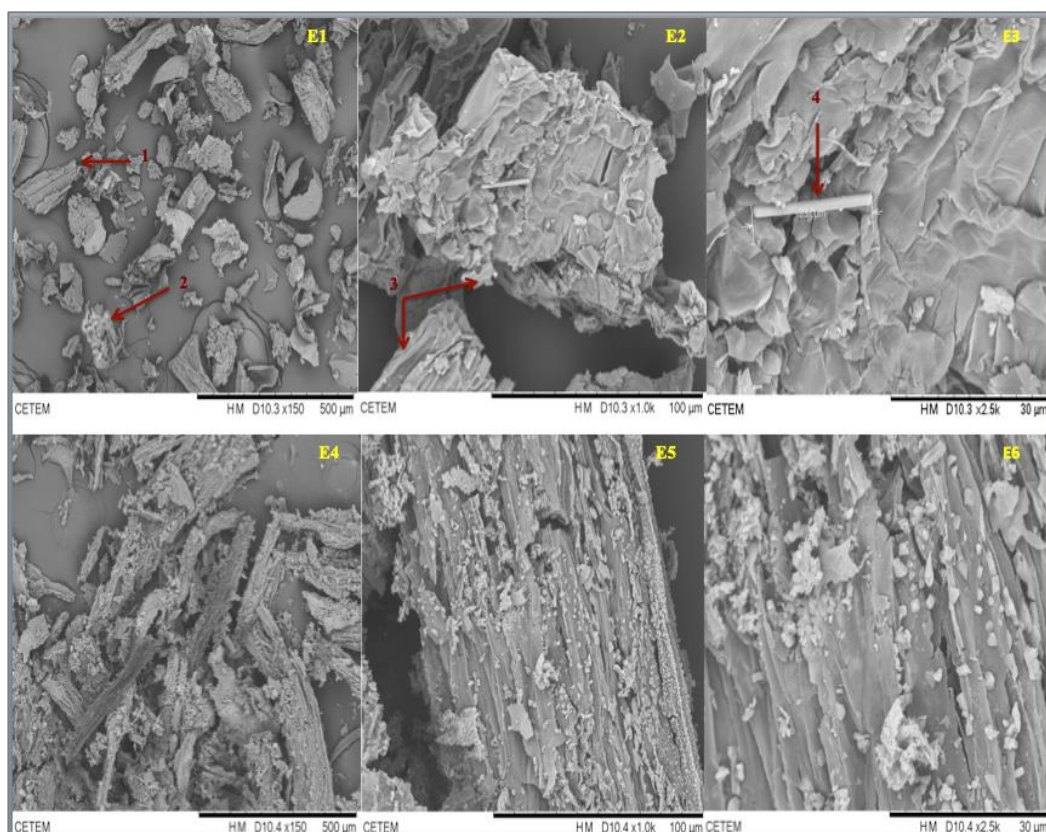


Figura 4.4: Micrografias da *E. crassipes* (ampliação de 500X, 1000X e 2500X): E1 a E3 - amostra pura; E4 a E6 – amostra após processo termogravimétrico. Fonte: Dados da pesquisa.

Nas micrografias da *E. crassipes*, destaca-se a presença de parênquimas paliádico¹⁹ (E1-1) e aerífero (E1-2), esclerênquima (E2-3) e aquênios (E3-4). O esclerênquima é um tecido celular, composto por dois tipos celulares principais – esclereídes e fibras, cujas paredes são compostas por celulose, hemicelulose, substâncias pécicas e ligninas (18 a 35%). As esclereídes se caracterizam por serem células mortas, isodiamétricas e com paredes secundárias espessas e resistentes. Já as fibras são células longas e quase sempre lignificadas, cuja função principal é servir de sustentação para os tecidos vegetativos que perderam a capacidade distensiva (GLÓRIA & GUERREIRO, 2006).

¹⁹ Principal responsável pela realização da fotossíntese nas plantas vasculares. Possui células alongadas, presas umas às outras perpendicularmente à superfície das folhas, formando uma estrutura semelhante à paliçada.

Embora a degradação dos tecidos celulares seja evidente nas micrografias das amostras após termogravimetria (E4 a E6), observa-se a presença de tecidos esclerenquimatosos quase intactos no resíduo particulado.

Nas Figuras 4.5 a 4.7 são apresentadas imagens micrográficas das partículas de menor diâmetro da *C. giganteus* – PA, PH e PT, obtidas antes e após o processo termogravimétrico.

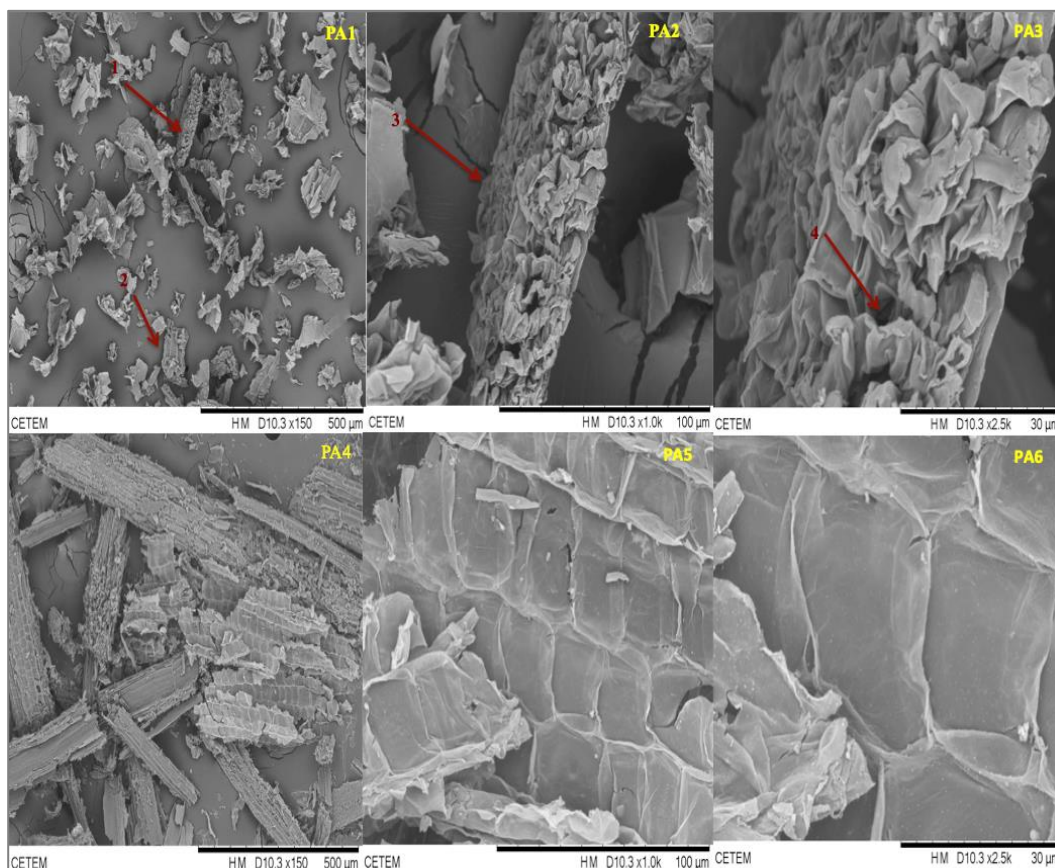


Figura 4.5: Micrografias da *C. giganteus* - PA (ampliação de 500X, 1000X e 2500X): PA1 a PA3- amostra pura; PA4 a PA6 – amostra após processo termogravimétrico. Fonte: Dados da pesquisa.

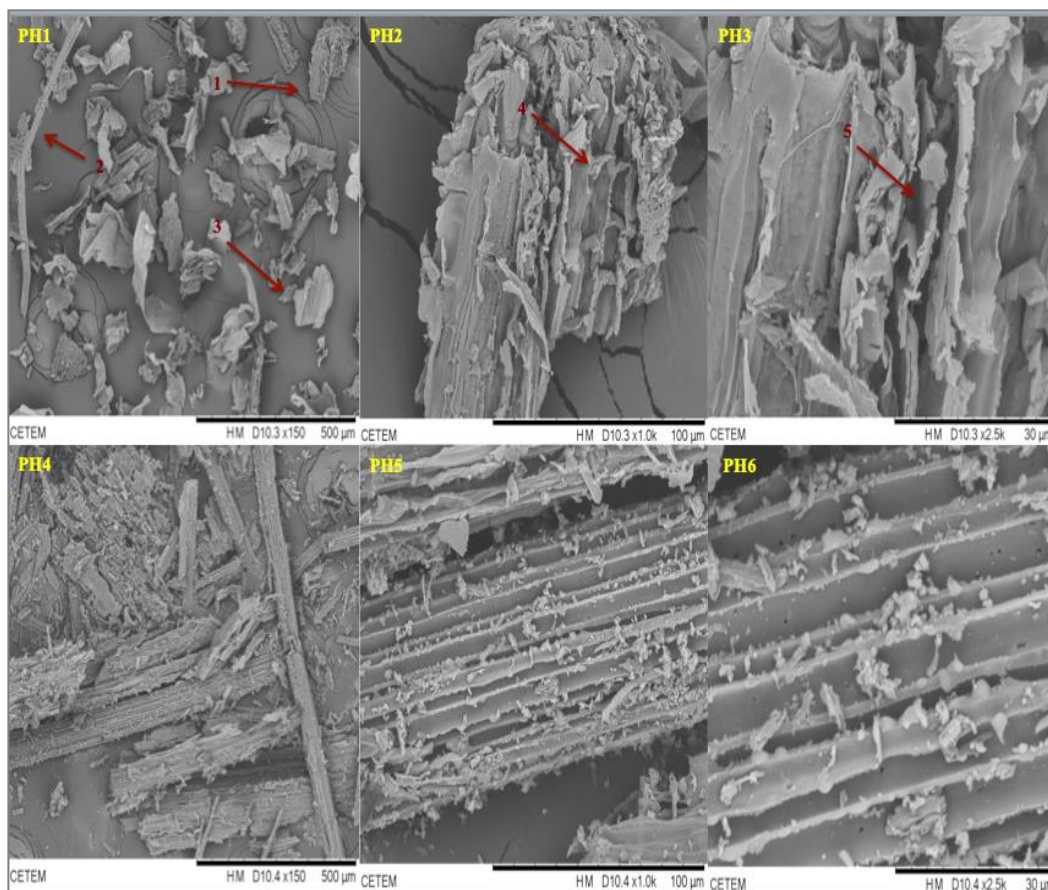


Figura 4.6: Micrografias da *C. giganteus* - PH (ampliação de 500X, 1000X e 2500X): PH1 a PH3- amostra pura, PH4 a PH6 – amostra após processo termogravimétrico. Fonte: Dados da pesquisa.

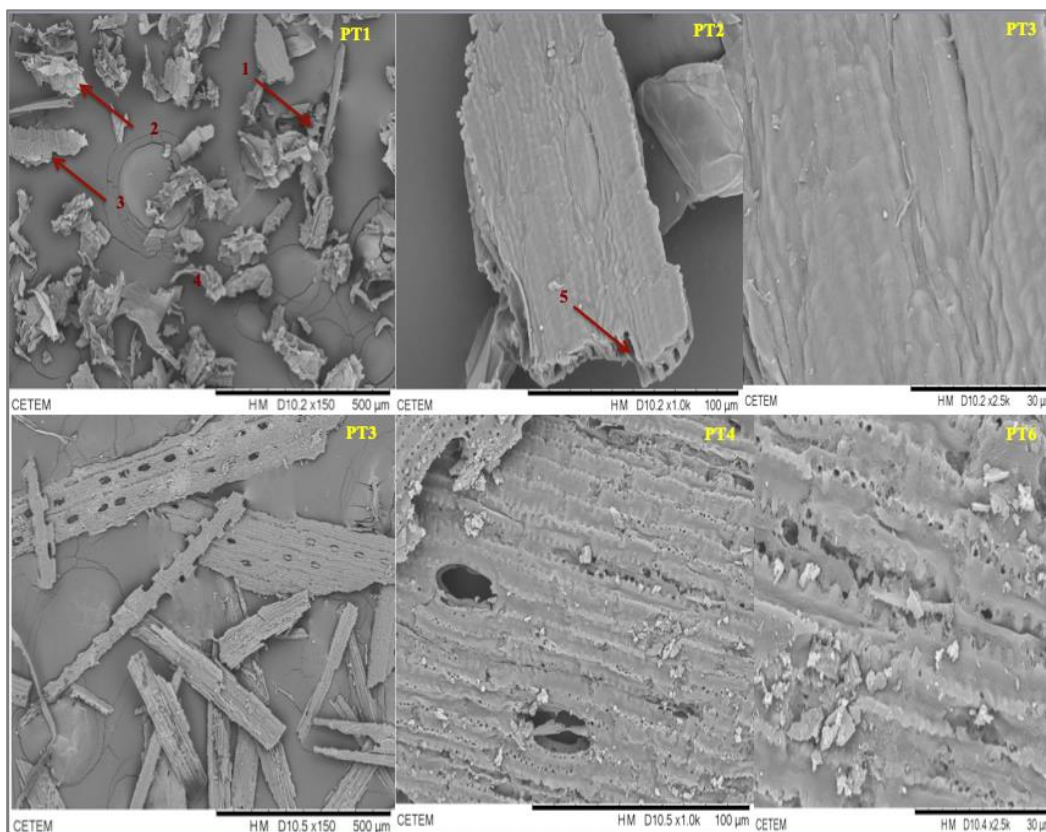


Figura 4.7: Micrografias da *C. giganteus* - PT (ampliação de 500X, 1000X e 2500X): PT1 a PT3- amostra pura, PT4 a PT6 – amostra após processo termogravimétrico. Fonte: Dados da pesquisa.

As imagens das partículas da *C. giganteus* – PA, PH e PT (Figuras 4.5 a 4.7) indicam a presença de parênquimas paliçádico (PA1-1, PH1-2, PT1-2) e aerífero (PA1-2, PH1-3, PT1-3), esclerênquima (PA2-3, PH2-4, PT1-4), tecidos aerenquimatosos (PA3-4, PH3-5, PT2-5) e aquênios (PH1-2, PT1-1).

Percebe-se claramente que não houve degradação completa das biomassas após ensaios de TG até temperatura de 900°C (PA4 a PA6, PH4 a PH6, PT4 a PT6), o que confirma a forte presença de fibras e esclereídes. A aglomeração das esclereídes e fibras conferem à *C. giganteus* alta resistência mecânica, fato que também foi constatado fisicamente durante os processos de triagem e moagem.

Na Figura 4.8 são apresentadas imagens micrográficas das partículas de menor diâmetro da *S. auriculata*, obtidas antes e após o processo termogravimétrico.

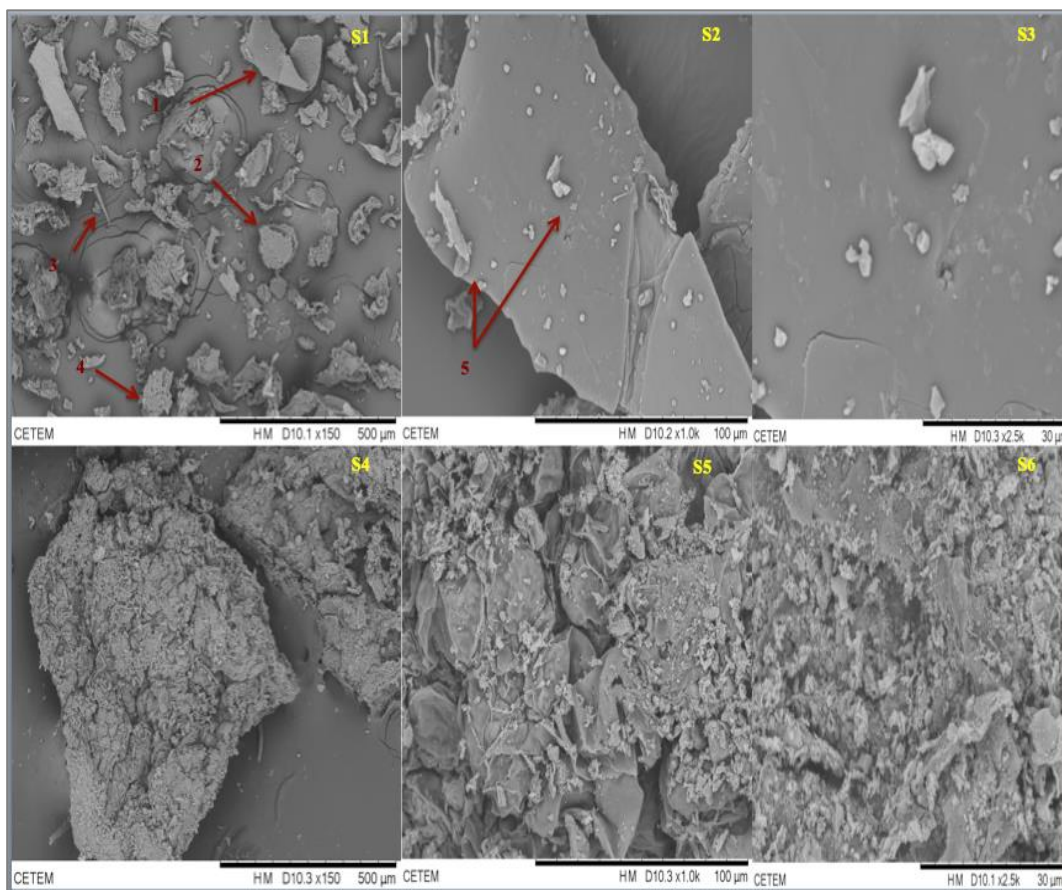


Figura 4.8: Micrografias da *S. auriculata* (ampliação de 500X, 1000X e 2500X): S1 a S3- amostra pura, S4 a S6 – amostra após termogravimetria. Fonte: Dados da pesquisa.

Nas micrografias da *Salvinia auriculata* (Figura 4.8) destacam-se a presença de parênquimas paliçádico (S1-2) e aerífero (S2-4), esclereídes (S1-1, S2-5), e aquênios (S1-3). Diferentemente das outras macrófitas, observa-se maior degradação dos tecidos vegetais da amostra após termogravimetria, embora seja visível os aglomerados de esclereídes resistentes (S4 a S6).

4.2.

Propriedades químicas

4.2.1.

Composição química bromatológica

A análise química bromatológica visa a caracterização dos principais componentes da biomassa, em base seca (Tabela 4.3). Tais parâmetros são de suma importância para a análise quantitativa e qualitativa do processo de bio e termoconversão.

Tabela 4.3: Resultados experimentais para composição química bromatológica.

Biomassa	TE (%)	TLig (%)	TCel (%)	THem (%)
<i>C. giganteus</i> (PA)	1,93 ± 0,13	26,83 ± 4,37	32,65 ± 0,81	31,46 ± 0,48
<i>C. giganteus</i> (PH)	2,27 ± 0,68	20,23 ± 1,61	26,91 ± 0,38	26,21 ± 0,40
<i>C. giganteus</i> (PT)	1,84 ± 0,18	17,32 ± 2,18	27,84 ± 3,47	30,09 ± 3,87
<i>E. crassipes</i>	4,06 ± 0,49	9,99 ± 0,29	20,11 ± 1,45	28,59 ± 2,86
<i>S. auriculata</i>	4,64 ± 0,64	15,66 ± 3,71	9,72 ± 0,80	22,13 ± 2,22

Fonte: Dados da pesquisa. Sendo: TE, o teor de extrativos; TLig, o teor de lignina; TCel, o teor de celulose; e THem, o teor de hemicelulose.

No que diz respeito ao teor de extrativo, as macrófitas flutuantes apresentaram valores duas vezes mais elevados (em média), que a espécie palustre. Em plantas aquáticas, valores de lipídeos e proteínas, segundo Esteves (1998), podem variar em virtude das condições tróficas²⁰ do ambiente em que estão inseridas.

Os valores médios de TE encontrados para a *E. crassipes* e *S. auriculata* foram próximos aos relatados por Henry-Silva & Camargo (2006) e Oliveira (2010), para as macrófitas flutuantes *E. crassipes* (4,73%; 4,61%) e *P. stratiotes* (4,44%).

Para a *C. giganteus* (PA, PH e PT), os teores médios de extrativos ficaram abaixo da variação média (3 - 10 %), relatada por Demirbas (2009), para biomassas vegetais. Entretanto, os valores apresentados encontram-se na faixa de variação reportada por Sponchiado *et al.* (2009), Oliveira (2010) e Nascimento *et al.* (2014), para outras macrófitas emersas, como *Typha domingensis* (0,64 - 2,44%) e *Luziola peruviana* (2,1 - 2,6%).

Em plantas aquáticas, os teores celulose, hemicelulose e principalmente, lignina, são afetados por fatores ambientais como umidade, fotoperíodo, temperatura e luminosidade (VAN SOEST, 1975). A *C. giganteus* (PA), entre as macrófitas analisadas, foi a que apresentou os maiores teores de lignina, celulose e hemicelulose. Os valores de lignina e hemicelulose ficaram próximos da faixa de variação reportada para madeiras de coníferas (25 - 31%) e folhosas (16 - 24%)

²⁰ Relativo à alimentação. No caso das plantas, à disponibilidade de nutrientes necessários ao seu pleno desenvolvimento.

(THOMAS, 1977; SJÖSTRÖM, 1993; IRANMAHBOOB *et al.*, 2002; MORAIS *et al.*, 2005).

Os teores médios celulose, hemicelulose encontrados para a *E. crassipes* foram próximos aos relatados por Mishima *et al.* (2007) e, em seus estudos, de 19,70% e 27,10%, respectivamente. Também são favoravelmente comparáveis aos reportados por Bronzato (2016), para teor de hemicelulose (27,43%) e lignina (8,75%). Porém, divergiram dos valores reportados por Oliveira (2010), Tavares & Santos (2013), e Manozzo (2016), para TLi (3,61%; 3,50%; 12,12%), TCell (24,58%; 26,87%; 23,57%) e THem (25,40%; 23,37%; 24,79%). Essa divergência pode ser atribuída à diferentes metodologias utilizadas na quantificação desses parâmetros, bem como às condições tróficas de cultivo que afetam diretamente esses componentes em plantas aquáticas. Um estudo mais acurado, visando investigar tais variáveis, pode ser recomendável.

Para a *S. auriculata*, o valor médio para o teor de lignina (15,66%) foi próximo ao relatado por Manozzo (2016) para *P. stratiotes* (15,70%).

4.2.2. Composição elementar

Em processos termoquímicos, a composição elementar permite determinar o poder calorífico, bem como as necessidades do agente comburente.

As Tabelas 4.4 e 4.5 apresentam os resultados obtidos experimentalmente (CHNS e EDS) para determinação da composição elementar (C, H, N e O) das macrófitas.

Tabela 4.4: Resultados experimentais (CHNS) para composição química elementar.

