



Flávia de Miranda Gonçalves

**Estudo Cinético das Reações de Carbonização Hidrotermal
e Pirólise Lenta de Resíduos de Biomassas**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, de Materiais e Processos Ambientais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Francisco José Moura

Coorientador: Prof. Florian Alain Yannick Pradelle

Rio de Janeiro
Dezembro de 2020.



Flávia de Miranda Gonçalves

**Estudo Cinético das Reações de Carbonização Hidrotermal
e Pirólise Lenta de Resíduos de Biomassas**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, de Materiais e Processos Ambientais da PUC-Rio Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Francisco José Moura

Orientador e Presidente

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC Rio

Prof. Florian Alain Yannick Pradelle

Coorientador

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC Rio

Dr. David Vilas Boas de Campos

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa Solos

Dra. Marina Moura Morales

EMBRAPA

Prof. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Rogério Navarro Correia de Siqueira

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 18 de dezembro de 2020.

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

Flávia de Miranda Gonçalves

Graduou-se em Engenharia Ambiental e Sanitária pela Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro em 2014, e concluiu o mestrado em Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos pela Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro em 2016.

Iniciou seu Doutorado na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em 2016, no Departamento de Engenharia Química e de Materiais.

Ficha Catalográfica

Gonçalves, Flávia de Miranda

Estudo cinético das reações de carbonização hidrotermal e pirólise lenta de resíduos de biomassas / Flávia de Miranda Gonçalves ; orientador: Francisco José Moura ; coorientador: Florian Alain Yannick Pradelle. – 2020.

223 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2020.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais - Teses. 2. Biocarvão. 3. Bagaço de cana-de-açúcar. 4. Casca de coco. 5. Bagaço de malte. 6. Caracterização físico-química. I. Moura, Francisco José. II. Pradelle, Florian Alain Yannick. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Dedico este projeto à minha mãe, Renata Garcia de Miranda, meus irmãos Gustavo de Miranda Gonçalves e Paula de Miranda Gonçalves, ao Renan Ferreira Fraga Wanderley e minhas crianças.

Agradecimentos

Ao meu orientador Francisco José Moura pela oportunidade, apoio, orientação e confiança depositados durante a realização deste trabalho.

Ao meu coorientador Florian Pradelle pela confiança, auxílio e principalmente aceitar me apoiar em um prazo tão curto.

A CAPES e ao CNPq pelo auxílio financeiro concedido durante o curso de mestrado.

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

Aos amigos, colegas, professores, pesquisadores e funcionários do Departamento de Engenharia de Química e de Materiais (DEQM) e do Departamento de Química da PUC-Rio, pelos ensinamentos, sugestões e conversas durante a realização deste trabalho.

Resumo

Gonçalves, Flávia de Miranda; Moura, Francisco José; Pradelle, Flória Alain Yannick. **Estudo Cinético das Reações de Carbonização Hidrotermal e Pirólise Lenta de Resíduos de Biomassas**. Rio de Janeiro, 2020. 213p. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Resíduos de biomassas são de grande interesse por serem matérias primas para a geração de energia renovável. Neste trabalho foram estudados os processos de conversão térmica de pirólise lenta e de carbonização hidrotermal, empregando os resíduos de bagaço de cana-de-açúcar, bagaço de malte e casca de coco. A cinética e a termodinâmica das reações foram determinadas experimentalmente pelo cálculo da energia de ativação, fator de frequência, energia livre de Gibbs, entalpia e entropia do complexo ativado. A pirólise foi avaliada empregando a termogravimetria em atmosfera inerte, para uma faixa de temperatura do ambiente até 1.000 °C e aplicando diferentes taxas de aquecimento. A carbonização hidrotermal procedeu em um reator tipo autoclave Parr modelo 452HC2, em diferentes temperaturas e tempos de operação. Modelos cinéticos da pirólise para métodos *Model-free*, denominados Kissinger, Flynn- WallOzawa (FWO) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), e *Model-fitting*, intitulado Coats-Redfern, foram investigados. Para os modelos KAS, FWO e Coats-Redfern foram analisados 19 tipos de mecanismos reacionais e respectivos coeficientes de determinação (R^2) foram determinados. O bagaço de cana-de-açúcar se ajustou ao método de Kissinger (R^2 de 0,9973) e ao Coats-Redfern, entretanto os métodos FWO e KAS não se adequam a este material. Os testes com bagaço de malte e casca de coco se ajustaram a todos os métodos aplicados, apresentando valores de R^2 elevados (0,9 a 0,9999). O modelo para a cinética da carbonização hidrotermal foi aplicado, onde as três biomassas apresentaram a ordem variando de 3 a 3,49, valor compatível com a literatura. Adicionalmente foram feitas caracterizações físico-químicas nos resíduos de biomassa e nos biocarvões produzidos na carbonização hidrotermal, incluindo análise elementar e imediata, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho, densidade aparente, pH, condutividade e poder calorífico.

Palavras - chave

Biocarvão; Bagaço de cana-de-açúcar; Casca de coco; Bagaço de malte; Caracterização físico-química; Modelagem termodinâmica.