Biomassa	C (% b.s)	O (% b.s)	H (% b.s)	N (% b.s)
<i>C. giganteus</i> (PA)	41,03 ± 5,63	43,32 ± 5,58	5,29 ± 1,72	0,95 ± 0,01
<i>C. giganteus</i> (PH)	43,39 ± 7,54	41,78 ± 5,44	5,37 ± 1,74	1,10 ± 0,01
<i>C. giganteus</i> (PT)	41,35 ± 5,55	43,27 ± 5,51	5,22 ± 1,69	0,88 ± 0,01
<i>E. crassipes</i>	40,24 ± 5,97	35,28 ± 3,73	5,03 ± 0,25	5,71 ± 0,40
<i>S. auriculata</i>	45,11 ± 3,46	39,38 ± 5,46	5,81 ± 0,18	5,80 ± 0,09

Fonte: Dados da pesquisa. Sendo: C, teor de carbono; O, teor de oxigênio; H, teor de hidrogênio; e N, teor de nitrogênio.

Tabela 4.5: Resultados experimentais (EDS) para composição química elementar.

Biomassa	C (% b.s)	O (% b.s)	H (% b.s)	N (% b.s)
<i>C. giganteus</i> (PA)	46,71 \pm 2,98	42,05 \pm 0,89	5,22 \pm 0,19	3,42 \pm 0,15
<i>C. giganteus</i> (PH)	53,80 \pm 8,00	38,73 \pm 5,49	5,50 \pm 0,16	0,91 \pm 0,04
<i>C. giganteus</i> (PT)	54,51 \pm 9,43	36,08 \pm 2,81	4,99 \pm 1,05	0,76 \pm 0,35
<i>E. crassipes</i>	44,34 \pm 3,44	35,19 \pm 2,99	5,06 \pm 0,43	4,68 \pm 0,37
<i>S. auriculata</i>	47,41 \pm 3,35	36,63 \pm 3,89	5,77 \pm 0,16	4,90 \pm 0,24

Fonte: Dados da pesquisa.

Como esperado para biomassas aquáticas, Carbono e Oxigênio, por serem os principais componentes elementares, apresentaram os maiores teores, com C variando entre 40 - 45% e O, entre 35 - 43% (CHNS). A *S. auriculata* foi a espécie com maior teor de Hidrogênio observado (5,81%). Para as demais, H variou em torno de 5,03 - 5,37%.

Eichhornia e *Salvinia* apresentaram valores de nitrogênio cinco vezes superiores aos obtidos para a *C. giganteus*, que variou de 0,88% (PT) a 1,10% (PA). A presença de aquênios, verificada nas micrografias, pode explicar essa variação, uma vez que, nesses tecidos, existem reservas energéticas e proteicas, responsáveis diretamente pelo teor de Nitrogênio presente. As condições tróficas do ambiente também podem interferir na presença de nitrogênio nessas plantas, dado que as macrófitas flutuantes em estudo foram retiradas de lagoas de tratamento de esgoto secundário, onde os teores de nitrogênio orgânico presentes no efluente são mais elevados que nas *wetlands* de tratamento terciário, local de coleta da palustre. Segundo relatório de Monitoramento de Efluentes da ETE Ponte dos Leites ÁGUAS DE JUTURNAÍBA, 2015), os teores de N-total são de aproximadamente 105 mg.L⁻¹ na entrada da ETE, 49 mg.L⁻¹ na entrada das *wetlands* e 8 mg.L⁻¹ na saída da ETE.

Assim como as condições tróficas dos ambientes aquáticos podem influenciar nos conteúdos nutricionais dos tecidos vegetais, igualmente é provável a existência de variações intraespecíficas da composição química em função da estrutura vegetal e de diferentes partes das plantas aquáticas. Tal fato fica comprovado comparando-se as análises com CHNS, que representa a média dos componentes elementares presentes na amostra e EDS, que indica a presença desses componentes em uma única partícula amostral. Tais variações também podem explicar, para a *E. crassipes*, a divergência entre os teores médios observados nesse estudo e os

reportados por Oliveira (2010), Tavares & Santos (2013), Manozzo (2016) para C (36,00%; 31,08%; 36,60%), N (2,39%; 1,28%; 2,66%), e O (42,98%; 42,53%; 55,37%).

As Tabelas 4.6 e 4.7 apresentam os resultados obtidos experimentalmente (CHNS e EDS) para determinação da composição elementar (C, H, N e O) das macrófitas.

Tabela 4.6: Resultados empíricos para composição química elementar, através das equações de Parikh *et al* (2007).

Biomassa	C (% b.s)	O (% b.s)	H (% b.s)	N (% b.s)
<i>C. giganteus</i> (PA)	42,35 ± 0,30	40,18 ± 0,28	5,32 ± 0,08	1,10 ± 0,02
<i>C. giganteus</i> (PH)	43,44 ± 0,31	40,32 ± 0,29	5,41 ± 0,12	1,03 ± 0,03
<i>C. giganteus</i> (PT)	42,28 ± 0,30	40,22 ± 0,28	5,42 ± 0,12	1,09 ± 0,02
<i>E. crassipes</i>	40,72 ± 0,29	37,56 ± 1,04	5,06 ± 0,04	5,66 ± 0,08
<i>S. auriculata</i>	44,61 ± 0,32	39,97 ± 0,28	5,44 ± 0,04	5,02 ± 0,21

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 4.7: Resultados empíricos para composição química elementar, através das equações de Shen *et al* (2007).

Biomassa	C (% b.s)	O (% b.s)	H (% b.s)	N (% b.s)
<i>C. giganteus</i> (PA)	41,55 ± 0,59	39,94 ± 0,28	5,26 ± 0,04	1,18 ± 0,02
<i>C. giganteus</i> (PH)	42,81 ± 0,31	40,13 ± 0,28	5,26 ± 0,11	1,12 ± 0,01
<i>C. giganteus</i> (PT)	41,48 ± 0,29	39,98 ± 0,28	5,27 ± 0,07	1,17 ± 0,04
<i>E. crassipes</i>	39,51 ± 1,08	37,32 ± 0,51	5,18 ± 0,07	5,81 ± 0,09
<i>S. auriculata</i>	44,05 ± 3,12	39,89 ± 0,28	5,51 ± 0,11	5,87 ± 0,30

Fonte: Dados da pesquisa.

No que diz respeito aos resultados obtidos empiricamente, através das equações desenvolvidas por Parikh *et al* (2007) e Shen *et al* (2010), estes podem ser comparáveis favoravelmente aos resultados experimentais por CHNS (Tabela 4.4). As equações de Parikh Assim, não só as equações podem ser utilizadas satisfatoriamente para estimar os teores dos principais componentes elementares das macrófitas em estudo, em caso de impedimento da realização das análises experimentais; bem como atestam a validade dos dados experimentais obtidos nas análises das propriedades imediatas.

Outros elementos químicos presentes nas macrófitas – potássio (K), silício (Si), sódio (Na), magnésio (Mg), cálcio (Ca), cloro (Cl) - foram identificados através da técnica de EDS, cujos resultados encontram-se na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Outros elementos químicos presentes nas biomassas (% b.s).

Biomassa	Cl	K	Si	Na	Mg	Ca
<i>C. giganteus</i> (PA)	2,20	4,09	1,34	5,65	1,35	4,70
<i>C. giganteus</i> (PH)	3,09	7,09	3,74	4,04	1,56	4,97
<i>C. giganteus</i> (PT)	2,19	2,71	3,03	2,42	nd*	0,55
<i>E. crassipes</i>	3,16	9,85	0,11	4,44	2,05	7,08
<i>S. auriculata</i>	1,42	3,83	2,75	2,82	2,93	7,01

Fonte: Dados da pesquisa. nd*: não identificado. Sendo: Cl, teor de cloro; K, teor de potássio; Si, teor de silício; Na, teor de sódio; Mg, teor de magnésio; Ca, teor de cálcio.

Na análise, além dos elementos descritos na Tabela 4.5, também foram detectadas na *S. auriculata* a presença de manganês (Mn: 1,27% b.s) e na *E. crassipes*, a presença de fósforo (P: 3,47% b.s).

Teores de enxofre foram desconsiderados para essas plantas, pois ficaram abaixo do limite de detecção dos equipamentos (inferior à 0,1%). Porém, os teores de cloro reportados apresentaram-se acima da média mássica (0,01 - 0,9%) presente na maioria das biomassas vegetais, segundo Khan *et al* (2009). De acordo com Vassilev *et al.* (2010), plantas aquáticas costumam exibir teores mais elevados de Enxofre e Cloro quando comparadas com outras plantas. Variação dos teores desses elementos também podem ser encontrados em partes distintas das plantas: folhas, pecíolos e frutos exibem maiores teores de S e Cl que caules e troncos Vassilev *et al.* (2010). De fato, observa-se pela Tabela 4.5 que a porcentagem de cloro presente na partícula nas folhas e pecíolos da *C. giganteus* – PH (3,09% b.s) é maior que a presente no caule - PT (2,19% b.s) desta mesma planta.

4.3. Composição imediata

As Tabelas 4.9 e 4.10 apresentam os resultados experimentais para a composição imediata das macrófitas analisadas. Os resultados experimentais para

teores de umidade inicial, umidade e combustibilidade estão apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Teores de umidade inicial (TU_i), umidade (TU) e combustibilidade (TCb).

Biomassa	TU _i (% b.u)	TU** (% b.u)	TCb (% b.s)
<i>C. giganteus</i> (PA)	84,57 ± 4,22	12,21 ± 0,09	87,95 ± 2,69
<i>C. giganteus</i> (PH)	75,00 ± 7,20	16,79 ± 1,32	87,97 ± 1,31
<i>C. giganteus</i> (PT)	85,63 ± 4,89	13,05 ± 0,37	87,88 ± 3,09
<i>E. crassipes</i>	95,19 ± 1,49	11,52 ± 0,19	80,96 ± 2,43
<i>S. auriculata</i>	95,52 ± 2,86	15,41 ± 0,15	88,27 ± 3,98

Fonte: Dados da pesquisa. Sendo: TU_i, teor de umidade determinado no processo de pré-secagem, antes da moagem; TU, teor de umidade da amostra seca e moída.

Teores de umidade e cinza das biomassas são dois dos fatores que influenciam fortemente na capacidade de combustão dos biocombustíveis, sendo a capacidade calorífica inversamente proporcional a esses parâmetros: quanto maior a umidade e percentual de produção de cinzas, menor será o poder calorífico do combustível resultante.

As espécies de macrófitas analisadas apresentaram elevados teores de umidade, como era esperado, por se tratarem de plantas de ambiente aquático (75 - 96%). Nas biomassas vegetais o TU pode variar entre 3% a 80%, porém todos os valores encontrados para as taxas de umidade inicial mostraram-se superior à faixa média, sendo os maiores valores (95,19% e 95,52%) registrados nas macrófitas flutuantes *E. crassipes* e *S. auriculata*, respectivamente. Após a secagem forçada, os teores de umidade (TU) mantiveram-se acima de 10% para todas as macrófitas analisadas (11 - 17%).

Para a *E. crassipes*, o teor médio de TU apresentado pela (11,52%) foi menor que o reportado por Manozzo (20016), de 20,86%; e maior que o encontrado por Oliveira (2010), de 10,80%, e Tavares & Santos (2013), de 9,48%, para a mesma espécie. Para *C. giganteus* e *S. auriculata*, não foram encontrados, na literatura, valores de referência de teores de umidade, para fins de comparação.

O teor de combustibilidade (TCb), superior a 80%, é um bom indicador do potencial calorífico das macrófitas estudadas (VALE, 2000). Para as biomassas analisadas, não foram encontrados, na literatura, valores de referência de teores de combustibilidade, para fins de comparação.

Os resultados experimentais para teores de cinzas, materiais voláteis e carbono fixo estão apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Teor de Cinzas (TCz), Material Volátil (MV) e Carbono Fixo (CF).

Biomassa	TCz (% b.s)	MV (% b.s)	CF (% b.s)
<i>C. giganteus</i> (PA)	10,34 ± 1,93	75,11 ± 4,76	14,55 ± 4,62
<i>C. giganteus</i> (PH)	9,69 ± 1,48	74,82 ± 3,62	15,50 ± 5,94
<i>C. giganteus</i> (PT)	10,29 ± 1,75	75,29 ± 4,83	14,41 ± 2,66
<i>E. crassipes</i>	16,07 ± 0,36	70,01 ± 8,16	13,91 ± 1,81
<i>S. auriculata</i>	9,35 ± 0,70	72,15 ± 5,50	18,50 ± 1,39

Fonte: Dados da pesquisa.

Com relação ao teor de cinza, a *E. crassipes* foi a que apresentou o maior valor entre as espécies estudadas (16,07%), porém ainda dentro da taxa média (0,1 - 46%) estudada por Jenkins *et al.* (1998) para biomassas vegetais a maioria das biomassas vegetais e acima dos valores obtidos por Oliveira (2010), de 13,60%; e Manozzo (2016), de 15,28%. Como a *E. crassipes* foi analisada como planta inteira, o alto teor de cinzas pode ser atribuído à contribuição das raízes, que, além de compostos solúveis, costumam reter em seus tecidos algas e microrganismos, que, por sua vez, contêm altas concentrações de materiais insolúveis como silicatos (OLIVEIRA, 2010).

A porcentagem de TCz obtida para a *Salvinia auriculata* (9,35%) foi próximo ao de 10,2% obtido por Thomé (2008) em seus estudos.

Os teores de materiais voláteis e carbono fixo, por sua vez, fornecem informações acerca da facilidade com que as biomassas podem ser convertidas em insumo energético. As macrófitas apresentaram teores de MV acima de 70%, CF em torno de 13,91% a 18,50% e, proporção MV/CF superior a 3,50.

4.4. Propriedades térmicas

4.4.1. Poder Calorífico Superior, Inferior e Útil

O poder calorífico da biomassa está diretamente relacionado com a efetividade do biocombustível. Por definição, quanto maior o poder calorífico, maior será a energia liberada por massa de combustível.

Os resultados experimentais para Poder Calorífico Superior, dados em MJ.kg^{-1} , estão representados nas Tabelas 4.11.

Tabela 4.11: Poder Calorífico Superior (PCS), obtido através de Bomba Calorimétrica.

Biomassa	PCS (MJ.kg^{-1})
<i>C. giganteus</i> (PA)	$14,88 \pm 0,95$
<i>C. giganteus</i> (PH)	$16,19 \pm 2,17$
<i>C. giganteus</i> (PT)	$15,27 \pm 1,23$
<i>E. crassipes</i>	$15,89 \pm 4,43$
<i>S. auriculata</i>	$20,61 \pm 1,54$

Fonte: Dados da pesquisa.

Para Moraes *et al.* (2005), considera-se energeticamente aproveitável a biomassa com TCz inferior a 25% e PCS maior que $14,65 \text{ MJ.kg}^{-1}$, requisitos preenchidos por todas as macrófitas apresentadas, uma vez que os teores de cinza variaram em torno de 9-16% (Tabela 4.7) e o PCS entre 14,88 a $20,61 \text{ MJ.kg}^{-1}$ (Tabela 4.8).

No que diz respeito aos resultados experimentais, das biomassas analisadas, a *S. auriculata* foi a que apresentou maior poder calorífico superior (20,61%). Tal valor justifica-se pelos teores de carbono e hidrogênio presentes nessa planta, que, juntos, somam 50,92%. Demirbas (2009) destaca que o PCS de biomassas em geral é influenciado positivamente pelos teores de carbono e hidrogênio.

Os valores obtidos para o potencial calórico da planta inteira de *E. crassipes* foram superiores aos investigados por Oliveira (2010) e Manozzo (2016) de 14,72 e $12,96 \text{ MJ.kg}^{-1}$, respectivamente. Tal diferença pode ser explicada pelas condições tróficas do ambiente aquático, capazes de influenciar nos conteúdos nutricionais dos tecidos vegetais e, por conseguinte, no potencial calórico. As macrófitas analisadas por Oliveira (2010) foram coletadas no Setor de Aquicultura da Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia (UNESP, Botucatu – SP). Já as

analisadas por Manozzo (2016) foram retiradas do Lago de Itaipu, Foz do Iguaçu. Em um ambiente como a ETE, há uma maior oferta de nutrientes, o que contribui favoravelmente para constituição nutricional das plantas aquáticas. De fato, as concentrações de carbono e nitrogênio (Tabela 4.4) encontradas para as biomassas em estudo foram superiores às reportadas por esses autores.

Os resultados empíricos para Poder Calorífico Superior, dados em MJ.kg⁻¹, estão representados nas Tabelas 4.12.

Tabela 4.12: Poder Calorífico Superior (PCS), obtido através das Equações de Parikh *et al.* (2005).

Biomassa	Equações (PARIKH <i>et al.</i> , 2005)				
	3.23	3.24	3.25	3.26	3.27
<i>C. gig.</i> (PA)	16,77 ± 0,06	16,81 ± 0,02	17,98 ± 0,06	16,97 ± 0,05	17,28 ± 0,03
<i>C. gig.</i> (PH)	17,07 ± 0,02	16,91 ± 0,01	18,27 ± 1,30	17,16 ± 0,01	17,48 ± 0,05
<i>C. gig.</i> (PT)	16,75 ± 0,03	16,79 ± 0,02	17,97 ± 0,03	16,94 ± 0,03	17,29 ± 0,03
<i>E. crassipes</i>	15,71 ± 1,71	16,75 ± 0,27	16,89 ± 0,61	16,85 ± 0,60	15,48 ± 0,16
<i>S. auriculata</i>	17,72 ± 0,64	17,30 ± 0,05	18,88 ± 0,67	17,14 ± 0,35	17,59 ± 0,55

Fonte: Dados da pesquisa. Resultados referentes as equações de Parikh *et al.* (2005) apresentadas na Tabela 3.4.

Com relação ao métodos empíricos, considerando erro relativo de até cerca de 15%, as equações que melhor se adequaram, para a obtenção do PCS das espécies analisadas, foram 3.11 e 3.14, de Parikh *et al.* (2005).

Os resultados experimentais e empíricos para Poder Calorífico Inferior e Útil, dados em MJ.kg⁻¹, estão representados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13: Poder Calorífico Calculado - PCI, PCU - em MJ.kg⁻¹.

Biomassa	MENDELEEV (1949)		CORTEZ <i>et al.</i> (2008)	
	PCI	PCU	PCI	PCU
<i>C. giganteus</i> (PA)	13,38 ± 2,21	11,74 ± 1,72	11,70 ± 0,91	10,05 ± 0,61
<i>C. giganteus</i> (PH)	13,90 ± 2,38	11,46 ± 1,48	13,24 ± 0,75	10,91 ± 2,65
<i>C. giganteus</i> (PT)	13,31 ± 2,20	11,49 ± 1,60	12,07 ± 1,76	10,41 ± 1,33
<i>E. crassipes</i>	13,92 ± 2,15	12,24 ± 1,89	12,69 ± 1,87	11,16 ± 0,29
<i>S. auriculata</i>	15,42 ± 1,54	12,95 ± 1,64	17,13 ± 1,64	14,40 ± 1,24

Fonte: Dados da pesquisa.

Sobre o Poder Calorífico Inferior, Nogueira & Lora (2003) afirmam que este costuma ser cerca de 10 - 20% menor que o PCS para todas as biomassas vegetais, uma vez que considera o calor latente de condensação do vapor de água presente nos produtos de combustão. A variação média entre PCI e PCS (Tabela 4.10) foi de 10,08% (*C. giganteus* – PA) a 25,18% (*S. auriculata*), com a equação de Mendeleev (1949); e 16,89% (*S. auriculata*) a 21,37% (*C. giganteus* – PA), com a equação de Cortez *et al.* (2008). O Poder Calorífico Útil pouco variou entre as espécies analisadas, 11,46 -12,45 MJ.kg⁻¹ (MENDELEEV, 1949); 10,05 - 14,40 MJ.kg⁻¹ (CORTEZ *et al.*, 2008)), evidenciando um potencial energético bastante similar, ficando a questão do processamento e manuseio das biomassas como fatores importantes na escolha da via de valorização energética (em especial no caso da queima direta).

O potencial médio de produção energética dos insumos gerados na ETE Ponte dos Leites é apresentado na Tabela 4.14. Para o cálculo foram considerados: o PCS médio entre as macrófitas analisadas, obtido experimentalmente por bomba calorimétrica, bem como a média de produção de matéria seca por kg de resíduos de podas de controle,

Tabela 4.14: Produtividade e potencial médio de Produção energética.

Produção média mensal		PCS médio (MJ.kg ⁻¹)	Área total das lagoas (ha)	Produtividade (ton b.s. ha ⁻¹ .mês ⁻¹)	Produção Energética (MJ. mês ⁻¹)
(ton b.u mês⁻¹)	(ton b.s mês⁻¹)				
45	5,98	16,58	6,8	0,88	99.024,93

Fonte: Dados da pesquisa.

Com um poder calorífico superior médio de 16,58 MJ.kg⁻¹ e produção mensal de 45 toneladas de resíduo de podas de controle, o potencial médio de produção energética dos insumos gerados na ETE Ponte dos Leites é de aproximadamente 99.025 MJ.mês⁻¹.

4.4.2. Análise termogravimétrica

As macrófitas foram analisadas via processo de termogravimetria, visando a observação das características de degradação das diferentes espécies de macrófitas. Na análise termogravimétrica, buscou-se avaliar as seguintes influências nas curvas TGA/DTG: natureza da biomassa e taxa de aquecimento.

4.4.2.1. Influência da natureza da biomassa.

Para avaliar a influência da natureza da biomassa nos eventos de degradação térmica, testes de termogravimetria foram realizados com taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e amostras secas (estufa $120\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora) com massas de aproximadamente 10 mg. Estes testes foram aplicados em amostras de *Cyperus giganteus* (PA, PH e PT), *Eichhornia crassipes* e *Salvinia auriculata*.

As Figuras 4.9 a 4.12 apresentam os resultados das curvas TGA e DTG, da influência da natureza da biomassa nos eventos de degradação.

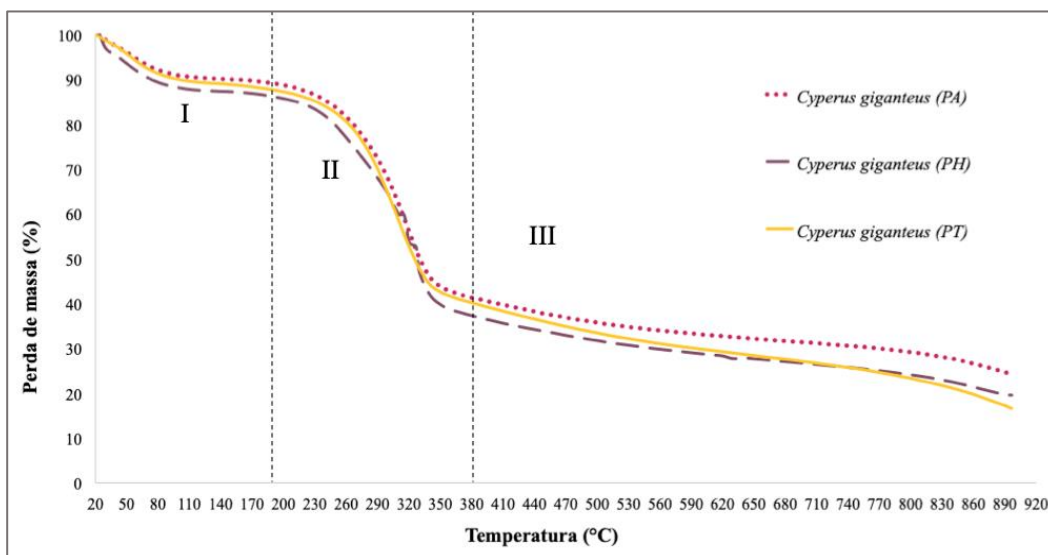


Figura 4.9: Influência da natureza das biomassas (*C. giganteus* – PA, PH e PT) nas curvas termogravimétricas TGA. Fonte: Dados da pesquisa.