Abstract

Gonçalves, Flávia de Miranda; Moura, Francisco José (Advisor); Pradelle, Flória Alain Yannick. **Kinetic Study of Hydrothermal Carbonization and Slow Pyrolysis Reactions of Biomass Residues**. Rio de Janeiro, 2020. 213p. Doctoral Thesis - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Biomass residues are of great interest because they are raw materials for the generation of renewable energy. In this work, the processes of thermal conversion of slow pyrolysis and hydrothermal carbonization were studied using the residues of sugarcane bagasse, malt bagasse and green coconut shell. The kinetics and thermodynamics of the reactions were determined experimentally by calculating the activation energy, frequency factor, Gibbs free energy, enthalpy and entropy of the activated complex. Pyrolysis was evaluated using thermogravimetry in an inert atmosphere, from a room temperature up to 1,000 °C and applying different heating rates. Hydrothermal carbonization was carried out in a Parr autoclave type 452HC2 reactor, at different temperatures and times of operation. Kinetic models of pyrolysis for Model-free methods, called Kissinger, Flynn-WallOzawa (FWO) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), and Model-fitting, entitled Coats-Redfern, were investigated. For the KAS, FWO and Coats-Redfern models, 19 types of reaction mechanisms were analyzed and their determination coefficients (R^2) were evaluated. Sugarcane bagasse was adjusted to the Kissinger method (R^2 equal to 0.9973) and Coats-Redfern, however the FWO and KAS methods are not suitable for this material. The tests with malt bagasse and coconut fiber were adjusted to all applied methods, showing high R^2 values (0.9 to 0.9999). The model for the kinetics of hydrothermal carbonization was applied, where the three biomasses presented the order varying from 3 to 3.49, a value compatible with the literature. In addition, physical-chemical characterizations were carried out for the biomass residues and biochar produced by hydrothermal carbonization, including elementary and immediate analysis, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, apparent density, pH, conductivity and calorific value.

Keywords

Biochar; Sugarcane bagasse; Green coconut shell; Malt bagasse; Physico-chemical characterization; Thermodynamic modeling.

Sumário

1. Introdução.....	17
2. Objetivo.....	20
2.1. Objetivo Geral	20
2.2. Objetivos Específicos.....	20
3. Revisão Bibliográfica	21
3.1. Biomassa vegetal.....	21
3.1.1. Fibras lignocelulósicas.....	21
3.1.2. Composição Elementar de Biomassas Vegetais	23
3.2. Biomassa Empregada.....	24
3.2.1. Bagaço de cana-de-açúcar	24
3.2.2. Bagaço de malte	24
3.2.3. Casca de coco	25
3.3. Biorrefinaria	27
3.4. Termelétricas no Brasil	29
3.5. Processos de conversão térmica	30
3.5.1. Pirólise	33
3.5.2. Processamento Hidrotermal.....	37
3.6. Teoria do Complexo Ativado.....	39
3.7. Aplicações do Carvão.....	42
3.7.1. Alteração do solo	43
3.7.1.1. Sequestro de carbono	43
3.7.1.2. Fertilidade do solo.....	44
3.7.2. Energia	44
3.7.3. Adsorvente.....	44
3.8. Caracterização	45
3.8.1. Análise Imediata	45
3.8.2. Análise Elementar	46
3.8.3. Recalcitrância térmica.....	47
3.8.4. Composição dos materiais lignocelulósicos.....	47
3.8.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	48
3.8.6. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	49
3.8.7. pH e Condutividade	50

3.8.8. Densidade aparente.....	51
3.8.9. Poder calorífico.....	52
4. Fundamentos teóricos.....	53
4.1. Fundamentos Cinéticos da Pirólise.....	53
4.1.1. Métodos <i>Model-free</i>	55
4.1.1.1. Método de Kissinger.....	55
4.1.1.2. Método de Kissinger – Akahira – Sunose (KAS).....	56
4.1.1.3. Método de Flynn – Wall – Ozawa (FWO).....	57
4.1.2. Método Model-fitting - Método de Coats – Redfern.....	58
4.1.3. Identificação do modelo e mecanismo.....	59
4.2. Fundamentos Cinéticos da Carbonização Hidrotermal.....	61
4.2.1. Modelo apresentado na literatura.....	61
4.2.2. Modelo de ordem zero.....	62
4.2.3. Modelo de primeira ordem.....	63
4.3. Termodinâmica do Complexo Ativado.....	63
5. Materiais e métodos.....	65
5.1. Materiais.....	65
5.1.1. Biomassas.....	65
5.1.2. Gases e Reagentes.....	66
5.2. Processos de conversão.....	67
5.2.1. Pirólise lenta.....	67
5.2.2. Modelagem do reator de pirólise.....	68
5.2.3. Carbonização hidrotermal.....	71
5.3. Caracterização das biomassas e dos produtos.....	73
5.3.1. Análise Elementar.....	74
5.3.2. Análise Imediata.....	75
5.3.3. Recalcitrância térmica.....	76
5.3.4. Composição dos materiais lignocelulósicos.....	77
5.3.5. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	77
5.3.6. Espectroscopia no Infravermelho.....	77
5.3.7. Determinação do pH e condutividade.....	78
5.3.8. Densidade aparente.....	78
5.3.9. Poder Calorífico Superior.....	79
6. Resultados.....	80
6.1. Caracterização das biomassas.....	80
6.1.1. Análise Elementar e Análise Imediata das Biomassas.....	80

6.1.2. Termogravimetria das Biomassas	82
6.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	85
6.1.4. Espectroscopia no Infravermelho.....	87
6.1.5. Determinação do pH e condutividade.....	88
6.1.6. Densidade aparente	89
6.1.7. Poder calorífico.....	90
6.2. Modelagem cinética da Pirólise	91
6.2.1. Métodos Model-free	92
6.2.2. Métodos Model-fitting	100
6.2.3. Aplicação dos parâmetros da simulação do processo de pirólise..	107
6.3. Carbonização hidrotérmica	110
6.3.1. Modelo aplicado na literatura.....	112
6.3.2. Modelo de primeira ordem	117
6.3.3. Modelo ordem zero	117
6.4. Caracterização dos produtos da carbonização hidrotérmica.....	118
6.4.1. Produtos da carbonização hidrotermal	118
6.4.2. Produto sólido da carbonização hidrotermal	123
6.4.3. Análise Imediata	128
6.4.4. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	130
6.4.5. Espectroscopia no Infravermelho.....	132
6.4.6. Determinação do pH e condutividade.....	133
6.4.7. Densidade aparente	136
6.4.8. Poder calorífico.....	138
7. Conclusões	139
8. Recomendações	142
9. Referência bibliográfica	143
Anexo 1 – Interpolação	154
Anexo 2 – Kissinger.....	160
Anexo 3 – Resultados Kissinger	166
Anexo 4 – KAS	167
Anexo 5 – Resultados KAS.....	172
Anexo 6 – FWO	174
Anexo 7 – Resultados FWO	179
Anexo 8 – Coats-Redfern	182
Anexo 9 – Resultados Coats-Redfern.....	202
Anexo 10 – Modelagem da pirólise.....	205
Anexo 11 – Resultados termodinâmica carbonização hidrotermal	216

Anexo 12 – Análise Imediata dos biocarvões.....	217
Anexo 13 – Densidade Aparente dos biocarvões.....	220

Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Processos de conversão energética (ANEEL, 2005).....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 2 - Produtos da pirólise dos principais componentes da biomassa (Rocha et al., 2004).....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 3 - Diagrama de fases da água, representando os processos hidrotermais (Déniel et al., 2016).....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 4 - Representação da reação incluindo o estado de transição (Adaptado de Burke, 1965), onde G_I é a energia livre na configuração inicial, e G_F é a energia livre após a transformação.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 5 - Biomassas empregadas no trabalho após tratamento</i>	<i>66</i>
<i>Figura 6 - Fluxograma da liquefação hidrotermal.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 7 - Ensaio de caracterização da biomassa.</i>	<i>73</i>
<i>Figura 8 - Ensaio de caracterização dos biocarvões produzidos na carbonização hidrotermal.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 9 - Resultados da termogravimetria em atmosfera oxidante.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 10 - Resultados da termogravimetria em atmosfera inerte.....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 11 - MEV do bagaço de cana-de-açúcar com ampliação de 150 vezes.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 12 - MEV do bagaço de cana-de-açúcar com ampliação de 600 vezes.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 13 - MEV do bagaço de malte com ampliação de 500 vezes</i>	<i>86</i>
<i>Figura 14 - MEV do bagaço de malte com ampliação de 180 vezes</i>	<i>86</i>
<i>Figura 15 - MEV da Casca de coco com ampliação de 500 vezes</i>	<i>86</i>
<i>Figura 16 - MEV da Casca de coco com ampliação de 1200 vezes</i>	<i>86</i>
<i>Figura 17 - Espectroscopia no infravermelho das biomassas.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 18 - Esquema do uso dos dados da termogravimetria em atmosfera inerte para os modelos cinéticos da pirólise.....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 19 - Relação das temperaturas estudadas e a variação da fração mássica com o tempo e a temperatura.....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 20 - Taxas de reação para a evaporação e para a pirólise</i>	<i>108</i>
<i>Figura 21 - Variação de massa do modelo de pirólise em função da temperatura e do tempo.....</i>	<i>108</i>
<i>Figura 22 - Variação da fração molar da fase sólida e gasosa</i>	<i>109</i>
<i>Figura 23 - Evolução da conversão do bagaço de cana-de-açúcar em função do tempo para diferentes temperaturas de operação.....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 24 - Evolução da conversão do bagaço de malte em função do tempo para diferentes temperaturas de operação.....</i>	<i>111</i>
<i>Figura 25 - Evolução da conversão da fibra de coco em função do tempo para diferentes temperaturas de operação</i>	<i>112</i>
<i>Figura 26 - Cinética de carbonização hidrotermal do bagaço de cana-de-açúcar.....</i>	<i>113</i>
<i>Figura 27 - Cinética de carbonização hidrotermal do bagaço de malte</i>	<i>113</i>
<i>Figura 28 - Cinética de carbonização hidrotermal da casca de coco.....</i>	<i>113</i>
<i>Figura 29 - Composição dos produtos formados na carbonização hidrotermal do bagaço de cana-de-açúcar.....</i>	<i>120</i>
<i>Figura 30 - Composição dos produtos formados na carbonização hidrotermal do bagaço de malte.....</i>	<i>121</i>
<i>Figura 31 - Composição dos produtos formados na carbonização hidrotermal da casca de coco.....</i>	<i>122</i>
<i>Figura 32 - Teste para identificar óleo solúvel em solvente orgânico nas amostras de biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar produzidos a 160°C.....</i>	<i>124</i>
<i>Figura 33 - Fração dos biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar produzidos.....</i>	<i>125</i>
<i>Figura 34 - Fração dos biocarvões de bagaço de malte produzidos.....</i>	<i>126</i>
<i>Figura 35 - Fração dos biocarvões de casca de coco produzidos.....</i>	<i>127</i>