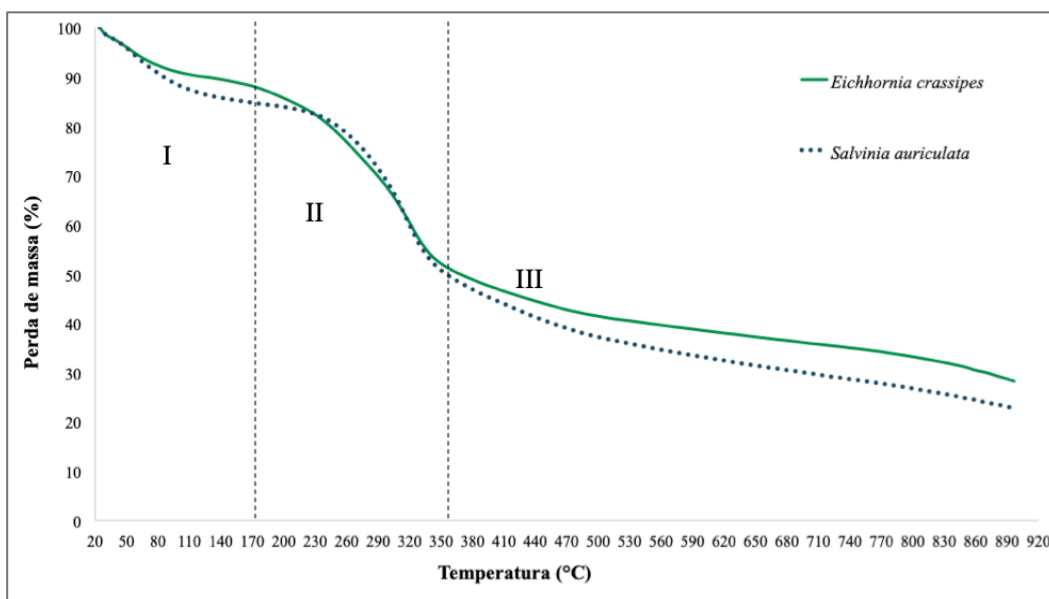


Figura 4.10: Influência da natureza das biomassas (*E. crassipes* e *S. auriculata*) nas curvas termogravimétricas TGA. Fonte: Dados da pesquisa.

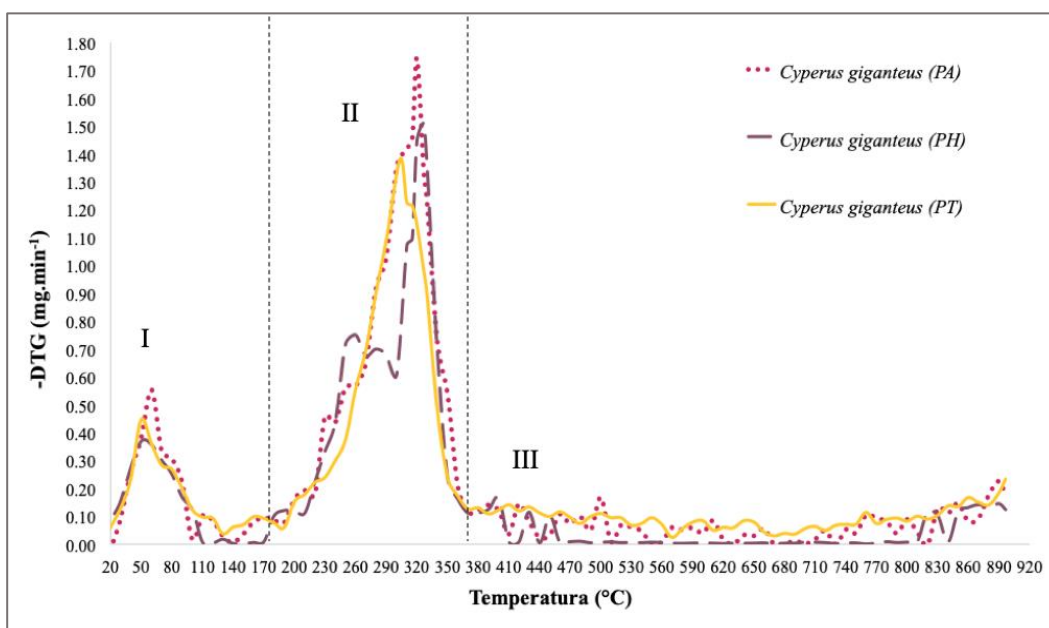


Figura 4.11: Influência da natureza das biomassas (*C. giganteus* – PA, PH e PT) nas curvas termogravimétricas DTG. Fonte: Dados da pesquisa.

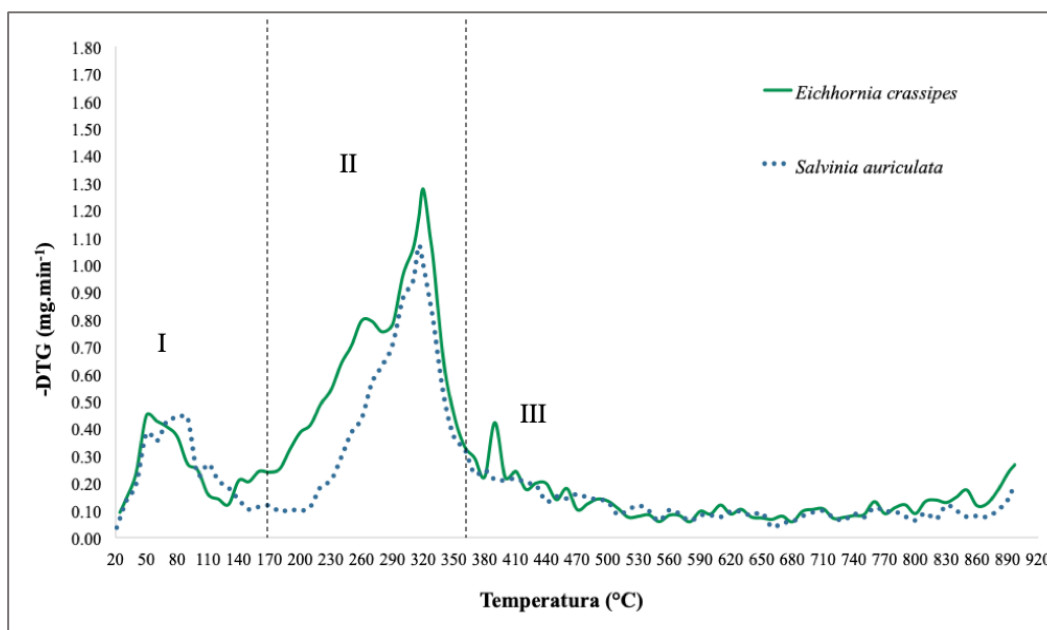


Figura 4.12: Influência da natureza das biomassas (*E. crassipes* e *S. auriculata*) nas curvas termogravimétricas DTG. Fonte: Dados da pesquisa.

Observando-se atentamente as curvas TGA/DTG, é possível notar, como esperado, a formação de três regiões distintas de perda de massa:

- ✓ Região I (20 – 140 °C): atribuída principalmente à perda de umidade pela evaporação de água adsorvida nas amostras;
- ✓ Região II (140 – 380 °C): atribuída à degradação da hemicelulose (140 – 260 °C) e celulose, com picos característicos nas curvas DTG (300 – 327 °C). É possível observar, nesta região, a presença de dois picos para *C. giganteus* (PH) e *E. crassipes*, bem como um ombro e um pico para *C. giganteus* (PA e PT) e *S. auriculata*; possivelmente devido a sobreposição das reações de degradação de hemicelulose e celulose. Tal fato está associado à diferença de composição química das biomassas analisadas (NASCIMENTO, 2012; MÉSZÁROS *et al.*, 2007).
- ✓ Região III (acima de 380 °C): região sem picos característicos, atribuída principalmente a decomposição da lignina.

Através dos dados obtidos pela termogravimetria, foi possível determinar, para cada uma das zonas de degradação, as Temperaturas Iniciais (T_i) e Finais (T_f) de degradação; a Temperatura da Taxa Máxima de Degradação ($T_{máx}$),

caracterizada pelo pico de maior amplitude da curva DTG; a Taxa de Degradação (Td) e a Variação de Perda de Massa (Δ_m), compilados nas Tabelas 4.15 a 4.17.

Tabela 4.15: Dados referentes à perda de massa na Região I.

Biomassa	Ti (°C)	Tf (°C)	Tmáx (°C)	Td (%.°C⁻¹)	Δ_m (%)
<i>C. giganteus</i> (PA)	22,97	99,59	51,45	0,13	9,95
<i>C. giganteus</i> (PH)	24,10	135,27	59,99	0,11	12,68
<i>C. giganteus</i> (PT)	19,58	120,55	54,91	0,11	11,01
<i>E. crassipes</i>	24,49	122,13	56,17	0,11	10,48
<i>S. auriculata</i>	21,48	135,61	86,93	0,12	14,20

Fonte: Dados da pesquisa

Tabela 4.16: Dados referentes à perda de massa na Região II.

Biomassa	Ti (°C)	Tf (°C)	Tmáx (°C)	Td (%.°C⁻¹)	Δ_m (%)
<i>C. giganteus</i> (PA)	276,99	352,55	320,14	0,67	50,53
<i>C. giganteus</i> (PH)	282,55	372,27	326,87	0,58	52,02
<i>C. giganteus</i> (PT)	264,28	356,28	303,47	0,56	51,37
<i>E. crassipes</i>	282,97	353,33	320,07	0,62	43,68
<i>S. auriculata</i>	274,23	345,03	315,56	0,60	42,80

Fonte: Dados da pesquisa

Tabela 4.17: Dados referentes à perda de massa na Região III.

Biomassa	Ti (°C)	Tf (°C)	Tmáx (°C)	Td (%.°C⁻¹)	Δ_m (%)
<i>C. giganteus</i> (PA)	409,82	548,89	425,35	0,11	15,05
<i>C. giganteus</i> (PH)	380,07	525,38	411,53	0,11	15,78
<i>C. giganteus</i> (PT)	380,03	582,47	405,05	0,10	21,04
<i>E. crassipes</i>	380,00	493,18	432,84	0,18	20,63
<i>S. auriculata</i>	440,54	562,76	470,60	0,17	20,24

Fonte: Dados da pesquisa

Segundo Riegel *et al.* (2008), os componentes bromatológicos determinam o comportamento degradativo da biomassa em análise, refletindo diretamente no resultado da pirólise. A perda de massa mais acentuada na região II está associada à degradação da celulose e hemicelulose. Tais elementos, devido à estrutura química, possuem estabilidade térmica menor que a lignina, o que favorece o processo de desvolatilização.

De acordo com os resultados expostos acima, a região II foi a que apresentou maior percentagem de perda de massa, tendo a *Cyperus giganteus* (PH) exibido, entre as cinco biomassas analisadas, o mais elevado teor de perda de massa (52%). Também constatou-se, nesta região, a maior taxa de degradação das amostras, variando entre 0,56 a 0,67 %. $^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Como o processo de degradação dos componentes lignocelulósicos ocorrem simultaneamente na termoconversão, fica difícil estimar os teores de lignina, célula e hemicelulose apenas com a análise das curvas termogravimétricas, ou mesmo compará-los com os resultados experimentais. Entretanto, considerando que não houve degradação completa das biomassas após ensaios de TG (Figuras 4.4 a 4.8), e, analisando os dados experimentais dos teores de lignina, celulose, e hemicelulose (Tabela 4.3), pode-se afirmar que não há discrepância destes com os dados obtidos para variação de perda de massa por termogravimetria nas regiões II e III (Figuras 4.9 a 4.12, Tabelas 4.16 e 4.17).

4.4.2.2.

Influência da taxa de aquecimento.

Testes de termogravimetria em amostras (10 mg) de *Cyperus giganteus* (PA), *Eichhornia crassipes* e *Salvinia auriculata* foram aplicados com o intuito de investigar a influência de diferentes taxas de aquecimento na degradação da biomassa. Para este fim, foram escolhidas as taxas de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, 15 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e 20 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

As Figuras 4.13 a 4.15 apresentam as curvas DTG das diferentes taxas de aquecimento, respectivas às biomassas selecionadas para este estudo.

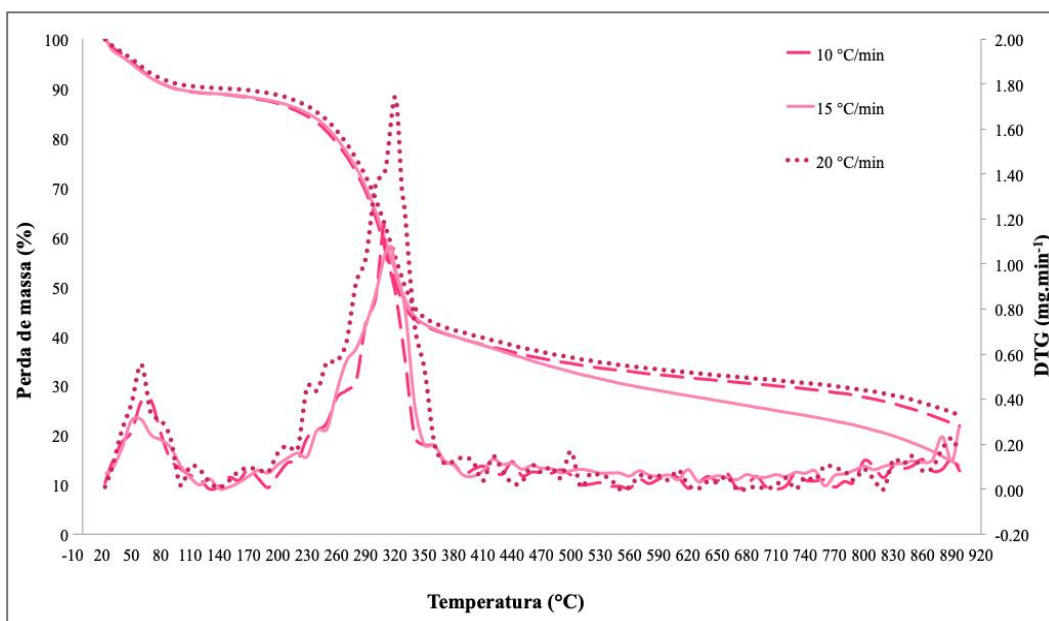


Figura 4.13: Influência da taxa de aquecimento na degradação da amostra de *C. giganteus* (PA).

Fonte: Dados da pesquisa.

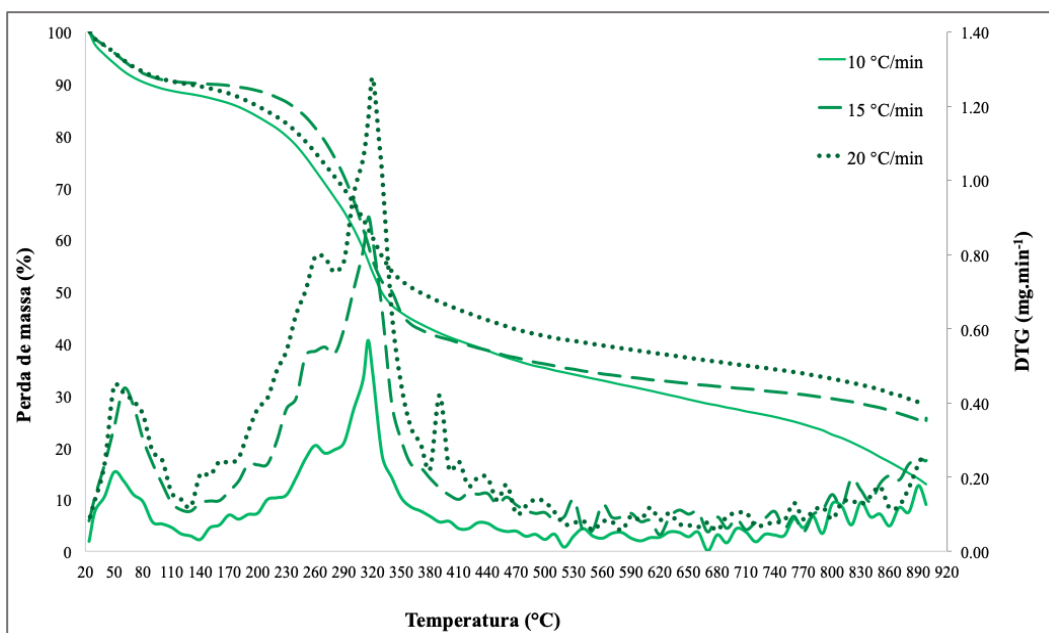


Figura 4.14: Influência da taxa de aquecimento na degradação da amostra de *E. crassipes*. Fonte:

Dados da pesquisa.

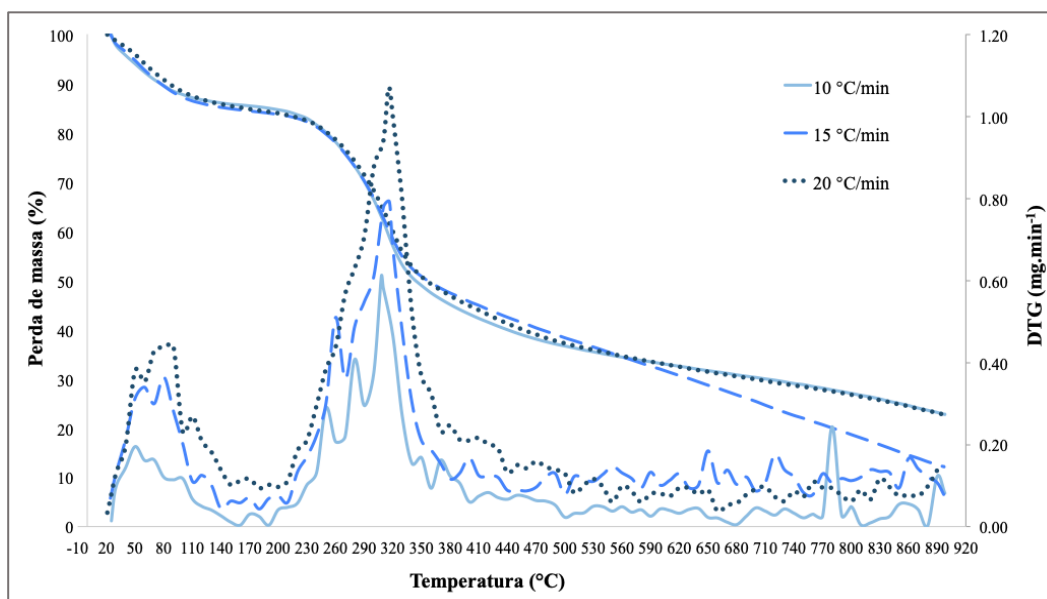


Figura 4.15: Influência da taxa de aquecimento na degradação da amostra de *S. auriculata*. Fonte: Dados da pesquisa.

Nota-se, nas Figuras 4.14 e 4.15, relacionadas à *E. crassipes* e *S. auriculata*, respectivamente, uma relação direta entre o aumento da taxa de aquecimento e a taxa de máxima perda de massa, evidenciada por picos de maior amplitude das curvas DTG das partículas. Para a *C. giganteus* (PA) (Figura 4.13), as curvas DTG de 10 °C.min⁻¹ e 15 °C.min⁻¹ quase se sobrepõem, sendo os picos referentes às regiões I e II um pouco mais acentuados na curva de menor taxa de 10 °C.min⁻¹.

Os resultados da relação entre a taxa de aquecimento e a perda de massa estão apresentados nas Tabelas 4.18 a 4.20.

Tabela 4.18: Relação entre a taxa de aquecimento e perda de massa da *C. giganteus* (PA).

Taxa de aquecimento	10 °C.min ⁻¹	15 °C.min ⁻¹	20 °C.min ⁻¹
T _{máx} (°C)	308,02	316,28	320,14
Perda massa (%)	58,93	55,48	55,95
dm.dt ⁻¹	1,17	1,08	1,74

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 4.19: Relação entre a taxa de aquecimento e perda de massa da *E. crassipes*.

Taxa de aquecimento	10 °C.min ⁻¹	15 °C.min ⁻¹	20 °C.min ⁻¹
T _{máx} (°C)	315,21	315,70	320,07
Perda massa (%)	59,72	58,83	60,38
dm.dt ⁻¹	0,57	0,90	1,28

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 4.20: Relação entre a taxa de aquecimento e perda de massa da *S. auriculata*.

Taxa de aquecimento	10 °C.min ⁻¹	15 °C.min ⁻¹	20 °C.min ⁻¹
T _{máx} (°C)	307,94	316,35	315,56
Perda massa (%)	62,94	59,98	61,92
dm.dt ⁻¹	0,61	0,79	1,07

Fonte: Dados da pesquisa.

O aumento da taxa de aquecimento contribuiu para que a máxima perda de massa das biomassas ocorresse em temperaturas mais elevadas, comportamento reportado por vários autores para biomassas lignocelulósicas (VAMVUKA *et al.*, 2003; JEGUIRIM & TROUVÉ, 2009; POLETTTO *et al.*, 2010; OLIVEIRA, 2010; VAMVUKA & SFAKIOTAKIS, 2011; NASCIMENTO, 2012; MANOZZO, 2016).

Os eventos observados nas curvas DTG, resultantes do aumento da taxa de aquecimento podem estar atrelados a limitação de transferência de calor e massa, devido à diferença de temperatura entre o termoconversor e as partículas de biomassa, o que conduz à diferentes processos de desvolatilização, resultando em uma degradação retardada, que tende a deslocar as temperaturas de pico para temperaturas superiores. Variações em relação à pirólise das macrófitas em estudo também podem estar relacionadas à densidade e umidade (quantidade de líquidos) que cada uma apresenta (NASCIMENTO, 2012; MANOZZO, 2016).

4.5. Estudo cinético

A análise cinética das biomassas aquáticas consistiu na determinação da Energia de ativação (*Ea*) da reação de degradação e do Fator pré-exponencial (*A*), a partir dos seguintes modelos cinéticos livres: isotérmicos - Friedman (1964) - e não isotérmicos - Kissinger (1956) e Ozawa (1965).

4.5.1. Modelo cinético de Friedman

Segundo o modelo cinético isotérmico de Friedman, a análise cinética de reação no estado sólido pode ser descrita por meio de equações que permitem estimar valores para a Energia de Ativação em função do grau de conversão, sem a necessidade de estabelecer hipóteses iniciais sobre o modelo cinético da reação (BUDRUGEAC *et al.*, 2001; MANOZZO, 2016).

As Figuras 4.16 a 4.18 apresentam as linearizações obtidas com o modelo cinético de Friedman para *C. giganteus* (PA), *E. crassipes* e *S. auriculata*, respectivamente.