<i>Figura 36 - MEV do biocarvão de cana-de-açúcar produzido com temperatura e tempo de operação de 200 °C e 180 min, respectivamente, com ampliação de 1000 vezes</i>	130
<i>Figura 37 - MEV do biocarvão de cana-de-açúcar produzido com temperatura e tempo de operação de 200 °C e 180 min, respectivamente, com ampliação de 300 vezes</i>	131
<i>Figura 38 - MEV do biocarvão do bagaço de malte produzido com temperatura e tempo de operação de 200 °C e 180 min, respectivamente, com ampliação de 300 vezes</i>	131
<i>Figura 39 - MEV do biocarvão do bagaço de malte produzido com temperatura e tempo de operação de 200 °C e 180 min, respectivamente, com ampliação de 1800 vezes</i>	131
<i>Figura 40 - MEV do biocarvão da casca de coco produzido com temperatura e tempo de operação de 200 °C e 180 min, respectivamente, com ampliação de 1200 vezes</i>	131
<i>Figura 41 - MEV do biocarvão da casca de coco produzido com temperatura e tempo de operação de 200 °C e 180 min, respectivamente, com ampliação de 500 vezes</i>	131
<i>Figura 42 - Espectroscopia no infravermelho dos biocarvões produzidos a 200°C e 180 min como temperatura e tempo de operação respectivamente</i>	132
<i>Figura 43 - Resultado da análise imediata dos biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar</i>	217
<i>Figura 44 - Resultado da análise imediata dos biocarvões de bagaço de malte</i>	218
<i>Figura 45 - Resultado da análise imediata dos biocarvões de casca de coco</i>	219
<i>Figura 46 – Comparação do efeito da temperatura e tempo de operação sobre a densidade aparente dos biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar</i>	220
<i>Figura 47 - Comparação do efeito da temperatura de operação sobre a densidade aparente dos biocarvões de BCA</i>	221
<i>Figura 48 - Comparação do efeito do tempo de operação sobre a densidade aparente dos biocarvões de bagaço de malte</i>	221
<i>Figura 49 - Comparação do efeito do temperatura de operação sobre a densidade aparente dos biocarvões de bagaço de malte</i>	222
<i>Figura 50 - Comparação do efeito do tempo de operação sobre a densidade aparente dos biocarvões de casca de coco</i>	222
<i>Figura 51 - Comparação do efeito do temperatura de operação sobre a densidade aparente dos biocarvões de casca de coco</i>	223

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Usinas termelétricas do Brasil por tipo de biomassa (Adaptado de ANEEL, 2019).....</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 2 - Fator pré-exponencial (Adaptado de Atkins & De Paula (2006) e Chang (2005)).....</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 3 - Faixas de temperatura características da decomposição dos componentes dos materiais lignocelulósicos (Connor & Piskorz, 1994).....</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 4 - Parâmetros operacionais dos processos de pirólise (Adaptado de Sánchez, 2010).....</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 5 - Energia de ativação e fator pré-exponencial para diferentes modelos e biomassas.....</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 6 - Resultados da cinética de processo hidrotermal.....</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 7 - Resultados da termodinâmica para processo hidrotermal na literatura.....</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 8 - Resultados da termodinâmica para a pirólise da literatura.....</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 9 - Resultados de análise imediata na literatura.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 10 - Resultados de análise elementar na literatura.....</i>	<i>46</i>
<i>Tabela 11 - Zonas e respectivas faixas de temperatura e respectiva característica decomposição do componente lignocelulósico (Adaptado de Connor & Piskorz, 1994). .</i>	<i>48</i>
<i>Tabela 12 - Principais bandas espectrais.....</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 13 - Resultados de densidade aparente na literatura.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 14 - Resultados de poder calorífico superior na literatura.....</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 15 - Resumo dos modelos cinéticos e suas respectivas expressões (adaptado de Gao et al., 2013; Zhu et al., 2015).</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 16 - Modelos e mecanismos reacionais e respectivas expressões.....</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 17 - Gases e reagentes empregados neste trabalho.....</i>	<i>67</i>
<i>Tabela 18 – Coeficientes estequiométricos da Equação 55 (Adaptado de Di Blasí, 2004 e Lewin, 2020).....</i>	<i>68</i>
<i>Tabela 19 - Dados da literatura aplicados no modelo (adaptado de Lewin, 2020).....</i>	<i>70</i>
<i>Tabela 20 - Análise elementar e análise imediata das biomassas.....</i>	<i>80</i>
<i>Tabela 21 - Resultados da termogravimetria em atmosfera oxidante.....</i>	<i>83</i>
<i>Tabela 22 - Resultados da termogravimetria em atmosfera inerte.....</i>	<i>84</i>
<i>Tabela 23 - Valores de pH e condutividade das biomassas.....</i>	<i>89</i>
<i>Tabela 24 - Densidade aparente das biomassas.....</i>	<i>90</i>
<i>Tabela 25 - Resultado do poder calorífico superior das biomassas.....</i>	<i>90</i>
<i>Tabela 26 - Resultados usando o método de Kissinger.....</i>	<i>93</i>
<i>Tabela 27 - Resultados do KAS para o bagaço de malte.....</i>	<i>94</i>
<i>Tabela 28 - Resultados do KAS com mecanismos mais ajustados para o bagaço de malte.....</i>	<i>95</i>
<i>Tabela 29 - Resultados do KAS para a casca de coco.....</i>	<i>95</i>
<i>Tabela 30 – Resultados do KAS com mecanismos mais ajustados para a casca de coco.....</i>	<i>97</i>
<i>Tabela 31 - Resultados do FWO para o bagaço de malte.....</i>	<i>98</i>
<i>Tabela 32 – Resultados do FWO aplicando os mecanismos mais ajustados para o bagaço de malte.....</i>	<i>99</i>
<i>Tabela 33 - Resultados do FWO para a casca de coco.....</i>	<i>99</i>
<i>Tabela 34 - Resultados do FWO aplicando os mecanismos mais ajustados para a casca de coco.....</i>	<i>100</i>
<i>Tabela 35 - Resultados usando o método de Coats-Redfern para o bagaço de cana-de-açúcar.....</i>	<i>103</i>
<i>Tabela 36 - Resultados usando o método de Coats-Redfern para o bagaço de malte...104</i>	
<i>Tabela 37 - Resultados usando o método de Coats-Redfern para a casca de coco.....105</i>	

Tabela 38 - Parâmetros cinéticos de carbonização hidrotermal do bagaço de cana-de-açúcar.....	114
Tabela 39 - Parâmetros cinéticos de carbonização hidrotermal do bagaço de malte	114
Tabela 40 - Parâmetros cinéticos de carbonização hidrotermal da casca de coco	114
Tabela 41 - Resumo dos parâmetros cinéticos de cada biomassa estudada.....	115
Tabela 42 - Resultados da termodinâmica da carbonização hidrotermal.....	115
Tabela 43 - Resumo do modelo de ordem zero	117
Tabela 44 - Modelo de ordem zero para bagaço de cana-de-açúcar	118
Tabela 45 - Modelo de ordem zero para bagaço de malte	118
Tabela 46 - Modelo de ordem zero para a casca de coco.....	118
Tabela 47 - Presença de óleo solúvel em solvente orgânico nos produtos	123
Tabela 48 - Resultados da análise imediata para os biocarvões.....	128
Tabela 49 - Valores de pH e condutividade dos biocarvões.....	135
Tabela 50 - Densidade aparente dos biocarvões	136
Tabela 51 - Resultados de poder calorífico dos biocarvões	138
Tabela 52 - Resultados com modelo de Kissinger para o bagaço de cana-de-açúcar ...	166
Tabela 53 - Resultados com modelo de Kissinger para o bagaço de malte	166
Tabela 54 - Resultados com modelo de Kissinger para a casca de coco	166
Tabela 55 - Resultados do KAS aplicando os mecanismos para o bagaço de malte.....	172
Tabela 56 - Resultados do KAS aplicando os mecanismos para a casca de coco.....	173
Tabela 57 - Resultados do FWO aplicando os mecanismos para o bagaço de malte	179
Tabela 58 - Resultados do FWO aplicando os mecanismos para a casca de coco	180
Tabela 59 - Resultados dos parâmetros termodinâmicos usando o método de Coats-Redfern para o bagaço de cana-de-açúcar.....	202
Tabela 60 - Resultados dos parâmetros termodinâmicos usando o método de Coats-Redfern para o bagaço de malte.....	203
Tabela 61 - Resultados dos parâmetros termodinâmicos usando o método de Coats-Redfern para a casca de coco.....	204
Tabela 62 - Parâmetros termodinâmicos da carbonização hidrotermal do bagaço de cana-de-açúcar.....	216
Tabela 63 - Parâmetros termodinâmicos da carbonização hidrotermal do bagaço de malte.....	216
Tabela 64 - Parâmetros termodinâmicos da carbonização hidrotermal da casca de coco	216