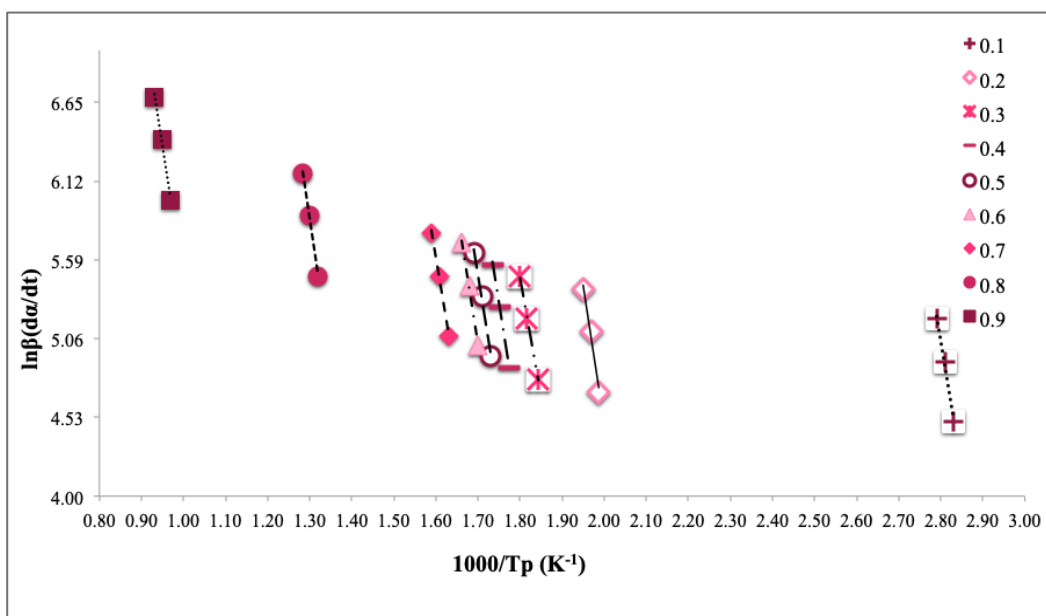


Figura 4.16: Linearizações obtidas com o modelo de Friedman na análise cinética de decomposição térmica da *C. giganteus* (PA). Fonte: Dados da pesquisa.

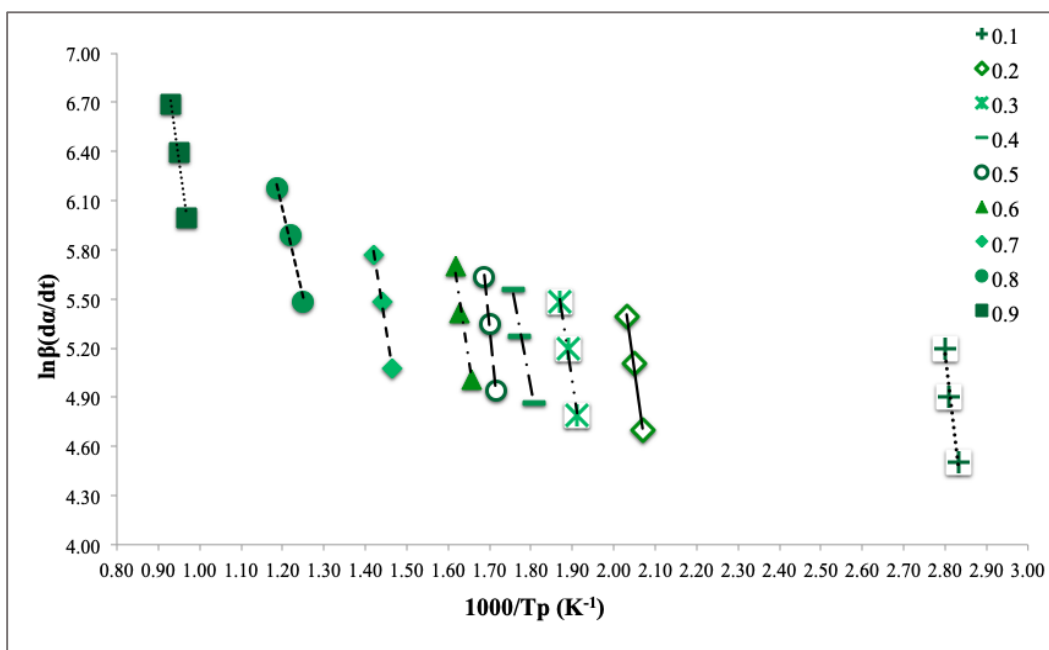


Figura 4.17: Linearizações obtidas com o modelo de Friedman na análise cinética de decomposição térmica da *E. crassipes*. Fonte: Dados da pesquisa.

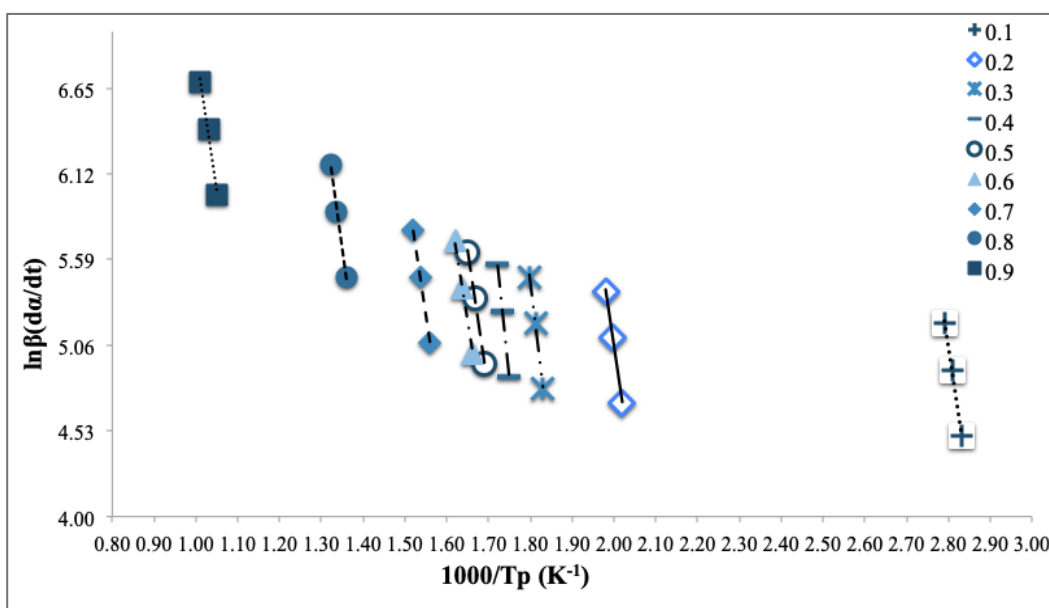


Figura 4.18: Linearizações obtidas com o modelo de Friedman na análise cinética de decomposição térmica da *S. auriculata*. Fonte: Dados da pesquisa

Analisando as Figuras acima, observa-se que não ocorre paralelismo entre as retas obtidas na linearização. Tal fato pode estar associado à degradação da celulose, que ocorre entre as conversões 0,3 - 0,7; com pico de máxima deterioração entre $\alpha = 0,5$ e $\alpha = 0,6$.

Segundo Chen *et al.* (2013), conversões inferiores à 0,1 são medidas da taxa de liberação de umidade e extrativos, enquanto que taxas superiores a 0,2 estão associadas a perda de hemicelulose (0,2 - 0,3), celulose (0,3 - 0,7) e lignina (>0,6). Uma vez que o modelo de Friedman é diretamente dependente da taxa de conversão (da/dt), mudanças nas curvas DTG relativas à celulose, podem induzir erros na linearização para taxas de conversão superiores à 0,3.

As equações de ajuste linear dos segmentos de reta construídos pelo modelo de Friedman estão detalhadas nas Tabelas A.1.1 (*C. giganteus*), A.1.2 (*E. crassipes*) e A.1.3 (*S. auriculata*), Apêndice A.

Os parâmetros cinéticos da decomposição térmica das biomassas, obtidos pela linearização segundo modelo de Friedman, estão apresentados nas Tabelas 4.21 a 4.23.

Tabela 4.21: Parâmetros cinéticos da decomposição térmica *C. giganteus* (PA), segundo modelo de Friedman.

Conversão α	R ²	E_a (kJ.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)
0,1	0,9999	143,78	5,52x10 ²²
0,2	0,9952	156,20	1,13 x10 ¹⁸
0,3	0,9975	132,60	9,95x10 ¹⁴
0,4	0,9941	148,59	1,28x10 ¹⁶
0,5	0,9818	145,63	4,13x10 ¹⁵
0,6	0,9782	168,14	2,99 x10 ¹⁷
0,7	0,9892	140,55	5,04x10 ¹⁴
0,8	0,9979	158,84	1,08x10 ¹⁴
0,9	0,9920	152,62	2,16x10 ¹¹

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 4.22: Parâmetros cinéticos da decomposição térmica da *E. crassipes* segundo modelo de Friedman.

Conversão α	R^2	E_a (kJ.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)
0,1	0,9890	164,64	1,53x10 ²⁷
0,2	0,9975	150,23	2,40x10 ¹⁸
0,3	0,9961	150,22	1,00x10 ¹⁷
0,4	0,9964	167,88	1,12x10 ¹⁸
0,5	0,9998	197,23	1,36x10 ²⁰
0,6	0,9920	175,73	5,19x10 ¹⁷
0,7	0,9988	131,22	1,27x10 ¹³
0,8	0,9934	221,65	2,09x10 ¹⁷
0,9	0,9935	167,81	1,03x10 ¹²

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 4.23: Parâmetros cinéticos da decomposição térmica da *S. auriculata*, segundo modelo de Friedman.

Conversão α	R^2	E_a (kJ.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)
0,1	0,9996	213,96	7,22x10 ³⁴
0,2	0,9977	145,32	3,29x10 ¹⁷
0,3	0,9946	178,33	1,94x10 ¹⁹
0,4	0,9984	207,48	1,97x10 ²¹
0,5	0,9962	144,15	1,50x10 ¹⁵
0,6	0,9965	132,63	1,23x10 ¹⁴
0,7	0,9999	143,13	2,46x10 ¹⁴
0,8	0,9959	156,57	1,57x10 ¹⁴
0,9	0,9845	143,47	3,04x10 ¹¹

Fonte: Dados da pesquisa.

A energia de ativação, segundo modelo de Friedman, variou de 132,60 - 168,14 kJ.mol⁻¹ para *C. giganteus* (PA) (Tabela 4.21), 131,22 - 221,65 kJ.mol⁻¹ para a *E. crassipes* (Tabela 4.22) e 132,63 - 213,96 kJ.mol⁻¹ para a *S. auriculata* (Tabela 4.23). Os valores de E_a gerados pelo modelo apresentam a mesma ordem de grandeza observada nos outros modelos cinéticos discutidos no presente estudo. Além disso, são consistentes com os apresentados na literatura por Manozzo (2016), para as macrófitas aquáticas *Eichhornia crassipes* (305 - 117 kJ.mol⁻¹) e *Pistia stratiotes* (295 - 135 kJ.mol⁻¹), utilizando este mesmo modelo.

Para a *C. giganteus* (PA), Os coeficientes de determinação (R^2) apresentaram ajustes inferiores a 0,99 para as conversões 0,5; 0,6 e 0,7. Para a *S. auriculata*, R^2 mostrou-se inferior a 0,99 apenas em $\alpha = 0,9$. Com relação a *E. crassipes*, $\alpha = 0,1$ apresentou $R^2 < 0,99$. Entretanto, para todas as biomassas analisadas, os coeficientes de determinação mantiveram-se razoavelmente elevados ($R^2 > 0,97$) em todas as taxas de conversão, o que indica um bom ajuste do modelo aos dados experimentais.

4.5.2. Modelo cinético de Kissinger

No modelo cinético de Kissinger, a energia de ativação (E_a), bem como o fator pré-exponencial (A) são assumidos constantes para todos os valores de conversão. Os valores de E_a e A são obtidos graficamente, através dos coeficientes angular e linear da reta do gráfico $\ln \frac{\beta}{T_p^2}$ em função de $\frac{1}{T_p}$ (Figura 4.19), cujos parâmetros são fornecidos pelas curvas DTG.

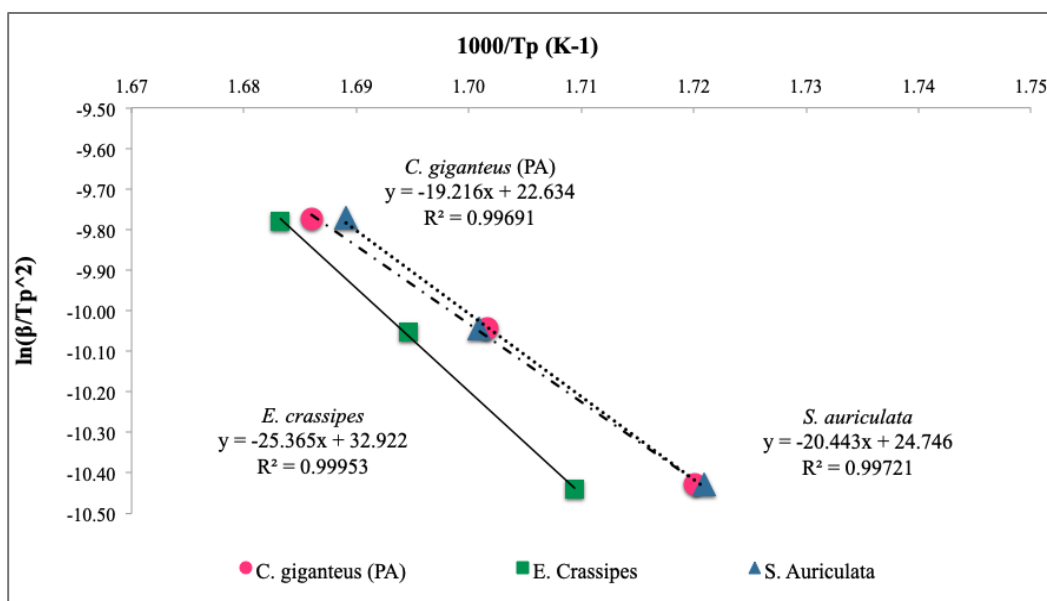


Figura 4.19: Aplicação do método de Kissinger na análise cinética da decomposição térmica das biomassas em estudo. Fonte: Dados da pesquisa.

Os dados obtidos das curvas DTG para linearização, segundo modelo de Kissinger estão apresentados nas Tabelas A.2.1 (*C. giganteus*), A.2.2 (*E. crassipes*) e A.2.3 (*S. auriculata*), Apêndice A.

Os parâmetros cinéticos da decomposição térmica das biomassas, obtidos pela linearização segundo modelo de Kissinger, estão apresentados na Tabela 4.24.

Tabela 4.24: Parâmetros cinéticos da decomposição térmica, segundo modelo de Kissinger.

Biomassa	R ²	E _a (kJ.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)
<i>Cyperus giganteus</i> (PA)	0,9969	159,77	1,30x10 ¹⁴
<i>Eichhornia crassipes</i>	0,9995	210,90	5,04x10 ¹⁸
<i>Salvinia auriculata</i>	0,9972	169,97	1,14x10 ¹⁵

Fonte: Dados da pesquisa.

Os valores dos parâmetros cinéticos calculados por Kissinger apresentaram, para todas as biomassas analisadas, resultados de energia de ativação consistentes aos valores obtidos pelos métodos de Friedman (132,60 - 168,14 kJ.mol⁻¹ para *C. giganteus* - PA; 131,22 - 221,65 kJ.mol⁻¹ para a *E. crassipes*; e 132,63 - 213,96 kJ.mol⁻¹ para a *S. auriculata*), comprovando que o modelo, embora mais simples e objetivo que os outros em análise, é capaz de apresentar resultados igualmente satisfatórios. Os valores elevados de R², superiores a 0,99; também atestam um bom ajuste do modelo aos dados experimentais.

4.5.3. Modelo cinético de Ozawa

Na aplicação do modelo de Ozawa, foram utilizados os dados termogravimétricos correspondentes a toda a faixa de temperatura analisada (20-900°C). Os cálculos dos parâmetros cinéticos foram realizados de maneira isoconversional, empregando-se as metodologias descritas anteriormente para este método.

As taxas de aquecimento, em sua forma logarítmica, log(β), foram associadas graficamente com o inverso da temperatura correspondente à cada nível de conversão, gerando-se uma família de retas paralelas pelo ajuste linear entre as três taxas de aquecimento empregadas. As linearizações obtidas no emprego deste modelo estão apresentadas nas Figuras 4.20 a 4.22.

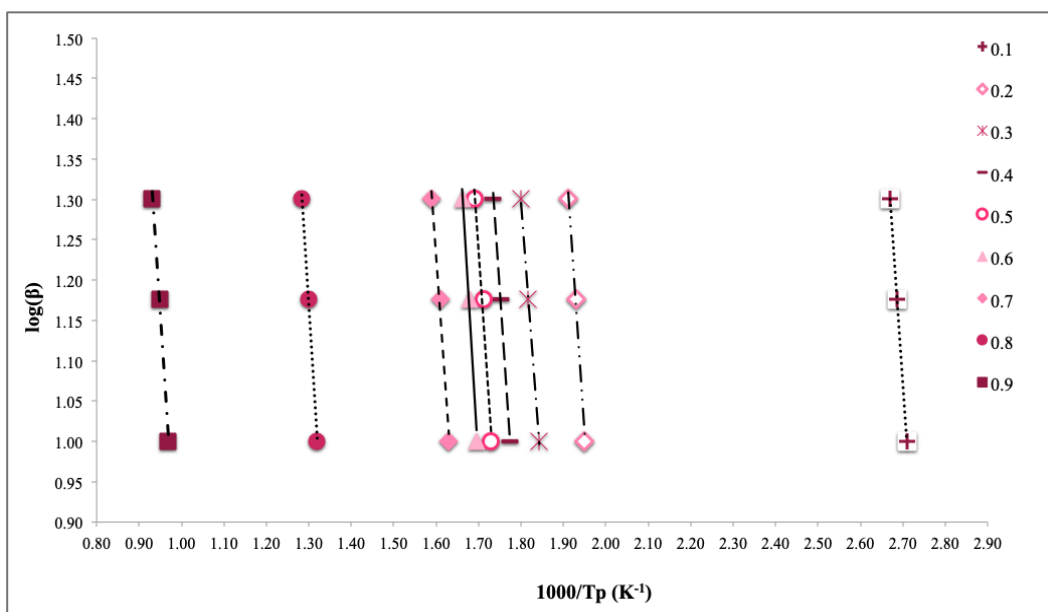


Figura 4.20: Aplicação do método de Ozawa na análise cinética da decomposição térmica da *C. giganteus* (PA). Fonte: Dados da pesquisa.

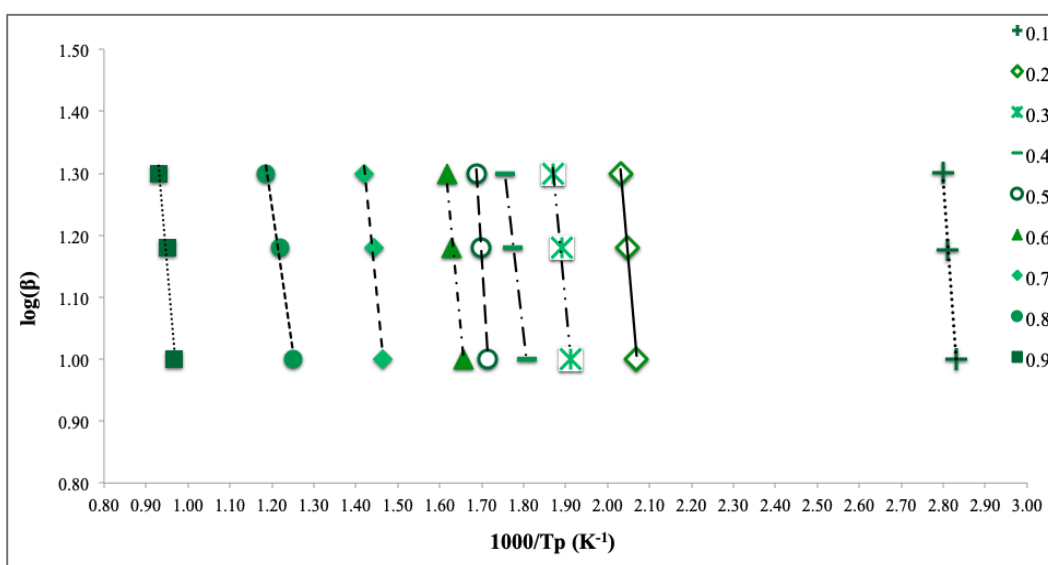


Figura 4.21: Aplicação do método de Ozawa na análise cinética da decomposição térmica da *E. crassipes*. Fonte: Dados da pesquisa.

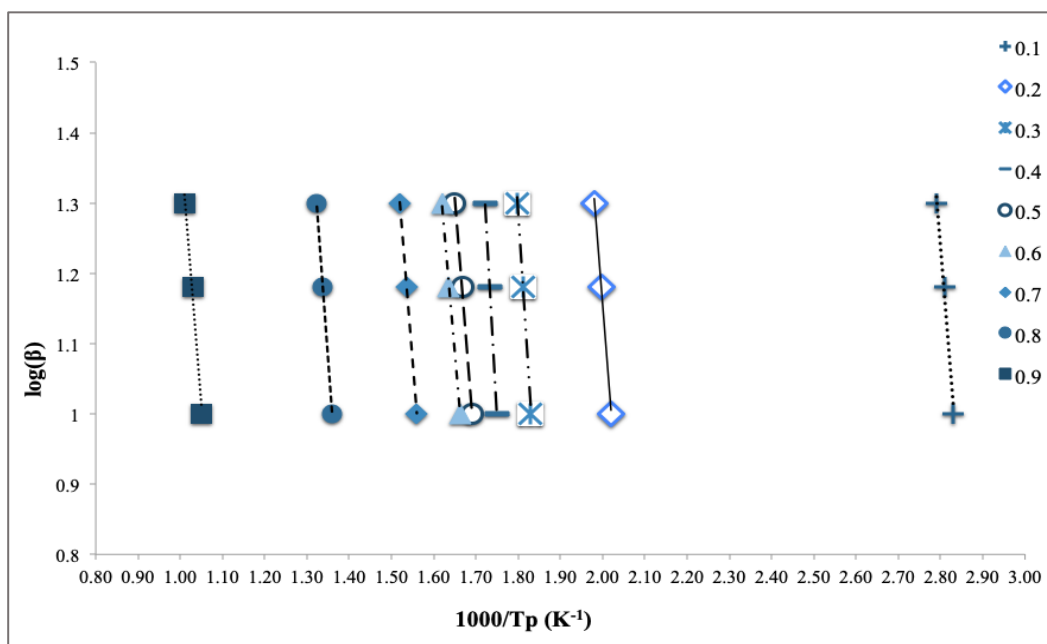


Figura 4.22: Aplicação do método de Ozawa na análise cinética da decomposição térmica da *S. auriculata*. Fonte: Dados da pesquisa.