Lista de siglas

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica

APR – Reforma em fase líquida - *Aqueous phase reforming*

BCA – Bagaço de cana-de-açúcar

BM – Bagaço de malte

CC – Casca de coco

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral

CHNS – Carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

FWO – Flynn – Wall – Ozawa

HTC – Carbonização Hidrotermal - *Hydrothermal carbonisation*

HTL – Liquefação hidrotérmica - *Hydrothermal liquefaction*

KAS – Kissinger – Akahira – Sunose

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PCS – Poder calorífico superior

pH – Potencial Hidrogeniônico

psa – Produtos solúveis em água

TG – Termogravimetria

1. Introdução

As fontes de energias alternativas têm sido objetos de muita atenção nos últimos anos, não apenas pela produção de combustíveis alternativos aos combustíveis derivados do petróleo, mas também pela disponibilidade e possibilidade do uso de diferentes fontes renováveis. Dentre as fontes de maior interesse, estão as biomassas, já que são recursos que permitem a produção de energia renovável, causando um menor impacto ao meio ambiente, quando comparadas a outras fontes de energia. Além deste fato, é possível empregar uma grande diversidade de matérias primas, com disponibilidade local, dentre elas resíduos orgânicos de diferentes origens (EMBRAPA, 2011; Moncada *et al.*, 2016).

Os processos de conversão permitem um aproveitamento energético dessas biomassas, produzindo geralmente três produtos: gases, bio-óleos e carvão. Os gases e os bio-óleos são bastante estudados devido aos seus potenciais energéticos e uso como combustíveis (EMBRAPA, 2011; Moncada *et al.* 2016; De Medeiros, 2019). O produto sólido gerado, comumente denominado carvão, possui diferentes aplicações, tais como: combustível, condicionador de solos e adsorvente.

Seu interesse como combustível sólido é amplamente estudado, dado seu poder calorífico e pode ser empregado em diferentes atividades, dentre elas estão: fogões a lenha, churrasqueiras e em setores industriais. Como material adsorvente, ele também é bastante explorado, principalmente na medicina (para adsorção de toxinas) e para purificação de águas (Fang *et al.*, 2018; Froehlinch & Moura, 2014).

Como condicionador de solos, o carvão aumenta os teores de matéria orgânica, a capacidade de troca iônica do solo e permite a correção do pH. Além desses fatores, sua presença permite melhorar a eficiência no uso dos fertilizantes, com sua capacidade de retenção dos nutrientes, permitindo sua liberação lenta, reduzindo assim a perda por lixiviação. A sua adição no solo também promove o crescimento microbiano, sendo um dos motivos a sua elevada porosidade, dentre outras características desejáveis agronomicamente (Gonçalves, 2016; Fang *et al.*, 2018; Yao *et al.*, 2013; Wan *et al.*, 2017; Xue *et al.*, 2016; Yao *et al.*, 2011).

Sua aplicação como condicionador de solos tem como base a Terra Preta de Índio. Este solo possui características químicas bastante distintas, em relação aos solos adjacentes. A Terra Preta do Índio é rica em nutrientes, possui elevado teor de matéria orgânica, elevada atividade microbiológica e grande capacidade de troca iônica, além de um pH com valor adequado para o crescimento vegetal. Estas características permitem um melhor desenvolvimento da flora da região e, conseqüentemente, da fauna, em comparação aos solos adjacentes (Lehmann *et al.*, 2003).

Há indicações que estas características da Terra Preta do Índio são resultantes das fogueiras provenientes das tribos indígenas da região. Estas fogueiras resultaram em grande quantidade de carvão pirogênico, e conseqüentemente, de uma elevada fração de matéria orgânica (Lehmann *et al.*, 2003).

Portanto, devido a existência da Terra Preta de Índio e sua notável distinção quando comparado aos solos adjacentes, sugere-se que os solos de baixa fertilidade podem ser corrigidos e, conseqüentemente, transformados em solos férteis (Lehmann *et al.*, 2003). Essa correção não deve ser realizada apenas pelo uso de fertilizantes e corretivos, devem também ser acrescentados também compostos orgânicos na forma de carvão (Gonçalves, 2016; Fang *et al.*, 2018; Beck *et al.*, 2011; Schimmelpfennig *et al.*, 2015; Bargmann *et al.*, 2014).

O uso de materiais orgânicos como condicionadores de solo é bastante comum, entretanto, a sua rápida decomposição é problemática. Este problema é solucionado com a periódica aplicação. Contudo, essa frequente aplicação tem impacto financeiro, com a necessidade da mão-de-obra para a aplicação, e com a obtenção do material orgânico. Portanto, o uso de material orgânico naturalmente recalcitrante deve ser explorado (Gonçalves, 2016; Fang *et al.*, 2018; Beck *et al.*, 2011; Schimmelpfennig *et al.*, 2015; Bargmann *et al.*, 2014).

O carvão possui recalcitrância variada em função da matéria prima utilizada para sua produção, mas geralmente apresenta notável resistência à decomposição, permitindo sua permanência no solo por longos períodos. Ressalta-se que esta característica intrínseca do carvão também é estudada para sequestro de carbono (Plante *et al.*, 2009; Gonçalves, 2016).