Avaliando as Figuras acima, observa-se um paralelismo entre as retas obtidas na linearização. Nota-se também uma relação de proximidade e afastamento entre as retas para cada taxa de conversão. Segundo Navarro (2015), a proximidade entre os segmentos de reta implica na possibilidade de um mecanismo de reação simples ou a unificação de múltiplos mecanismos de reação. De modo análogo, o distanciamento entre as retas paralelas sugere uma mudança no mecanismo de reação.

Para a *C. giganteus* (Figura 4.20), observa-se que os segmentos das retas das conversões 0,2 a 0,7 encontram-se mais aparelhadas (com uma maior proximidade entre as linhas 0,4 a 0,6), enquanto que os segmentos das conversões 0,1; 0,8 e 0,9 encontram-se mais apartadas das demais. Já *E. crassipes* (Figura 4.21) e *S. auriculata* (Figura 4.22) apresentam segmentos de reta com comportamentos semelhantes: maior proximidade entre linhas 0,3 a 0,6 e afastamento dos segmentos 0,1 - 0,2 e 0,7 - 0,9 (com menor distanciamento para 0,2 e 0,7).

As equações de ajuste linear dos segmentos de reta construídos pelo modelo de Ozawa estão detalhadas nas Tabelas A.3.1 (*C. giganteus*), A.3.2 (*E. crassipes*) e A.3.3 (*S. auriculata*), Apêndice A.

Os parâmetros cinéticos da decomposição térmica das biomassas, calculados à partir das equações das retas geradas pela linearização segundo modelo de Ozawa, são descritos nas Tabelas 4.25 a 4.27.

Tabela 4.25: Parâmetros cinéticos da decomposição térmica da *C. giganteus* (PA), segundo modelo de Ozawa.

Conversão α	R ²	E_a (kJ.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)
0,1	0,9999	139,16	6,33x10 ¹⁹
0,2	0,9925	148,10	8,60x10 ¹⁴
0,3	0,9989	125,99	7,74x10 ¹¹
0,4	0,9911	140,87	6,53x10 ¹²
0,5	0,9769	137,92	1,63x10 ¹²
0,6	0,9729	159,20	7,46x10 ¹³
0,7	0,9853	133,18	1,11x10 ¹¹
0,8	0,9960	150,66	9,66x10 ⁹
0,9	0,9866	144,64	6,04x10 ⁶

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 4.26: Parâmetros cinéticos da decomposição térmica da *E. crassipes*, segundo modelo de Ozawa.

Conversão α	R ²	E_a (kJ.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)
0,1	0,9923	156,58	1,69x10 ²⁴
0,2	0,9955	142,48	1,91x10 ¹⁵
0,3	0,9937	142,45	6,43x10 ¹³
0,4	0,9941	159,19	5,07x10 ¹⁴
0,5	0,9990	187,17	4,12x10 ¹⁶
0,6	0,9928	160,79	4,04x10 ¹³
0,7	0,9973	124,49	3,12x10 ⁹
0,8	0,9958	210,69	1,41x10 ¹³
0,9	0,9960	159,52	2,76x10 ⁷

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 4.27: Parâmetros cinéticos da decomposição térmica da *S. auriculata*, segundo modelo de Ozawa.

Conversão α	R^2	E_a (kJ.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)
0,1	0,9986	203,03	5,23x10 ³¹
0,2	0,9958	137,83	2,47x10 ¹⁴
0,3	0,9917	169,07	1,03x10 ¹⁶
0,4	0,9995	197,09	7,57x10 ¹⁷
0,5	0,9938	136,69	6,24x10 ¹¹
0,6	0,9983	126,03	4,41x10 ¹⁰
0,7	0,9999	135,89	5,59x10 ¹⁰
0,8	0,9978	148,79	1,49x10 ¹⁰
0,9	0,9800	135,91	8,97x10 ⁶

Fonte: Dados da pesquisa

Com o modelo de Ozawa, a energia de ativação variou de 125,99 - 159,20 kJ.mol⁻¹ para *C. giganteus* (PA), 124,49 – 210,69 kJ.mol⁻¹ para a *E. crassipes* e 126,03 – 203,03 kJ.mol⁻¹ para a *S. auriculata*. Os valores de E_a gerados pelo modelo apresentam a mesma ordem de grandeza observada nos modelos cinéticos de Friedman e Kissinger. Também são consistentes com os apresentados na literatura por Manozzo (2016), para as macrófitas aquáticas *Eichhornia crassipes* (121 - 204 kJ.mol⁻¹) e *Pistia stratiotes* (106 - 193 kJ.mol⁻¹), utilizando este mesmo modelo.

Para a *C. giganteus* (PA), Com exceção $\alpha = 0,8$, todas as conversões superiores à 0,5 (inclusive) apresentaram coeficientes de determinação (R^2) inferiores a 0,99. Entretanto, mantiveram-se razoavelmente elevados ($R^2 > 0,97$) para essas taxas. Para a *S. auriculata*, R^2 mostrou-se inferior a 0,99 apenas em $\alpha = 0,9$. Para *E. crassipes* nenhuma conversão apresentou R^2 inferior a 0,99. Como ocorreu com os outros modelos analisados, os altos valores de R^2 parecem confirmar o bom ajuste do modelo aos dados experimentais.

A Tabela 4.28 apresenta os valores das médias aritméticas simples, geradas para os parâmetros cinéticos E_a de cada modelo analisado, ao longo de uma conversão $\alpha = 0,1$ a $\alpha = 0,9$.

Tabela 4.28: Médias dos parâmetros calculados para cada um dos métodos isoconversionais analisados.

Biomassa	Modelo	E_a (kJ.mol ⁻¹)
<i>C. giganteus</i> (PA)	Friedman	149,66
	Kissinger	159,77
	Ozawa	142,19
<i>E. crassipes</i>	Friedman	169,62
	Kissinger	210,90
	Ozawa	160,37
<i>S. auriculata</i>	Friedman	162,78
	Kissinger	169,97
	Ozawa	154,48

Fonte: Dados da pesquisa.

Os resultados mostraram-se coerentes e comparáveis com a literatura, com as médias de E_a apresentando valores similares (diferença média de 11 pontos percentuais). O método diferencial de Friedman apresentou maiores valores médios de quando comparado ao modelo de Ozawa. Os parâmetros de E_a calculados para Kissinger foram próximos de valores encontrados no modelo de Ozawa nas conversões 0,6 (*C. giganteus* – PA), 0,8 (*E. crassipes*) e 0,3 (*S. auriculata*).

4.5.4.

Perda de massa máxima da Pirólise das macrófitas em estudo

A Tabela 4.29 apresenta os valores de máxima perda de massa das biomassas, durante processo térmica de degradação via pirólise, com temperatura variando de 20 – 900 °C e taxas de aquecimento de 10°C.min⁻¹, 15 °C.min⁻¹ e 20 °C.min⁻¹.

Tabela 4.29: Perda de massa máxima (%) das biomassas durante processo de pirólise em diferentes taxas de aquecimento.

Biomassa	Rendimento (%) por taxa de aquecimento		
	10°C.min ⁻¹	15°C.min ⁻¹	20°C.min ⁻¹
<i>Cyperus giganteus</i> (PA)	78,22	86,09	75,91
<i>Eichhornia crassipes</i>	79,65	77,31	71,73
<i>Salvinia auriculata</i>	77,24	87,87	77,24

Fonte: Dados da pesquisa.

Observa-se, com os dados dos rendimentos acima, um incremento na quantidade residual com o aumento da taxa de aquecimento. Para *S. auriculata* e *C. giganteus* (PA), os melhores resultados de desvolatilização aconteceram à $15^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Já para a *E. crassipes* melhor rendimento da pirólise ocorreu a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

A *C. giganteus* (PA) apresentou um rendimento médio de 80,07% na pirólise via termogravimetria, com resíduo médio de 19,93% em relação a massa inicial da amostra. A *E. crassipes*, por sua vez, apresentou uma menor desvolatilização quando comparada com as outras duas biomassas analisadas, de 76,23%, em média, e formação residual de 23,77%. A *S. auriculata* apresentou um rendimento médio semelhante à PA, de cerca de 80,78%, e 19,22% de massa residual.

Os teores de perda de massa máxima observados para a *E. crassipes* e *S. auriculata* foram inferiores aos reportados por Manozzo (2016) para *E. crassipes* e *P. stratiotes* em processos de conversão via pirólise nas mesmas condições de temperatura ($20\text{-}900^{\circ}\text{C}$), ambiente inerte (N_2) e taxas de aquecimento. A autora registrou, para a *E. crassipes* *P. stratiotes*, respectivamente, perdas de massas máximas de 96,59% e 88,93% à taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$; 95,73% e 87,13% para $15^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$; 96,07% e 87,97% para $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Para a *C. giganteus* não foram encontrados, em literatura, material para comparação.

Os valores médios residuais das cinzas resultantes da degradação térmica, foram distintos dos teores de cinza determinados experimentalmente com base na norma padrão ASTM E1755-01 (2007). Essa discrepância também foi reportada por Oliveira (2010) e Manozzo (2013), em seus estudos envolvendo biomassas aquáticas como *E. crassipes*, *P. stratiotes* e *T. Domingensis*. Para Oliveira (2010), tal diferença deve-se a influência dos agentes oxidantes presentes no processo de desvolatilização da biomassa, sendo Nitrogênio, na termogravimetria; e Oxigênio, nos experimentos de determinação de TCz segundo norma ASTM.

4.6.

Avaliação das possíveis rotas de valorização energética das biomassas em estudo

O projeto de construção da árvore de estado de processos químicos foi elaborado segundo premissas e hipóteses descritas pela metodologia de Perlingeiro (2005). Os resultados obtidos para cada biomassa analisada foram divididos em:

escolha da tecnologia relevante para o aproveitamento da biomassa analisada, elaboração da árvore de estado e determinação da rota tecnológica mais promissora.

Para os resíduos de controle de podas de *wetlands*, verificou-se, através das análises de caracterização, a adequação técnica em relação às tecnologias químicas de biodigestão anaeróbia (rota principal de conversão energética para plantas aquáticas atualmente em consideração), combustão direta e pirólise.

Para este estudo, a macrófita *C. giganteus* foi considerada apenas como planta inteira, uma vez que as características físicas, químicas e térmicas, necessárias à elaboração desse estudo, pouco variam entre as partes da referida planta (folhas e pecíolos – PH; e caule - PT), não, havendo, portanto, necessidade de elaborar árvores de processo para cada uma delas.

Desta forma é seguro afirmar que a planta como um todo pode ser considerada como fonte de biomassa, não sendo necessário prever-se um sistema de manejo que considere a coleta, processamento e uso, em separado para cada parte do vegetal. Esta conclusão, facilita muito a implantação dos sistemas de gestão que podem vir a ser associados para a valorização energética desta fonte de biomassa.

4.6.1.

Escolha da tecnologia relevante para o aproveitamento da biomassa

➤ *Cyperus giganteus*

A Tabela 4.30 apresenta as principais tecnologias que podem ser aplicadas no processo de termoconversão das *C. giganteus*, mediante estudo prévio da caracterização física, química e térmica.

Tabela 4.30: Tecnologias químicas aplicadas à bio ou termoconversão da *C. giganteus*.

Características de composição da biomassa	Justificativas das alternativas tecnológicas		
	<i>Biodigestão anaeróbia</i>	<i>Briquetagem/Peletização</i>	
		<i>Pirólise</i>	<i>Combustão direta</i>
Macrófita emersa			
TU _i = 75-85%	Favorável, mas pode exigir um pré- tratamento químico (GONZALES <i>et al.</i> , 2013)	Aproveitamento na forma de carvão vegetal sintético. (EMBRAPA, 2006)	Geração de energia térmica (SILVA & JERÔNIMO, 2012)
TU = 12-16%			
TLig = 17-27%			
TCel = 27-33%			
PCS = 15-16%			

Fonte: Dados da pesquisa.

Embora apresente elevado teor de umidade da matéria fresca (75 - 85%), outras características da *C. giganteus* – elevado teor de fibras, devido aos altos teores de lignina e celulose; teor de umidade da amostra seca em torno 12% (PA); poder calorífico superior cerca de dois pontos percentuais abaixo faixa recomendada por Orsini (2012) - tornam essa biomassa mais favorável ao emprego de processos termoquímicos a altas temperaturas como pirólise e combustão direta.

Aplicando-se as regras heurísticas, optou-se na indicação da via termoquímica mais adequada, pela escolha da rota de combustão direta, uma vez que o PCS da *C. giganteus* encontra-se próximo à faixa de valores de 19 a 20 MJ.kg⁻¹ recomendada para esse processo. Ademais, o elevado teor de fibras confere a essa biomassa baixa biodegradabilidade orgânica e alta resistência mecânica, o que dificulta a realização da etapa de moagem.

Além dos usos indicados na Tabela 4.30, estudos podem ser conduzidos para averiguação do aproveitamento dos resíduos da *C. giganteus* como matéria-prima para:

- ✓ obtenção de biocombustíveis líquidos (biodiesel e etanol), via processos de hidrólise e fermentação;
- ✓ extração da celulose para fabricação de papel;
- ✓ substrato para fabricação de biofertilizantes;
- ✓ fabricação de mantas e telas de solo.

➤ *Eichhornia crassipes*

As principais tecnologias que podem ser aplicadas no processo de termoconversão das *E. crassipes*, encontram-se expostas na Tabela 4.31.

Tabela 4.31: Tecnologias químicas aplicadas à termoconversão da *E. crassipes*.

Características de composição da biomassa	Justificativas das alternativas tecnológicas		
	Biodigestão anaeróbia	Briquetagem/Peletização	
		Pirólise	Combustão direta
Macrófita flutuante	Favorável as condições ambientes (GONZALES <i>et al.</i> , 2013)	Fabricação de	Geração de energia térmica (SILVA & JERÔNIMO, 2012)
TU _i = 95%		Pellets de	
TU = 12%		combustível sólido	
TLig = 10%		(MUNJERI <i>et al.</i> , 2016; REZANIA <i>et al.</i> , 2016)	
TCel = 20%			
PCS = 16%			

Fonte: Dados da pesquisa.

Teores reduzidos de lignina e celulose (baixo teor de fibra) conferem uma boa biodegradabilidade à *Eichhornia crassipes*. Tal característica, somada ao alto teor de umidade, faz com que a biodigestão anaeróbia seja a tecnologia de termoconversão mais indicada para essa biomassa, embora haja estudos comprovando, com sucesso, o uso dessa planta, incorporada à outros materiais orgânicos ligantes e fibrosos como melaço (MUNJERI *et al.*, 2016) e fibra de palma (REZANIA *et al.*, 2016), na fabricação de pellets²¹ de combustível sólido.

Outras possíveis aplicações do resíduo da *E. crassipes*, além dos citados indicados na Tabela 4.31:

- ✓ obtenção de biocombustíveis líquidos (biodiesel e etanol), via processos de hidrólise e fermentação;
- ✓ produção de biofertilizantes e suplementos para ração animal;
- ✓ fabricação de tijolos de adobe.

²¹ Combustível sólido proveniente da compactação da biomassa, assim como os briquetes, porém, de menores dimensões que estes últimos: diâmetro padrão de 6 mm e comprimento de 25 mm.

➤ *Salvinia auriculata*

A Tabela 4.32 apresenta as principais tecnologias que podem ser aplicadas no processo de termoconversão das *S. auriculata*.

Tabela 4.32: Tecnologias químicas aplicadas à termoconversão da *S. auriculata*.

Características de composição da biomassa	Justificativas das alternativas tecnológicas		
	Biodigestão anaeróbia	Briquetagem/Peletização	
		Pirólise	Combustão direta
Macrófita flutuante	Favorável as		
TU = 96%	condições	PCS dentro da	Geração de energia
TU = 15%	ambientes	faixa adequada	térmica (SILVA &
TLig = 16%	(GONZALES <i>et</i>	(ORSINI, 2012)	JERÔNIMO, 2012)
TCel = 10%	<i>al.</i> , 2013)		
PCS = 21%			

Fonte: Dados da pesquisa.

Assim como a *E. crassipes*, a *Salvinia auriculata* apresenta como principais características o elevado teor de umidade (96%) e a alta biodegradabilidade orgânica, o que torna a biodigestão anaeróbia a escolha óbvia de tecnologia de conversão energética mais adequada para esse vegetal. No entanto, o poder calorífico da *Salvinia*, de cerca de 21 MJ.kg⁻¹, faz com que esse resíduo seja um candidato adequado à conversão química do tipo pirólise.

Dessa forma, mediante a proposta investigativa do estudo heurístico, optou-se pela indicação da via termoquímica do tipo pirólise como a mais adequada para a transformação energética dessa biomassa.

Mediante as justificativas expostas na Tabela 4.32, estudos podem ser conduzidos para averiguação do aproveitamento dos resíduos da *S. auriculata* como matéria-prima para:

- ✓ produção de carvão vegetal, bio-óleo e biogás, via pirólise;
- ✓ produção de biocombustível (etanol e biodiesel), via processos de hidrólise e fermentação;
- ✓ fabricação de biofertilizante e suplementos para ração animal (alto teor de lipídeos);
- ✓ produção de hidrogênio, em função do teor de H, em massa, ser superior a 5,5% b.s.

4.6.2.

Elaboração da árvore de estado de processo químico

Segundo a caracterização das biomassas analisadas, construiu-se as árvores de estado de processo, com a apresentação das múltiplas rotas químicas e estruturais. Os ramos que compõem as árvores de estado foram estabelecidos mediante prévio conhecimento dos requisitos técnicos próprios de cada tecnologia de termoconversão mencionada, bem como das operações unitárias de uma planta industrial química, de acordo com fontes de pesquisa utilizadas nesse estudo.

A árvore de estado de processo da Figura 4.23 elenca as três rotas tecnológicas mais adequadas para a termoconversão da *C. giganteus*.

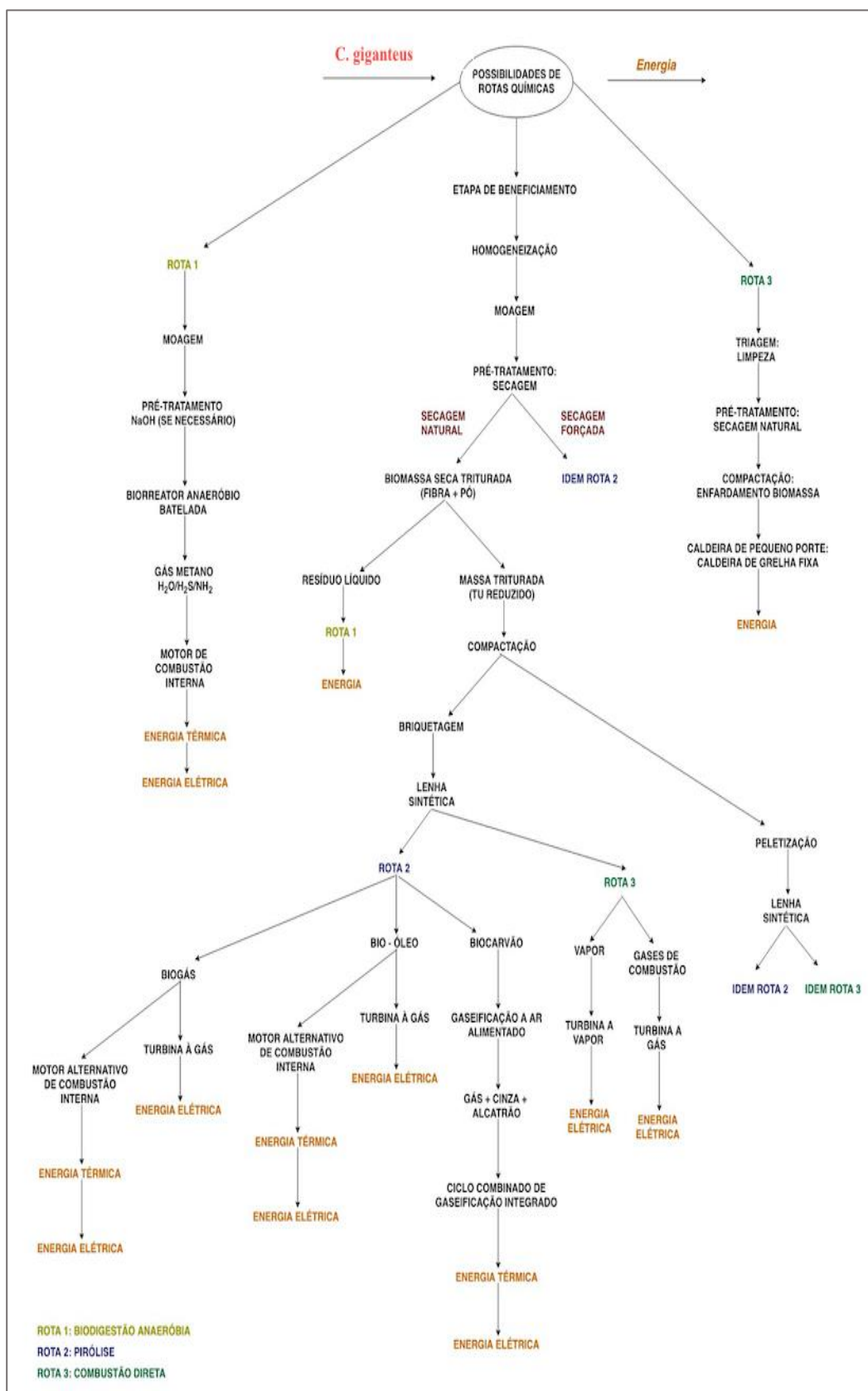


Figura 4.23: Árvore de estado de processo químico - *C. giganteus*. Fonte: Dados da pesquisa.

A escolha pela rota 1 (biodigestão anaeróbia) implica no aproveitamento da biomassa para geração de biogás, através de biorreator tipo batelada. Na via biológica, é interessante considerar a inserção de uma etapa de pré-tratamento com solução básica (NaOH) em tanque digestor primário, afim de otimizar a produção de biogás no tanque digestor secundário, conforme esquema descrito no diagrama disponível no apêndice B (Figura B.2.1)

Devido a natureza fibrosa da *Cyperus*, o reator biológico UASB (Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente) não foi considerado para essa rota. Durante o processo de moagem dessa biomassa, há uma tendência de geração de fios de fibra, o que faz com que o material particulado moído tenha dimensões desproporcionais, o que, segundo Chernicharo (1997), compromete a dinâmica de funcionamento interno do reator UASB. Para o autor, é necessário que haja uma relação geométrica favorável entre os particulados de biomassa e células microbianas, afim de que ocorra a formação dos grânulos (agregado microbiano denso), que garantem a eficácia da digestão anaeróbia nesse reator .

A rota 2 exige algumas etapas intermediárias de beneficiamento (homogeneização, secagem forçada ou natural, moagem e compactação) para a produção da lenha sintética a ser utilizada no processo de pirólise.

A combustão direta (rota 3) diferentemente das outras rotas sugeridas, não exige etapas de pré-tratamento químico ou beneficiamento, bastando uma etapa de secagem natural, seguida de simples compactação, antes da queima em caldeira de grelha fixa.

As árvores de estado da *E. crassipes* e *S. auriculata*, Figuras 4.24 e 4.25 respectivamente, trazem como possibilidade de termoconversão as rotas 1, 2 e 3.

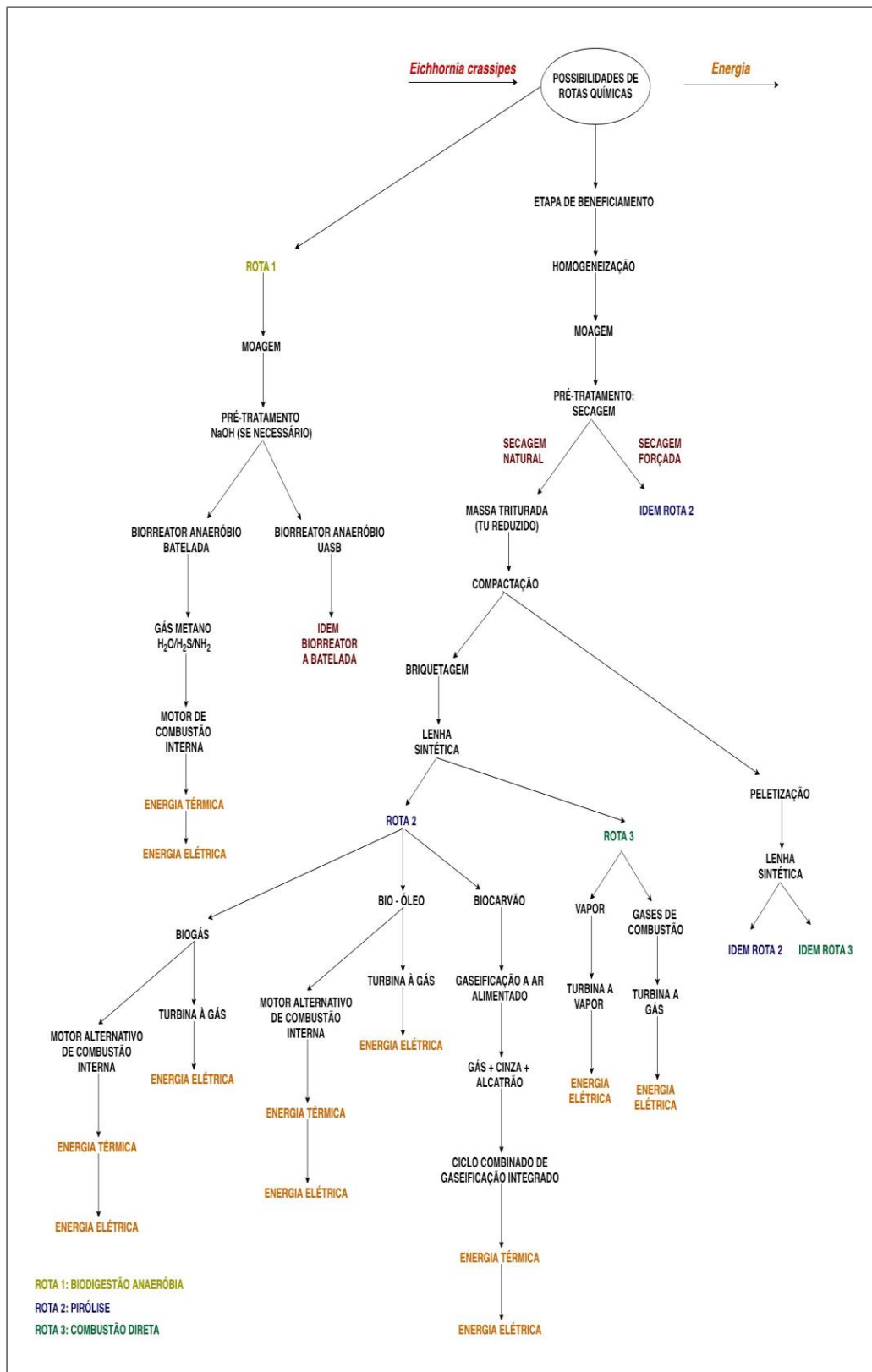


Figura 4.24: Árvore de estado de processo químico - *E. crassipes*. Fonte: Dados da pesquisa

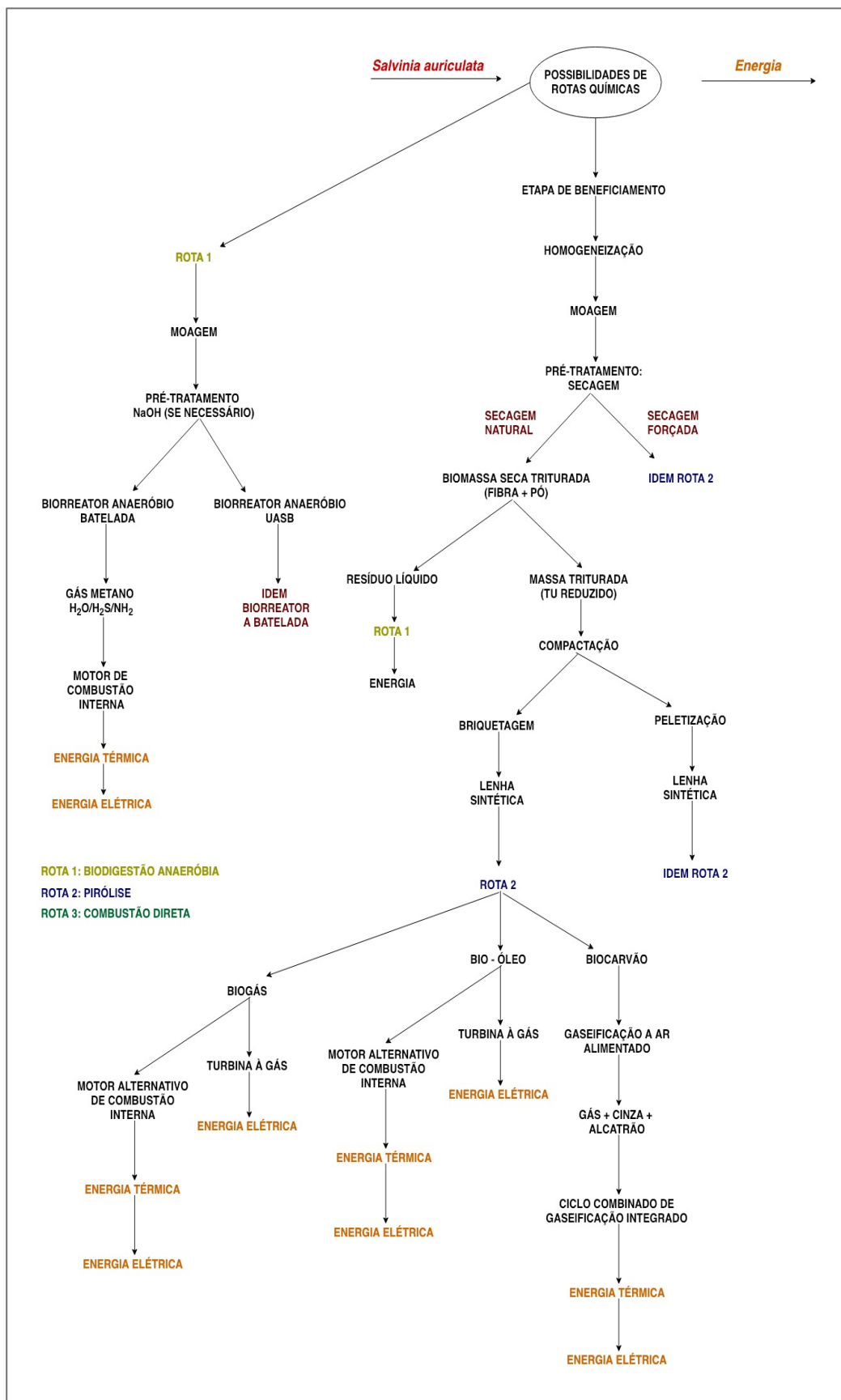


Figura 4.25: Árvore de estado de processo químico - *S. auriculata*. Fonte: Dados da pesquisa

Através da rota 1 (biodigestão anaeróbia), o processo aproveitamento da biomassa para geração de biogás pode ocorrer tanto em biorreator tipo batelada, quanto tipo UASB, uma vez que estas plantas apresentam baixo teor de fibras. Em ambos os processos, é interessante considerar a inserção de uma etapa de pré-tratamento com solução básica (NaOH).

A rota 2 exige algumas etapas intermediárias de beneficiamento (homogeneização, secagem forçada ou natural, moagem e compactação) para a produção da lenha sintética a ser utilizada no processo de pirólise. Como ambas as macrófitas apresentam alta biodegradabilidade orgânica, a secagem forçada é mais indicada, a fim de evitar perdas de resíduo por deterioração. A lenha sintética, através dessa rota, pode ser aproveitada pelos processos de pirólise e combustão direta.

Entretanto, o alto teor de umidade dessas biomassas é um fator que torna desfavorável à escolha pela tecnologia de combustão direta, uma vez que não se justifica um investimento em técnicas de compactação (peletização/briquetagem) para posterior aplicação em uma tecnologia de baixa eficiência, cuja única finalidade é a geração de calor.

No entanto, o poder calorífico da *Salvinia*, de cerca de 21 MJ.kg^{-1} , faz com que esse resíduo seja um candidato adequado à conversão química do tipo pirólise. Já a *E. crassipes* pode ser melhor aproveitada na geração de biogás, via biodigestão anaeróbia.

4.6.3. Rota tecnológica promissora

As rotas tecnológicas mais promissoras foram escolhidas com base nas características principais de cada biomassa analisada, bem como na argumentação da árvore de estado proposta a partir avaliação das regras heurísticas para escolha de uma das vias de termoconversão mais predominantes.

➤ *Cyperus giganteus*

Na Figura 4.27, tem-se a representação do que seria a rota tecnológica mais recomendada para o aproveitamento energético da *C. giganteus*.

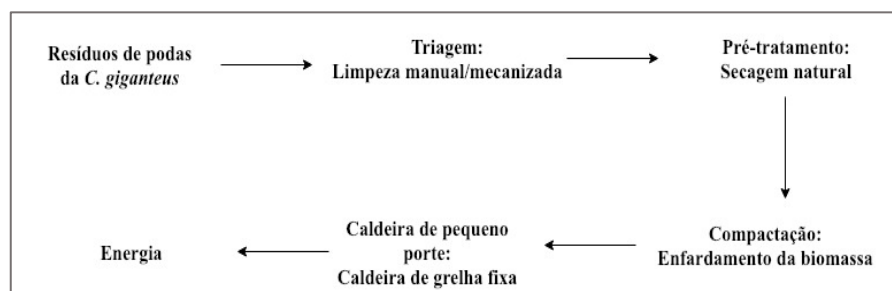


Figura 4.26: Rota tecnológica promissora - *C. giganteus*. Fonte: Dados da pesquisa.

Para a termoconversão da *C. giganteus* a rota de combustão direta apresenta-se como um processo mais atrativo uma vez que:

- ✓ não exige pré-tratamento rigoroso de combustível sólido, como pré-tratamento químico e etapas de triagem/beneficiamento: homogeneização e moagem;
- ✓ o pré-tratamento de secagem pode ser feito de forma natural, já que a baixa degradabilidade orgânica da *Cyperus* garante resistência mecânica contra a ação de microrganismos (GONZALES *et al.*, 2013);
- ✓ para uma planta de porte médio como a ETE Ponte dos Leites, a etapa de compactação com simples enfardamento é economicamente mais vantajosa que a compactação por briquetagem/peletização exigida para o processo de pirólise.

Além das justificativas expostas acima, a combustão direta é uma tecnologia simples, que permite o aproveitamento dos resíduos biológicos gerados no próprio local, podendo a energia convertida através da combustão desses insumos ser aproveitada em outros processos da planta industrial.

Quanto ao equipamento de conversão, a escolha pela caldeira de grelha fixa justifica-se pelo baixo custo de construção e operação, ideal para plantas de pequeno e médio porte (LOO & KOPPEJAN, 2008). Há grande disponibilidade desses equipamentos no mercado nacional, sendo que a maior parte dos fabricantes concentram-se na região sul e sudeste, o que reduz custos com fretes, por exemplo.

➤ *Eichhornia crassipes*

Na Figura 4.27, tem-se a representação do que seria a rota tecnológica mais recomendada para o aproveitamento energético da *Eichhornia crassipes*.

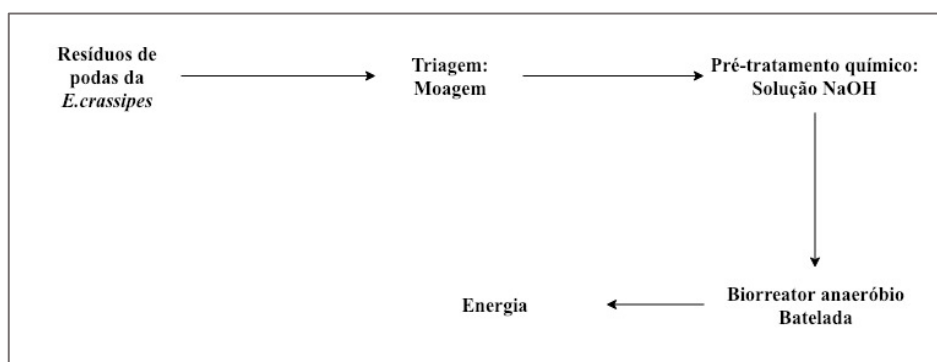


Figura 4.27: Rota tecnológica promissora - *E. crassipes*. Fonte: Dados da pesquisa.

Para a termoconversão da *E. crassipes*, o processo tecnológico que mostra-se mais promissor é a rota biológica (biodigestão anaeróbia) uma vez que:

- ✓ a alta biodegradabilidade orgânica do resíduo torna-o mais favorável à biodigestão anaeróbia;
- ✓ nesse processo, as etapas de secagem e beneficiamento não são relevantes;
- ✓ os menores teores de lignina e celulose reduzem o rendimento da taxa de degradação térmica à altas temperaturas, o que torna o processo de conversão por pirólise, em escala industrial, menos viável para a *E. crassipes*;
- ✓ O alto teor de extrativos, bem como a baixa resistência mecânica representam um empecilho para a termoconversão via combustão direta (ORSINI, 2012).

Além do mais, a biodigestão anaeróbia, assim como a combustão direta, permite o aproveitamento dos resíduos biológicos gerados no próprio local, com o uso direto da energia convertida em outros processos da planta industrial.

Quanto ao equipamento de conversão, embora dois tipos de biorreatores tenham sido elencados, o biorreator a batelada é mais apropriado para uso em instalações de pequeno e médio porte, por admitir cargas orgânica de matérias-primas em pequenas quantidades, sem necessidade de fluxo de alimentação contínuo, como é o caso do UASB.

➤ *Salvinia auriculata*

Na Figura 4.28, tem-se a representação do que seria a rota tecnológica mais recomendada para o aproveitamento energético da *Salvinia auriculata*.

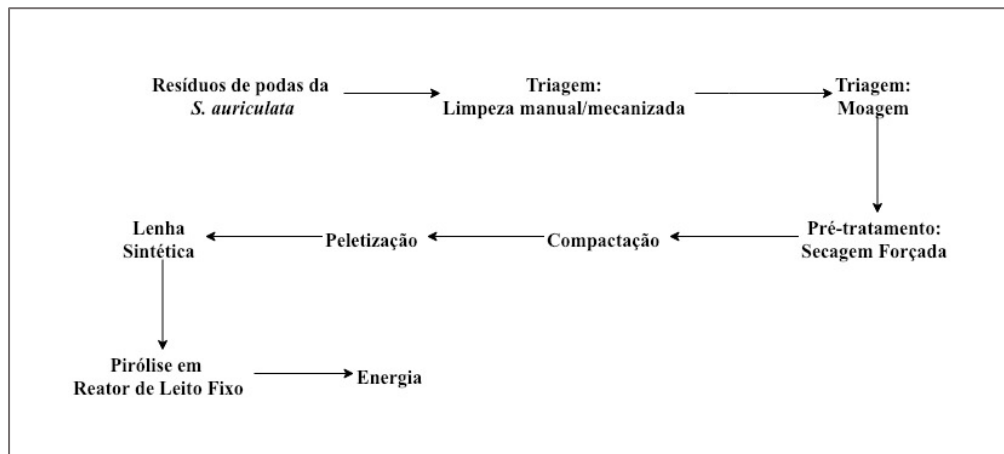


Figura 4.28: Rota tecnológica promissora - *S. auriculata*. Fonte: Dados da pesquisa.

Devido às características físicas, químicas e térmicas da *S. auriculata* o processo tecnológico de pirólise mostra-se promissor pois:

- ✓ apresenta granulometria com diâmetros menores que 5 mm, densidade de 95 kg.m^{-3} , teor de matéria volátil de 72,15% b.s e carbono fco de 18,50 % b.s; dentro da faixas (densidade $95 - 125 \text{ kg.m}^{-3}$, MV 65 – 85% b.s, CF 15 22% b.s) apresentadas por Kiruthika (2013), reportadas como principais critérios para conversão energética de resíduos agrícolas via pirólise;
- ✓ O alto teor de extrativos, bem como a baixa resistência mecânica representam um empecilho para a termoconversão via combustão direta (ORSINI, 2012).

5 Conclusões

Os testes de caracterização das macrófitas *C. giganteus*, *E. crassipes* e *S. auriculata*, provenientes de *wetlands* de tratamento de esgoto sanitário, mostraram que:

- ✓ As amostras vegetais apresentaram altos teores de porosidade (81 – 88%), associados à presença de tecidos aerenquimatosos, evidenciado na análise morfológica;
- ✓ Na análise morfológica ficou evidenciado a presença de tecidos esclerenquimatosos, sobretudo na macrófita emersa, tecido este responsável pela sustentação, rigidez e resistência mecânica dos vegetais; fato averiguado durante processo de triagem e moagem da *C. giganteus*;
- ✓ Os resultados apresentados para os componentes bromatológicos sugerem que as macrófitas em estudo possuem viabilidade potencial para o aproveitamento energético, sobretudo na forma de combustíveis sólidos. Altos teores de extrativos, como os encontrados na *S. auriculata* (4,64%) e *Eichhornia* (4,06%), favorecem a produção de um biocarvão mais denso. Elevados teores de lignina, conforme constatado para *C. giganteus* (26 - 32%), favorecem a conversão da biomassa em biocombustível sólido;
- ✓ Elevados teores de carbono (40 – 45%) e hidrogênio (5 – 6%) influenciam positivamente no poder calorífico das biomassas. Maiores teores de oxigênio (35 - 43%) também configuram uma vantagem, pois o processo de combustão da biomassa requer menor quantidade de ar, e, portanto, de consumo de energia na manutenção da estequiometria da queima;
- ✓ Altos teores de materiais voláteis (70 - 75%) são bons indicativos para utilização dessas biomassas em processos de bio e termoconversão, uma vez que estes favorecem a desvolatilização das partículas

orgânicas. Os elevados teores de combustibilidade (80 -88 %) também são bons indicadores do potencial calorífico das macrófitas estudadas;

- ✓ O teor de cinzas (9 – 16%) apresentado pelas macrófitas analisadas, embora superior aos encontrados em biomassas tradicionais como a lenha, não excluem o uso dessas biomassas em processos de bio e termoconversão. Entretanto, os teores de umidade (11 – 17 % após secagem forçada), podem configurar-se em problema na aplicabilidade das biomassas em processos termoquímicos, uma vez influenciam diretamente sobre o processo de conversão energética, no volume de gases produzidos por unidade de conversão, bem como sobre o poder calorífico do combustível resultante;
- ✓ As macrófitas analisadas apresentaram resultados bastante satisfatórios de PCS (15 - 21 MJ.kg⁻¹), comparáveis aos poderes caloríficos superiores de algumas biomassas tradicionalmente aproveitadas como fonte de energia;
- ✓ A análise termogravimétrica apresentou três regiões distintas de perda de massa, relacionadas à perda de umidade (região I), região II (140 – 380°C) à degradação da hemicelulose, celulose e início da lignina e região III (> 380°C) referente à degradação da lignina. A região II foi a que apresentou maior perda de massa (50 - 52% *C. giganteus*, 44% *E. crassipes* e 43% *S. auriculata*), justificada pela menor estabilidade térmica da hemicelulose e celulose, quando comparada com a perda de massa da região III, atribuída à degradação da lignina (15 - 21% *C. giganteus*, 21% *E. crassipes* e 20% *S. auriculata*);
- ✓ O aumento na taxa de aquecimento influenciou significativamente nas curvas TGA/DTG, ocasionando maior perda de massa (pico de maior amplitude da curva DTG) das amostras, bem como deslocando a degradação para temperaturas superiores;
- ✓ Os valores da Energia de ativação e Fator pré-exponencial, calculados à partir dos dados experimentais, mostraram-se condizentes entre os três modelos, com as médias de E_a (*C. giganteus*: 149,66 kJ.mol⁻¹ Friedman, 159,77 kJ.mol⁻¹ Kissinger e 142,19 kJ.mol⁻¹ Ozawa; *E. crassipes*: 169,62 kJ.mol⁻¹ Friedman, 210,90 kJ.mol⁻¹ Kissinger e

160,37 kJ.mol⁻¹ Ozawa; *S. auriculata*: 162,78 kJ.mol⁻¹ Friedman, 169,97 kJ.mol⁻¹ Kissinger e 154,48 kJ.mol⁻¹ Ozawa) apresentando valores similares. Os resultados também mostraram-se coerentes e comparáveis com a literatura revista neste trabalho;

- ✓ Foram escolhidas a rota de combustão direta para a *C. giganteus*, a de biodigestão anaeróbia para a *E. crassipes* e de pirólise para a *S. auriculata*, como as rotas capazes de proporcionar o melhor rendimento possível do produto desejável. Desta forma fica evidente que não é possível ter-se um processo único de aproveitamento energético das três biomassas numa mesma ETE. Nesse caso, tanto a rota de biodigestão anaeróbia, quanto a de pirólise, podem ser capazes de atender satisfatoriamente ao objetivo proposto. Porém, estudos mais detalhados e específicos para implantação do projeto, se fazem necessários.

Diante dos resultados de caracterização apresentados ao longo deste trabalho, fica evidenciado o potencial energético dos resíduos das podas de controle das wetlands - *Cyperus giganteus*, *Eichhornia crassipes* e *Salvinia auriculata*. Portanto, tais biomassas podem ser consideradas matérias-primas para uso em processos de bio e termoconversão.

6

Sugestões para trabalhos futuros

Para trabalhos futuros, sugere-se:

- ✓ Estudar a influência do diâmetro das partículas sobre a reação de decomposição das biomassas;
- ✓ Estudar o efeito da taxa de aquecimento nas curvas termogravimétricas, considerando faixas inferiores e superiores às analisadas neste estudos (ex.: $5\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$; $30\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$; $40\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$);
- ✓ Estudar e analisar comparativamente a decomposição térmica das biomassas em diferentes atmosferas (ínerte e oxidante);
- ✓ Verificar a aplicação das biomassas como insumo energético, utilizando plantas pilotos das rotas tecnológicas sugeridas, analisando comparativamente os rendimentos dos produtos gerados;
- ✓ Estudar a viabilidade econômica da termoconversão das biomassas em cada rota tecnológica sugerida neste trabalho;
- ✓ Estudar outras aplicações/usos das biomassas analisadas, como as descritas no capítulo 4.7.1;
- ✓ Estudar a formação de biocombustível composto pela mistura de duas ou mais macrófitas, em diferentes proporções;
- ✓ Estudar outras variedades de macrófitas para uso em processo de bio e termoconversão.