Assim, é importante avaliar as propriedades físico-químicas do produto gerado em função das características da biomassa e das condições de processo. Estas características compreendem a densidade aparente, pH, condutividade, poder calorífico superior, dentre outras. Tais informações permitem definir condições otimizadas de operação para os processos de conversão, para cada aplicação. As condições de operação incluem por exemplo: a taxa de aquecimento em

processos de pirólise, ou o tempo e temperatura de operação, em processos de carbonização hidrotermal. Esse processo passa pela determinação experimental de parâmetros cinéticos e termodinâmicos que podem ser empregados em modelagem numérica. Dentre os parâmetros de interesse estão a energia de ativação, fator de frequência, modelo e mecanismo reacional.

2. Objetivo

2.1. Objetivo Geral

O presente estudo tem como objetivo a avaliação cinética da carbonização hidrotermal e da pirólise das biomassas de bagaço de cana-de-açúcar, bagaço de malte e casca de coco, visando identificar as diferenças dos parâmetros cinéticos, assim como a avaliação das características dos produtos sólidos obtidos na carbonização hidrotermal, para posterior identificação de possíveis aplicações.

2.2. Objetivos Específicos

A análise da conversão de biomassas vegetais será realizada através das seguintes etapas:

- Caracterizar as biomassas vegetais de forma físico-química, através de ensaios laboratoriais de bancada;
- Estudar a cinética dos processos de conversão das biomassas vegetais, através de ensaios laboratoriais e modelagens matemáticas;
- Estudar fundamentalmente, em escala de laboratório, da carbonização hidrotermal das amostras de biomassas, identificando a influência das condições operacionais, temperatura e o tempo de operação, sobre as frações dos produtos obtidos;
- Caracterizar os produtos sólidos resultantes do processo de carbonização hidrotermal, identificando suas características físico-químicas. Esta caracterização foi feita repetindo alguns dos ensaios realizados nas biomassas com o intuito de identificar as alterações ocorridas devido ao processo térmico.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Biomassa vegetal

A definição de biomassa é bastante abrangente, mas pode ser resumida a toda matéria orgânica (animal, vegetal ou de microrganismos) suscetível a ser utilizada na produção de energia (ANEEL, 2005).

A biomassa de origem vegetal é composta principalmente por fibras lignocelulósicas, extrativos e inorgânicos (Vieira *et al.*, 2014; Santos, 2012). A composição elementar é constituída basicamente de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio. Por ser um recurso orgânico renovável, com uma diversidade e quantidade bastante elevada, é amplamente explorada, como mencionado anteriormente.

3.1.1. Fibras lignocelulósicas

As fibras lignocelulósicas constituem as paredes celulares das biomassas (Vieira *et al.*, 2014), suas proporções e a forma que estão arranjados varia de acordo com o tipo de biomassa vegetal. Em geral, são constituídas, em base seca, de (Balat *et al.*, 2008; Santos, 2012; Ferreira, 2014; Gonçalves, 2016):

- Celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$: 40-60%;
- Hemicelulose $(C_5H_8O_4)_m$: 20-40%;
- Lignina $[C_9H_{10}O_3 \cdot (OCH_3)_{0.9-1.7}]_n$: 10-25%.

Os compostos orgânicos, denominados muitas vezes de extrativos (ésteres, álcoois, esteroides entre outros) se encontram em menores quantidades. Estes componentes não pertencem a parede celular das fibras, possuem baixo peso molecular, em grande parte voláteis e se degradam em baixas temperaturas. Influenciam na cor, resistência a microrganismos, cheiro, entre outras

propriedades da biomassa e são solúveis em solventes orgânicos, e neutros em água (Santos, 2012; Castro, 2011).

Os inorgânicos, também conhecidos como cinzas, são principalmente sulfatos, oxalatos, carbonatos, cloretos, fosfatos e silicatos de cálcio, potássio, magnésio sódio, fósforo, silício, ferro, cobre e manganês (Santos, 2012; Castro, 2011).

A celulose é o principal componente da parede celular da fibra vegetal. Em biomassa lenhosa, contribui com cerca de 40 a 45% da matéria seca na maioria das espécies (Navarro, 2011; Gonçalves, 2016). É pouco estável termicamente, ou seja, se degrada facilmente em baixas temperaturas, apresentando, portanto, baixo rendimento para a produção de carvão vegetal (Castro, 2011). É um polissacarídeo de cadeia longa, de elevado peso molecular, composto de um só monômero (glicose) e por isso classificado como homopolissacarídeo (Yang *et al.*, 2007; Gonçalves, 2016; Kumar & Gupta, 2008; Gollakota *et al.*, 2018). Este componente lignocelulósico é apolar em temperatura ambiente, entretanto tende a ser solúvel com o aumento da temperatura (Kumar & Gupta, 2008; Gollakota *et al.*, 2018). As cadeias de celulose são altamente resistentes à tração, possuem ligações de hidrogênio entre grupos hidroxila, podendo formar regiões cristalinas, alternadas com regiões amorfas. Essas ligações resultam na característica de serem insolúveis na maioria dos solventes comuns (Navarro, 2011; White *et al.*, 2011).