7

Referências bibliográficas

ABREU, Y. V. de; OLIVEIRA, M. A. G. de; GUERRA, S. M. G. **Energia, economia, rotas tecnológicas**. Textos selecionados. Espanha: Universidad de Málaga, 330 p., 2010.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de energia elétrica no Brasil**. 3° ed. Brasília: Aneel, p. 73-74, 2008.

ÁGUAS DE JUTURNAÍBA. **Relatório de monitoramento de efluentes de estações de tratamento de esgotos**. Araruama, 2015.

AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. Joint convention of four electrical institutes. **Science Technology**, v. 16, p. 22–31, 1971.

AKAIKE, H. A new look at the statistical model identification. Institute of Electrical and Electronics Engineers: Transactions on Automatic Control, v. 19, n. 6, p. 716-723, 1974.

ALLAN, D. J. **Stream ecology**: Structure and functioning of running waters. Oxford: Chapman e Hall, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard D240**: standard test method for heat of combustion of liquid hydrocarbon fuels by bomb calorimeter. West Conshohocken: ASTM, 2009, DOI 10.1520/D0240-09.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard D3172**: standard practice for proximate analysis of coal and coke. West Conshohocken: ASTM, 1997, DOI 10.1520/D3172-89R97.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard E872**: standard test method for volatile matter in the analysis of particulate wood fuels. West Conshohocken: ASTM, 2006, DOI 10.1520/E0872-82R06.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard E1755**: standard test method for ash in biomass. West Conshohocken: ASTM, 2007, DOI 10.1520/E1755-01R07.

AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL AND BIOLOGICAL ENGINEERS. Moisture Measurement - Forages: Standard S358.2 DEC1988, R2008. In: ASABE (Ed.). **Standards, Engineering Practices, and Data**. St. Joseph: ASABE, 2010. p. 684-5.

ANDRADE, A. Monitoramento e manejo de macrófitas aquáticas em reservatórios brasileiros. In: CICLO DE CONFERÊNCIAS DE GESTÃO AMBIENTAL, 2009, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Sabesp, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181**: solo – análise granulométrica. Rio de Janeiro: ABNT, 1984.

ASSUNÇÃO, F. C. R.; CARIOCA, J. O. B.; ALMEIDA, M. F. de; SEIDL, P. R. Energia renovável. In: ASSUNÇÃO, F.*et al.* (supervisão). **Química verde no Brasil: 2010-2030**. Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010.

AZEVEDO NETO, J. M de. Novos conceitos sobre a eutrofização. **Revista DAE**, v. 48, n.151, p. 22–28, 1988.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL (BRASIL). CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Bioetanol de cana-de-açúcar**: energia para o desenvolvimento sustentável. Rio de Janeiro: BNDES, 2008, 1 ed, 314 p.

BARBOSA, A. C.; GENTIL, I. C. Histórico do manejo de macrófitas aquáticas no reservatório de Guarapiranga. In: SEMINÁRIO DE RECURSOS HÍDRICOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO PARAÍBA DO SUL: RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADAS, SERVIÇOS AMBIENTAIS E SUSTENTABILIDADE, 2, 2009, Taubaté. **Anais...** Taubaté: IPABHi, 2009, p. 585-592.

BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis - Practical design and theory**. Estados Unidos: Academic Press, 365 p., 2010.

BATISTA, R. R. **Rotas de aproveitamento tecnológico de resíduo orgânico agrícola:** casca de coco, casca de cacau e casca de café – destinadas à geração de energia. Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2014. 108 p.

BECH, N.; JENSEN, P. A.; DAM-JOHANSEN, K. Determining the elemental composition of fuels by bomb calorimetry and the inverse correlation of HHV with elemental composition. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, p. 534-537, 2009.

BENTO, L.; MAROTTA, H.; ENRICH-PRAST, A. O papel das macrófitas aquáticas emersas no ciclo do fósforo em lagos rasos. **Oecologia Brasiliensis**, v. 11, n. 4, p. 582-589, 2007.

BERGMAN, P.; PRINS, M. J.; BOERSMA, A. R.; PTASINSKI, K. J.; KIEL, J. H. A.; JANSSEN, F. J. J. G. Torrefaction for entrained-flow gasification of biomass. **Energy Research Centre of The Netherlands**, ECN Report ECN-C-05-067, 2005.

BIANCHI, C.; CASTEL, C.; OLIVEIRA, R.; BERTUOLI, P. T. Avaliação da degradação não-isotérmica de madeira através de termogravimetria – TGA. **Polímeros**, v. 20, n. especial, p. 395-400, 2010.

BINI, L. M.; THOMAZ, S. M., SOUZA, D. C. de. Species richness and beta-diversity of aquatic macrophytes in the upper Paraná River floodplain. **Archiv Fur Hydrobiologie**, v. 151, n. 3, p. 511-525, 2001.

BIOPLANTAE. **Reino Metaphyta.** Disponível em: <<http://bioplantae1.blogspot.com/2012/03/equisetales-atualmente-ordem-e.html>>. Acesso em: 20 fev. 2019.

BORAH, A. J.; SINGH, S.; GOYAL, A.; MOHOLKAR, V. S. An assessment of invasive weeds as multiple feedstocks for biofuels production. **Royal Society of Chemistry Advances**, n. 6, p. 47151-47163, 2016.

BORGES, F. C. **Estudo do processamento termoquímico de biomassas com micro-ondas:** pirólise rápida de biomassas residuais e microalgas. Tese (Doutorado em engenharia química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014. 152 p.

BRANDÃO, M.; LACA-BUENDIA, J. P.; GAVILANES, M. L. Plantas palustres e aquáticas que se comportam como invasoras, no estado de Minas Gerais. **Acta Botanica Brasilica**, v. 2, n. 1, p. 255-265, 1989.

BRASIL. Decreto-lei nº 76.593, de 14 de novembro de 1975. Institui o Programa Nacional do Alcool e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 14 nov. 1975. Disponível em: <<http://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/1970-1979/decreto-76593-14-novembro-1975-425253-publicacaooriginal-1-pe.html>>. Acesso em: 20 fev. 2019.

BRASIL. Lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017. Dispõe sobre a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 27 dez. 2017. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2017/lei/L13576.htm>. Acesso em: 20 fev. 2019.

BRITO, J. O. Expressão da produção florestal em unidades energéticas. In: CONGRESSO FLORESTAL PANAMERICANO, 1, 1993, Curitiba. **Anais...** Curitiba: Sociedade Brasileira de Silvicultura, 1993, p. 280-282.

BRITO, S. Notícias: Pesquisa estuda teor de umidade no sorgo para produção de biocombustível. **Grão em grão**, ano 9, ed. 64, 2015.

BRIX, H. Macrophytes play a role in constructed treatment wetlands? **Water Science and Technology**, v. 35, n. 5, p.11–17, 1997.

BRONZATO, G. R. F. **Investigação da biomassa de *Eichhornia crassipes* (aguapé) para a obtenção de etanol de segunda geração como um processo mitigatório da poluição aquática**. Botucatu, 2016, 92 p.

BUDRUGEAC, P.; HOMENTCOVSCHI, D.; SEGAL, E. Critical Analysis of the Isoconversional Methods for Evaluating the Activation Energy: I. Theoretical Background. **Journal of Thermal Analysis and Calometry**, v. 63, n. 2, p. 457-463, 2001.

BULLER, L. S.; ORTEGA, E.; LIMA, I. B. T de; SALIS, S. M. Modelagem do Crescimento e da Colheita Periódica do Aguapé (*Eichhornia crassipes*) para

Produção de Biocombustíveis. In: SIMPÓSIO SOBRE RECURSOS NATURAIS E SOCIOECONÔMICOS DO PANTANAL, 5, 2010, Corumbá. **Anais...**Corumbá: SIMPAN, 2010.

CAMARGO, A. F. M.; PEZZATO, M. M.; HENRY-SILVA, G. G. Fatores limitantes à produção primária de macrófitas aquáticas. In: THOMAZ, S. M. & BINI, L. M. **Ecologia e Manejo de Macrófitas Aquáticas**. Cap. 3, p. 59–83. Maringá: UEN, 2003.

CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2191-2195, 2009.

CENTRO NACIONAL DE REFERÊNCIA EM BIOMASSA (CENBIO). **Fontes de biomassa**. Disponível em: <<http://cenbio.iee.usp.br/saibamais/fontes>>. Acesso em 09 de jul. 2011.

CHEN, D.; ZHENG, Y.; ZHU, X. In-depht investigation on the pyrolysis kinetics of raw biomass. Part I: kinetic analysis for the drying and devolatilization stages. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 40-46, 2013.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**: princípios do tratamento biológico de águas residuárias. DESA: Belo Horizonte, v. 5, 1997.

COATS, A.; REDFERN, J. Kinetic parameters from thermogravimetric data. **Nature**, v. 201, p. 68-69, 1964.

COELHO, P. Reatores UASB. **Net**, Santos, maio 2017. Disponível em: <<https://www.engquimicasantosp.com.br/2017/05/reatores-uasb.html>>. Acesso em: 3 março 2019.

COOK, C. D. K.; GUT, B. J.; RIX, E. M; SCHNELLER, J. Water plants of the world. **The Hague**, Junk B.V., 1974. p. 1-555.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas: Ed. Unicamp, 2008.

COSTA, C. A.; ANDRÉ, I.; SCHNEIDER, H.; RUBIO, J. Plantas aquáticas secas: uma alternativa moderna para remoção de metais pesados de efluentes industriais. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.5, n.1/2, p.19-24, 2000.

COUTO, L.; MÜLLER, M. Florestas energéticas no Brasil. In: CORTEZ, B.; LORA, S.; GÓMEZ, O. (Org.). **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2008. p. 92 – 111.

DEMIRBAS, A. Pyrolysis of biomass for fuels and chemicals. part A: recovery, utilization, and environmental effects. **Energy Sources**, v. 31, n. 7, p. 1028-1037, 2009.

DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente**. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005. 185 p.

DOYLE, C. D. Kinetic analysis of thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, 5, n.15, p. 285-292, 1961.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Documento 236**: procedimento para análise lignocelulósica. Campina Grande: Centro Nacional de Pesquisa de Algodão, Embrapa, 2010.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Plano Nacional de Agroenergia**: 2006-2011 procedimento para análise lignocelulósica. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2006.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (BRASIL). **Plano decenal de expansão de energia 2026**. Brasília: MME/EPE, 2017, 271 p.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (BRASIL). **Balanco energético nacional 2018**: ano base 2017. Rio de Janeiro: EPE, 2018, 294 p.

ESTELITA, M. E. M.; RODRIGUES, A. C. Subsídios Estruturais à caracterização do sistema caulinar em *Cyperaceae*. **Revista Brasileira de Botânica**, v. 30, n. 3, p. 401-409, set. 2007.

ESTEVEES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 2^a ed. Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 1998.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood, chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Waster & Grugter, 1984. 613p.

FERREIRA, A. C. O. **Caracterização de vários tipos de biomassa para valorização energética**. Dissertação (Mestrado em Sistemas Energéticos Sustentáveis) - Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2013. 147 p.

FLORBETA. **Macrófitas aquáticas**. Disponível em: <<https://betaflores.blogspot.com/2013/05/plantas-aquaticas.html>>. Acesso em: 20 fev. 2019.

FLYNN, J.; WALL, L. A quick direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data. **Journal of Polymer Science: Polymer Letters**, v. 4, p. 323-330, 1966.

FORNO, I. W.; HARLEY, K. L. S. The occurrence of *Salvinia molesta* in Brazil. **Aquatic Botany**, v. 6, p. 185-187, 1979.

FREEMAN, E.; CARROLL, B. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: the thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. **The Journal of Physical Chemistry**, 62, p. 394-397, 1958.

FRIEDL, A.; PADOUVAS, H.; ROTTER, H.; VARMUZA, K. Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. **Analytica Chimica Acta**, v. 544, n. 1-2, p. 191-198, 2005.

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, v. 6, p. 183195, 1964.

FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO (FAPESP). **Um futuro com energia sustentável: iluminando o caminho**. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 2010, 300 p.

GAO, J.; CHEN, L.; YAN, Z.; WANG, L. Effect of ionic liquid pretreatment on the composition, structure and biogas production of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). **Bioresource Technology**, v. 132, p. 361–364, 2013.

GELDART, D. **Gas fluidization technology**. Great Britain: John Wiley & Sons Ltd, 1986.

GENTELINI, A. L.; GOMES, S. D.; FEIDEN, A.; ZENATTI, D.; SAMPAIO, S. C.; COLDEBELLA, A. Produção de biomassa das macrófitas aquáticas *Eichhornia crassipes* (aguapé) e *Egeria densa* (egeria) em sistema de tratamento de efluente de piscicultura orgânica. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 29, n. 2, p. 441-448, 2008.

GEORGES, F. **Caracterização da palha da cana-de-açúcar do Rio Grande do Sul e de seus produtos de pirólise**. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011, 120 p.

GLÓRIA, B.; GUERREIRO, S. **Anatomia vegetal**. Viçosa, MG: Editora da UFV, 2006.

GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T. Renewable Energy: traditional biomass versus modern biomass. **Energy Policy**, v. 32, n. 6, p. 711-714, 2004.

GONZALES, A. D. F.; VITAL, A. V. D.; LIMA, J. M.; RODRIGUES, M. B. S. Desenvolvimento sustentável para o resgate da cultura do cacao baseado no aproveitamento de resíduos. **Interfaces Científicas**, v. 1, p. 41-52, 2013.

GOOGLE. **Mapa do estado do Rio de Janeiro**. Disponível em:<<https://www.google.com/maps>>. Acesso em 20 out. 2018.

GUEDES, C. L. B.; ADÃO, D. C.; QUESSADA, T. P.; BORSATO, D.; GALÃO O. F. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida

de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.

HAINES, P. J. **Thermal methods of analysis**: Principles, applications and problems. London: Blackie Academic & Professional, 1995.

HAMELINCK, C. N.; HOOIJDONK, G. van; FAALIJ, A. P. C. Ethanol from lignocellulosic biomass: technoeconomic performance in short-, middle- and long-term. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, n. 4p. 384-410, 2005.

HENRY-SILVA, G. G. **Utilização de macrófitas aquáticas flutuantes (*Eichhornia crassipes*, *Pistia stratiotes* e *Salvinia molesta*) no tratamento de efluentes de piscicultura e possibilidades de aproveitamento da biomassa vegetal**. Dissertação (Mestrado em Aquicultura em Águas Continentais) - Centro de Aquicultura, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2001. 79 p.

HENRY-SILVA, G. G.; CAMARGO, A. F. M. Composição química de macrófitas flutuantes utilizadas no tratamento de efluentes de aquicultura. **Planta Daninha**, v. 24, n. 1, p. 21-28, 2006.

HENRY-SILVA, G. G.; CAMARGO, A. F. M.; PEZZATO, L. D. Digestibilidade aparente de macrófitas aquáticas pela tilápia-do-nilo (*Oreochromis niloticus*) e qualidade da água em relação às concentrações de nutrientes. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.35, n.3, p.641-647, 2006.

HILL, J. O. For Better Thermal Analysis and Calorimetry. **ICTA**, 3ª edição, 1991.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 3ª ed. São Paulo: IMESP, 1985. p. 21-22.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Key word energy statistics**: 2018. IEA: 2018, 51 p. Disponível em: <<http://www.iea.org/statistics/>>. Acesso em: 26 fev. 2019.

INTERNACIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY. **Global energy transformation: a roadmap to 2050**. Abu Dhabi: IRENA, 2018, 76 p. Disponível em: <www.irena.org/publications>. Acesso em 6 mar. 2019.

IRANMAHBOOB, J.; NADIM, F.; MONEMI, S. Optimizing acid-hydrolysis: a critical step for production of ethanol from mixed wood chips. **Biomass and Bioenergy**, v. 22, p. 401-404, 2002.

JEGUIRIM, M.; TROUVÉ, G. Pyrolysis characteristics and kinetics of Arundodonax using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 4026-4031, 2009.

JENKINS, B. M.; BAXTER, L. L.; MILES JR, T. R.; MILES, T. R. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 54, n. 1-3, p. 17-46, 1998.

JÚNIOR, A. U. A.; NETO, J. M. da S.; ARAÚJO, M. I. do B.; ANDRADE, M. R. de A. Aplicação de ferramenta computacional para monitoramento do comportamento de um processo químico. **Blucher Chemistry Proceedings**, v. 3, n. 1, p. 1008-1018, 2015.

KAUL, R. B. Adaptive leaf architecture in emergent and floating Sparganium. **American Journal of Botany**, Columbus, v. 59, p. 270-278, 1972.

KHAN, A. A.; JONG, W de; JANSSENS, P. J.; SPLIETHOFF, H. Biomass combustion in fluidized bed boilers: potential problems and remedies. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 1, p. 21-50, 2009.

KHAWAM, A. **Application of solid-state kinetics to desolvation reactions**. Tese (Doutorado em Farmácia) – University of Iowa, Iowa, 2007. 312 p.

KIRUTHIKA, R.; SUBRAMANIAN, P.; RAJIVGANDHI, M. M. C. Bio oil production from various agro residues through pyrolysis. **International Journal of Engineering Research & Technology**, v. 2, n. 9, 2013.

KISSINGER, H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 57, n 4, p 217-221, 1956.

LAPIERRE, C. Application of new methods for the investigation of lignin structure. In: JUNG, H. G., BUXTON, D. R., HATFIELD, R. D., *et al.* **Forage cell wall structure and digestibility**. Madison: American Society for Agronomy, 1993. p.133-163.

LEITÃO JR. A. M.; SOARES, D. Z.; GUIMARÃES, A. A.; BIANCHI, J. L.; REZENDE, L. D.; OLIVEIRA, G. M. de. Sistema de tratamento alternativo de efluentes utilizando macrófitas aquáticas: um estudo de caso do tratamento de efluentes frigoríficos por *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes*. **Caminhos de Geografia**, v. 8, n. 23, p. 8–19, 2007.

LIGHT ENERGIA. **Manejo de macrófitas aquáticas nos reservatórios da Light Energia**. Brasília: Light Energia, 2014.

LOO, S. van.; KOPPEJAN, J., **The Handbook of Biomass Combustion & Co-firing**. London: Earthscan, 2008.

LOPES, C. E. **Reatores do tipo tanque**. Net, Recife, jun. 2009. Disponível em: <<http://carlosedison.blogspot.com/2009/06/reatores-do-tipo-tanque.html>>. Acesso em: 3 mar. 2019.

LORENZI, H.; SOUZA, H. M. **Plantas Ornamentais no Brasil**: arbustivas, herbáceas e trepadeiras. 4 ed. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2008. 1088 p.

MAGALHÃES, J. **Plantas para lagos**. Verde e folha: 2012. Disponível em: <<http://www.verdeefolha.com/2012/03/plantas-para-lagos>>. Acesso em 22 mai. 2018.

MAGDZIARZ, A.; WILK, M.; STRAKA, R. **A Novel Approach for Analyzing Thermal Properties of Sewage Sludge**. AGH University of Science and Technology. Faculty of Metal Engineering and Industrial Computer Science, Al. Mickiewicza 30; 30-059 Krakow, Poland, 2013.

MANOZZO, V. **Estudo cinético da pirólise das macrófitas: *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes***. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Centro de Engenharia e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2016, 92 p.

MARTINI, P. R. R. **Conversão pirolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos**. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009. 136 p.

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

MENDELEEV, D. **Sochineniya**: collection of works. Moscow: Akad. Nauk SSSR, 1949.

MÉSZÁROS, E.; JAKAB, E.; VÁRHEGYI, G.; TÓVÁRI, P. Thermogravimetry/Mass Spectrometry analysis of energy crops. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 88, p. 447-482, 2007.

MILLER, R. S.; BELLAN, J. A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicelulose and lignin kinetics. **Combustion Science and Technology**, v. 126, n. 1-6, p. 97-137, 1997.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Resenha energética brasileira 2018**: ano base 2017. Brasília: MME, 2018, 31 p.

MISHIMA, M.; KUNIKI, M.; SEI, K.; SODA, S.; IKE, M.; FUJITA, M. Ethanol production from candidate energy crops: Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and water lettuce (*Pistia stratiotes* L.). **Bioresource Technology**, v. 99, n. 7, p. 2495-2500, 2007.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848-889, 2006.

MORAIS, S. A. L. de; NASCIMENTO, E. A. do; MELO, D. C. de. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I – estudos dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Árvore**, v. 29, n. 3, p. 461-470, 2005.

MOREIRA, S. M. C.; CHAVES, M. A.; OLIVEIRA, L. M. Comparação da eficiência de líquidos na determinação da massa específica aparente de grãos agrícolas. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v. 9, n. 1, p. 22-24, 1984/85.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. 1º ed. São Paulo: Artliber, 2009. 300p.

MUKHOPADHYAY, S. B.; CHATTERJEE, N. C. Bioconversion of water hyacinth hydrolyses into ethanol. **BioResources**, v.5, n.2, p.1301-1310, 2010.

MUNJERI, K.; SIUKU, S.; MAGANGA, H.; SIACHINGOMA, B.; NDLOVU, S. On the potential of water hyacinth as a biomass briquette for heating applications. **International Journal Energy and Environmental Engineering**, v.7, n. 1, p. 37-43, 2016.

NASCIMENTO, J. M. L do; QUEIROZ, M. A. A; GOMIDE, C. A.; LACERDA, R. S.; AMARAL, A. A. do; FERRARI, J. L. Potencial nutricional de plantas de *Typha domingensis* Pers. Como opção forrageira. **Revevista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 9, n. 2, p. 290-294, 2014.

NASCIMENTO, V. F. **Caracterização de biomassas amazônicas – ouriço de castanha-do-brasil, ouriço de sapucaia e caroço do fruto de tucumã – visando sua utilização em processos de termoconversão**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012. 148 p.

NAVARRO, L. K. T. **Determinação da cinética de pirólise do ouriço de castanha de sapucaia (*Lecythis Pisonis*) por termogravimetria**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015, 163 p.

NOGUEIRA, L.; LORA, E. **Dendroenergia: fundamentos e aplicações**. 2ª ed. Rio de Janeiro, RJ: Interciência, 2003.

NOVO, L. P. **Novas perspectivas para uma biorrefinaria de cana-de-açúcar no Brasil**. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016. 194 p.

OGADA, T.; WERTHER, J.; Combustion characteristics of wet sludge in a fluidized bed, **Fuel**, v.75, n, 5, p. 617-626, 1996.

OLIVEIRA, A. F. de. **Avaliação de desempenho de fibras lignocelulósicas na sorção de óleos diesel e biodiesel**. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2010. 98 p.

OLIVEIRA, L. G. S. de. **Aproveitamento energético de resíduos agrícolas: o caso da agroeletricidade distribuída**. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) – COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011. 300 p.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **World population prospect: The 2017 revision**. New York: United Nations, v. 1, 2017, 377 p.

ORSINI, R. D. R. **Estudo do aproveitamento do resíduo da lavoura cafeeira como fonte de biomassa na produção de hidrogênio**. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012, 159 p.

O’SULLIVAN, C.; ROUNSEFELL, B.; GRINHAM, A.; CLARKE, W.; UDY, J. Anaerobic digestion of harvested aquatic weeds: water hyacinth (*Eichhornia crassipes*), cabomba (*Cabomba caroliniana*) and salvinia (*Salvinia molesta*). **Ecological Engineering**, v. 36, n.10, p. 1459–1468, 2010.

OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881-1886, nov. 1965.

PANNIRSELVAM, P. V.; LIMA, F. A. M.; DANTAS, B. S.; SANTIAGO, B. H. S.; FERNANDES, M. R. P. Desenvolvimento de projeto para produção de fibra de coco com inovação de tecnologia limpa e geração de energia. **Revista Analytica**, n. 15, p. 56-61, 2005.

PARADELA, F. M. R. **Estudo da pirólise de misturas de resíduos de plásticos, pneus e biomassa**. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Bioquímica) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2012. 322 p.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating HHV from approximate analysis of solid fuels. **Fuel**, n. 84, p. 487-494, 2005.

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

PEDRALLI, G. Macrófitas aquáticas como bioindicadoras da qualidade de água: alternativas para usos múltiplos de reservatórios. In: THOMAZ, S. M.; BINI, L. M. (Eds.). **Ecologia e manejo de macrófitas aquáticas**. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2003. p. 171-188.

PEDROZA, M. M. **Bio-óleo e biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011. 114 p.

PERLINGEIRO, C. A. G. **Engenharia de processos** – análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos. Ed. Edgard Blucher, 2005.

PETRUZZELLA, A. **O maravilhoso mundo das macrófitas aquáticas**. Laboratório de Limnologia: UFRJ, 2013.

POLETO, M.; DETTENBORN, J.; PISTOR, V.; ZENI, M.; ZATTERA, A. J. Materials produced from plant biomass. Part I: Evaluation of thermal stability and pyrolysis of wood. **Materials Research**, v. 13, p. 375-379, 2010.

POMPÊO, M. L. M. **Monitoramento e manejo de macrófitas aquáticas em reservatórios tropicais brasileiros**. 1 ed. São Paulo: Instituto de Biociências da USP, 2017. 138 p.

POMPÊO, M. L. M.; MOSCHINI-CARLOS, V. **Macrófitas aquáticas e perifíton** – aspectos ecológicos e metodológicos. São Carlos: Rima, 2003.

QUAAK, P.; KNOEF, H.; STASSEM, H. Energy from biomass: a review of combustion and gasification technologies, Washington D.C.: **The International Bank for Reconstruction and Development**: The World Bank, cop. (1999) 422.

REZANIA, S.; DIN, M. F. M.; KAMARUDDIN, S. F.; TAIB, S. M.; SINGH, L.; YOUNG, E. L.; DAHALAN, F. A. Evaluation of water hyacinth (*Eichhornia*

crassipes) as a potential raw material source for briquette production. **Energy**, v. 111, n. 15, p. 768-773, 2016.

RIBEIRO e MELO, M. C. de. **Políticas públicas brasileiras de biocombustíveis:** estudo comparativo entre os programas de incentive à produção, com ênfase em etanol e biodiesel. Dissertação (Mestrado em Biocombustíveis) – Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018. 86 p.

RIEGEL, I.; MOURA, A. B. D; MORISSO, F. D. P.; MELLO, F. de S. Análise termogravimétrica da pirólise da Acacia negra (*Acacia mearnsii* de Willd.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. **Revista Árvore**, v. 32, n.3, p.533-543, 2008.

SAIÃO, M. G. C. de M. **Implementação de uma central a biomassa:** análise de sustentabilidade ambiental e econômica. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) – Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa, 2009. 113 p.

SALIBA, E. de O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L de; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.

SANTOS, L. O. dos. **Estudo para obtenção de bio-óleo de 2ª geração através da pirólise de plantas aquáticas.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Sergipe, São Cristovão, 2013.

SAXENA, R.; ADHIKARI, D.; GOYAL, H. Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 1, p. 167-178, 2009.

SHEN, J.; ZHU, S.; LIU, X.; ZHANG, H.; TAN, J. The prediction of elemental composition of biomass based on proximate analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 5, p. 983-987, 2010.

SILVA, G. O.; JERÔNIMO, C. E. Estudo das alternativas para aproveitamento de resíduos sólidos da indústria do coco. **Monografias ambientais**, v. 10, p. 2193-2208, 2012.

SILVA, M. A. **Estudo térmico e cinético de precursores naturais de hormônios**. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008. 105 p.

SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A.; PILÓ-VELOSO, D. A pirólise como técnica analítica. **Química Nova**, v. 31, n.6, 2008.

SINGHAL, V.; RAI, J. P. Biogas production from water hyacinth and channel grass used for phytoremediation of industrial effluents. **Bioresource Technology**, v. 86, n. 3, 2003.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and application**. London: Academic Press, 1993.

SLOPIEKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and Kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Applied Energy**, v. 97, p. 491-497, 2012.

SOXHLET, F. Die gewichtsanalytische bestimmung des milchfettes. **Polytechnisches Journal**, Erlangen, v. 232, n. 5, p. 461-465, 1879.

SPONCHIADO, M.; SCHWARZBOLD, A.; ROTTA, M. A. Desempenho da carpa capim (*Ctenopharyngodon idella*) tendo como alimento a grama bioadeira (*Luziola peruviana*). **Boletim do Instituto de pesca**, v. 35, n. 2, p. 295-305, 2009.

STELT, M. J. C. van der; GERHAUSER, H.; KIEL, J. H. A.; PTASINSKI, K. J. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review, **Biomass and bioenergy**, v.35, n. 9, p. 3748-3762, 2011.

TANAKA, H.; OHSHIMA, S. C.; NEGITA, H. The problem of discerning kinetic models for solid decompositions from isothermal analyses. **Thermochimica**, v. 53, p. 387-390, 1982.

TANAKA, R. H. Controle de plantas aquáticas no reservatório de Americana. In: REUNIÃO DO GT AGROTÓXICOS, 4, 2009, Campinas. **Anais...** Campinas: Conama, 2009

TAVARES, S. L. R.; SANTOS, T. E. Uso de diferentes fontes de biomassa vegetal para produção de biocombustíveis sólidos. **Holos**, v. 05, ano 29, 19-27, 2013.

TAYLOR, A. M.; BROOKS J. R.; LACHENBRUCH, B.; MORRELL, J. J. Radial patterns of carbon isotopes in the xylem extractives and cellulose of Doulgas-fir. **Tree Physiology**, v. 27, n. 6, p. 921-927, 2007.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **Standard Method T203 cm-99**: Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp. Tappi Test Methods, TAPPI, 2009, 7 p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **Standard Method T421 om-02**: Moisture in pulp, paper and paperboard. Tappi Test Methods, TAPPI, 2002a, 3 p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **Standard Method T222 om-02**: Acid-insoluble lignina in wood and pulp. Tappi Test Methods, TAPPI, 2002c, 5 p.

THOMAS, R. J. Wood structure and chemical composition. In: GOLDSTEIN, I. S **Wood technology**: chemical aspects. Washington, D. C.: American Chemical Society, 1977.

THOMAZ, S. M. Fatores ecológicos associados à colonização e ao desenvolvimento de macrófitas aquáticas e desafios de manejo. **Planta Daninha**, v. 20, p. 21-33, 2002.

THOMÉ, L. C. P. **Bioacumulação de íons Pb⁺² na macrófita *Salvinia auriculata***. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008. 96 p.

TILLMAN, D. **Wood as an energy resource**. New York: Academic Press, 1978.

TILLMAN, D. Characteristics of biomass fuel. In: TILLMAN, D. **The combustion of solid fuels and wastes**. San Diego: Academic Press, 1991, p. 61-120.

TOCK, J. Y.; LAI, C. L.; LEE, K. T.; TAN, K. T.; BHATIA, S. Banana biomass as potential renewable energy resource: a Malaysian case study. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 798-805, 2010.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS. **Guia de prática de análise imediata de combustíveis sólidos**. Curso de Engenharia mecânica. UFMG, 2008.

UNIVERSITY OF OXFORD. BRAHMS ONLINE: Oxford Plants 400. **Oxford University Herbaria**, 2019. Disponível em: <<https://herbaria.plants.ox.ac.uk/bol/oxford/>>. Acesso em: 20 fev. 2019.

VALE, A. T. Do; BRASIL, M. A. M.; CARVALHO, C. M. de; VEIGA, A. Produção de energia do fuste de *Eucalyptus grandis* Hill Ex-Maiden e *Acacia mangium* Willd em diferentes níveis de adubação. **Cerne**, v. 6, n. 1, p. 83-88, 2000.

VALENTIM, M. A. A. **Desempenho de leitos cultivados (“constructed wetland”) para tratamento de esgoto: contribuições para concepção e operação..** Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003. 210 p.

VAMVUKA, D.; KAKARAS, E.; KASTANAKI, E.; GRAMMELIS, P. Pyrolysis characteristics and kinetics as biomass residuals mixtures with lignite. **Fuel**, v. 82, p. 1949-1960, 2003.

VAMVUKA, D.; SFAKIOTAKIS, S. Effects of heating rate and water leaching of perennial energy crops on pyrolysis characteristics and kinetics. **Renewable Energy**, v. 36, p. 2433-2439, 2011.

VAN SOEST, P. J. Composition and nutritive value of forage. In: HEALTH, M.E. *et al.* **The Science of Grassland Agriculture**. 2th ed. Iowa: State University Press. 1975. p.53-63.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913-933, 2010.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G.; MORGAN, T. J. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. **Fuel**, v. 94, n. 4, p. 1-33, 2012.

VASSILEV, S. V.; MENENDEZ, R.; ALVAREZ, D.; BORREGO, A. G. Multicomponent utilization of fly ash: dream or reality. University of Kentucky (2001). In: INTERNACIONAL ASH SYMPOSIUM, 2001, Lexington. **Anais...** Lexington: University of Kentucky, 2001.

VIEIRA, G. E. G.; NUNES, A. P.; TEIXEIRA, L. F.; COLEN, A. G. N. Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 15, n. 24, 105-212, 2014.

VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. Model-free and model fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and no isothermal data. **Thermochimica Acta**, v. 340-341, p. 53-68, 1999.

WARD, J. V. **Aquatic insect ecology 1: Biology and habitat**. New York: John Wiley e Sons, 1992.

WEILAND, P. Biogas production: current state and perspectives. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 85, n. 4, p. 849-860, 2010.

WESTLAKE, D. F. Comparisons of plant productivity. **Biological Reviews**, v. 38, p. 385-425, 1963.

WETZEL, R. G. **Limnology: lake and river ecosystems**. Londres: Academic Press, 2011, 850 p.

WILD, P.; REITH, H.; HEERES, H. Biomass pyrolysis for chemicals. **Biofuels**, v.2, p. 185-208, 2011.

WINTON, M. D.; CLAYTON, J. S. The impact of invasive submerged weed species on seed banks in lake sediments. **Aquatic Botany**, v. 53, p. 31-45, 1996.

YAO, F.; WU, Q.; LEI, Y.; GUO, W.; XU, Y. Activation energy with dynamics thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 1, p. 90-98, 2008.

ZANATTA, E. R. **Estudo cinético da pirólise das biomassas: bagaço de mandioca, casca de soja e bagaço de cana**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2012.

8 Anexo

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1712365/CA

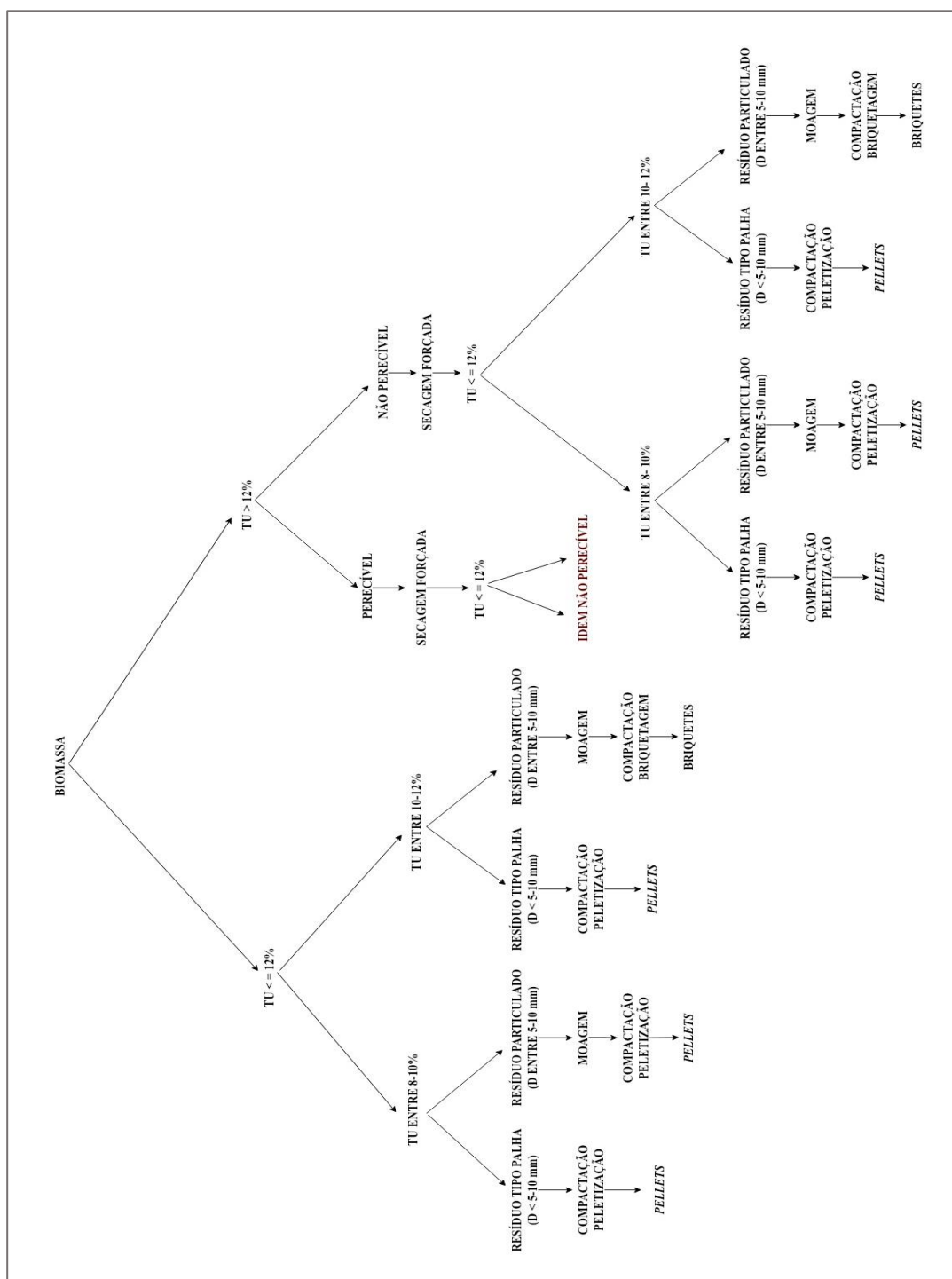


Figura 8.1: Árvore de estado representando as regras heurísticas para o beneficiamento da biomassa via tecnologias termoquímicas. Fonte: adaptado de Batista (2014)

9 Apêndice

APÊNDICE A – Análise cinética

A.1 Método de Friedman

Tabela A.1.1 Equações de ajuste linear dos segmentos de reta construído pelo modelo de Friedman para *C. giganteus* (PA).

Conversão α	Equação
0,1	$Y = -17,628X + 52,26$
0,2	$Y = -18,787X + 41,348$
0,3	$Y = -15,948X + 34,177$
0,4	$Y = -17,871X + 36,574$
0,5	$Y = -17,515X + 35,263$
0,6	$Y = -20,222X + 39,324$
0,7	$Y = -16,904X + 32,65$
0,8	$Y = -19,104X + 30,703$
0,9	$Y = -18,356X + 23,798$

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela A.1.2 Equações de ajuste linear dos segmentos de reta construído pelo modelo de Friedman para *E. crassipes*.

Conversão α	Equação
0,1	$Y = -19,802X + 62,49$
0,2	$Y = -18,068X + 42,099$
0,3	$Y = -18,067X + 38,789$
0,4	$Y = -20,191X + 41,052$
0,5	$Y = -23,721X + 45,664$
0,6	$Y = -21,136X + 39,874$
0,7	$Y = -15,782X + 28,969$
0,8	$Y = -26,658X + 38,274$
0,9	$Y = -20,183X + 25,36$

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela A.1.3 Equações de ajuste linear dos segmentos de reta construído pelo modelo de Friedman para *S. auriculata*.

Conversão α	Equação
0,1	$Y = -25,733X + 80,16$
0,2	$Y = -17,478X + 40,111$
0,3	$Y = -21,448X + 44,054$
0,4	$Y = -24,954X + 48,519$
0,5	$Y = -17,337X + 34,253$
0,6	$Y = -15,952X + 31,53$
0,7	$Y = -17,215X + 31,931$
0,8	$Y = -18,831X + 31,081$
0,9	$Y = -17,256X + 24,137$

Fonte: Dados da pesquisa.

A.2 Método de Kissinger

Tabela A.2.1 Dados obtidos das curvas DTG para linearização da *C. giganteus* (PA), segundo modelo de Kissinger.

β (°C.min ⁻¹)	T _p (K)	ln ($\beta \cdot T_p^{-2}$)	(1/T _p)x10 ³ (K ⁻¹)
10	581,37	-10,43	1,72
15	587,65	-10,04	1,70
20	593,12	-9,78	1,69

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela A.2.2 Dados obtidos das curvas DTG para linearização da *E. crassipes*, segundo modelo de Kissinger

β (°C.min ⁻¹)	T _p (K)	ln ($\beta \cdot T_p^{-2}$)	(1/T _p)x10 ³ (K ⁻¹)
10	585,00	-10,44	1,71
15	590,12	-10,05	1,69
20	594,09	-9,78	1,68

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela A.2.3 Dados obtidos das curvas DTG para linearização da *S. auriculata*, segundo modelo de Kissinger.

β (°C.min ⁻¹)	T _p (K)	ln (β .T _p ⁻²)	(1/T _p)x10 ³ (K ⁻¹)
10	581,09	-10,43	1,72
15	587,93	-10,05	1,70
20	592,04	-9,77	1,69

Fonte: Dados da pesquisa

A.3 Método de Ozawa

Tabela A.3.1 Equações de ajuste linear dos segmentos de reta construído pelo modelo de Ozawa para *C. giganteus* (PA).

Conversão α	Equação
0,1	Y = -7,6438X + 21,71
0,2	Y = -8,135X + 16,87
0,3	Y = -6,9202X + 13,754
0,4	Y = -7,7375X + 14,729
0,5	Y = -7,5758X + 14,116
0,6	Y = -8,7444X + 15,84
0,7	Y = -7,3152X + 12,935
0,8	Y = -8,2756X + 11,928
0,9	Y = -7,9446X + 8,7067

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela A.3.2 Equações de ajuste linear dos segmentos de reta construído pelo modelo de Ozawa para *E. crassipes*.

Conversão α	Equação
0,1	Y = -8,6005X + 26,188
0,2	Y = -7,8262X + 17,201
0,3	Y = -7,8243X + 15,727
0,4	Y = -8,7443X + 16,672
0,5	Y = -10,281X + 18,652
0,6	Y = -8,8319X + 15,578
0,7	Y = -6,8382X + 11,354
0,8	Y = -11,573X + 15,238
0,9	Y = -8,7624X + 9,4095

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela A.3.2 Equações de ajuste linear dos segmentos de reta construído pelo modelo de Ozawa para *S. auriculata*.

Conversão α	Equação
0,1	$Y = -11,152X + 33,791$
0,2	$Y = -7,571X + 16,297$
0,3	$Y = -9,2868X + 18,004$
0,4	$Y = 10,826X + 19,939$
0,5	$Y = -7,5081X + 13,696$
0,6	$Y = -6,9226X + 12,510$
0,7	$Y = -7,4641X + 12,646$
0,8	$Y = -8,1729X + 12,112$
0,9	$Y = -7,4651X + 8,8513$

Fonte: Dados da pesquisa.

B.1 Diagrama esquemático

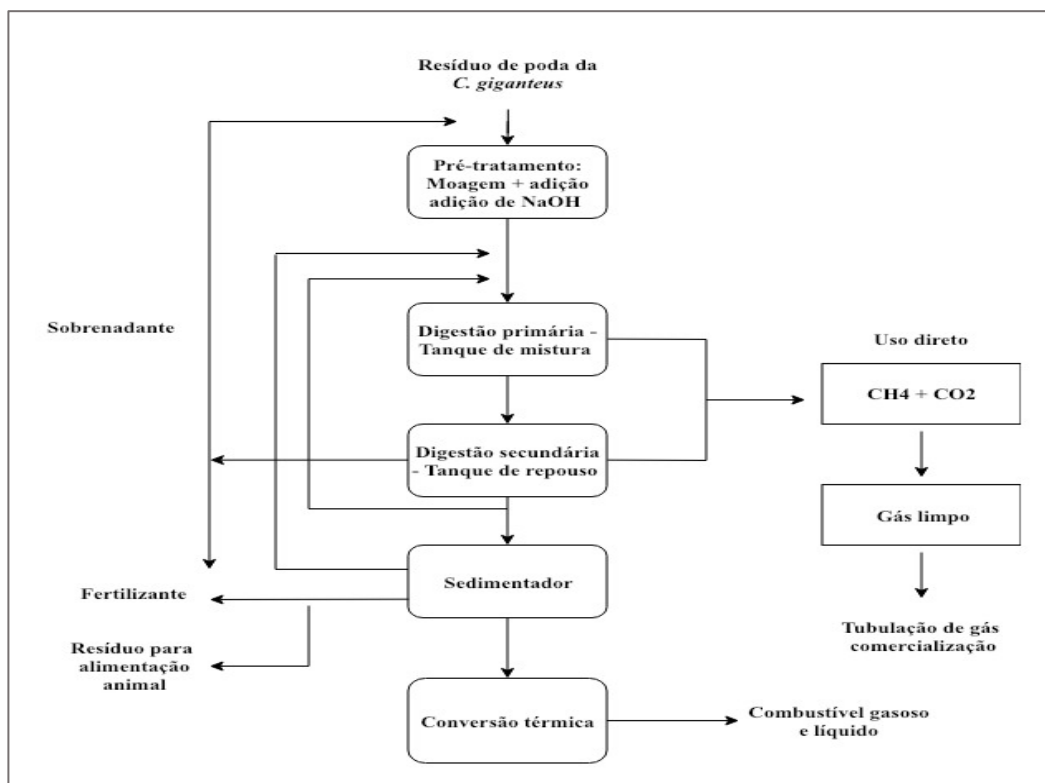


Figura B.1.1: Diagrama esquemático de uma planta de termoconversão biomassa via rota biológica, com biorreator a batelada. Fonte: Adaptado de Tock *et al.*, 2010.