A hemicelulose, cerca de 20 a 30% da matéria seca da biomassa vegetal, é um polissacarídeo, de natureza amorfa e hidrofílica. Na biomassa, encontra-se juntamente a celulose, formando a fração denominada holocelulose (Delmer & Amor, 1995; Gollakota *et al.*, 2018). É a fibra lignocelulósica menos estável termicamente, apresentando assim baixo rendimento para a produção de carvão vegetal (Castro, 2011).

A lignina é um componente amorfo, polifenólico, ramificado e de alta complexidade, por isso é difícil de ser convertida em outros produtos. Representa um grande estoque de carbono e energia, assim como de estruturas químicas aromáticas. É o componente lignocelulósico de maior peso molecular, apresenta a maior estabilidade térmica e, portanto, sua presença na biomassa é favorável à produção de carvão vegetal (Castro, 2011; Pereira *et al.*, 2008).

Portanto, considerando a produção de carvão vegetal, o material lignocelulósico presente na biomassa de maior interesse é a lignina, devido a sua resistência térmica mais elevada, tornando-se a principal fonte para a geração do carvão vegetal, também conhecido como biocarvão (Gollakota *et al.*, 2018).

3.1.2. Composição Elementar de Biomassas Vegetais

Qualquer biomassa vegetal possui como composição elementar o carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S), oxigênio (O) e inorgânicos (Yaman, 2004).

O carbono é o elemento mais importante na composição da biomassa vegetal. Este elemento é advindo do dióxido de carbono (CO_2) capturado da atmosfera durante o processo de fotossíntese. Este elemento contribui grandemente para o poder calorífico, retornando a atmosfera após a combustão na forma de CO_2 ou monóxido de carbono (CO), dependendo das condições operacionais aplicadas (Wang *et al.*, 2011; Vallero, 2008; Gollakota *et al.*, 2018). A quantidade de carbono presente na biomassa pode ser estimada através da composição de suas fibras lignocelulósicas, ou seja, celulose, hemicelulose e lignina (Gollakota *et al.*, 2018). O hidrogênio é outro constituinte da biomassa vegetal, pode estar associado as estruturas de carboidratos e polímeros fenólicos. É convertido em água (H_2O), durante o processo de combustão, afetando o valor global do poder calorífico (Kreith, 2007; Gollakota *et al.*, 2018).

O nitrogênio é um dos elementos necessários para o crescimento da planta, sendo aplicado como fertilizante no solo. Porém, a presença desse elemento contribui a redução do poder calorífico, já que é convertido em dinitrogênio (N_2) no processo de combustão completa (Gollakota *et al.*, 2018).

Semelhante ao nitrogênio, o enxofre está associado ao crescimento da planta, sendo considerado um importante nutriente. Devido a elevada taxa de crescimento da maioria dos herbáceos, sua concentração de enxofre é normalmente mais elevada (variando de 0% a 0,2%, ou até maior) quando comparada as biomassas lenhosas (próximo de 0%, sendo muitas vezes não possíveis de identificar em laboratório) (Robbins *et al.*, 2012; Gollakota *et al.*, 2018). Sua presença na biomassa tem como principal impacto a emissão de gases corrosivos durante a queima, principalmente no formato de dióxido de enxofre (SO_2) (Karampinis *et al.*, 2012; Gollakota *et al.*, 2018).

O oxigênio é um constituinte muito importante na composição da biomassa, o qual fica evidente durante o processo de fotossíntese. Não é possível medir o valor de oxigênio presente na biomassa diretamente, seu valor é estimado através da massa total da amostra subtraída das quantidades de C, H, N, S e cinzas contidas

na biomassa (Karampinis *et al.*, 2012; Gollakota *et al.*, 2018). A sua presença na biomassa influencia na redução do poder calorífico.

3.2. Biomassa Empregada

3.2.1. Bagaço de cana-de-açúcar

Em maio de 2019 a produção de cana-de-açúcar para a safra de 2019/2020 foi estimada em 615.978,9 mil toneladas, incluindo todo o território nacional. Este valor apresenta uma redução de 0,7% em relação à safra anterior (CONAB, 2019). O bagaço de cana-de-açúcar é um resíduo sólido resultante da extração do caldo, sendo este convertido em açúcar e etanol. É uma biomassa vegetal lignocelulósica, composta em média de 33-36 % de celulose, 18-20 % de lignina e 28-30 % de hemicelulose (Carvalho, 2018; Ferreira, 2010).

O bagaço de cana-de-açúcar é amplamente utilizado nas biorrefinarias e termelétricas, na produção de álcool de segunda geração, como substrato na produção de mudas, na alimentação de animais e suas cinzas são empregadas na construção civil (Souza *et al.*, 2015).

3.2.2. Bagaço de malte

A indústria de cerveja representou em 2016 1,6% do PIB, produzindo um total de 14 bilhões de litros ao ano, com um faturamento de 77 bilhões de reais ao ano (CERVBRASIL, 2016). Essa indústria se mostra em crescimento, apresentando um crescimento médio de 19,6% ao ano, sendo de 26,6% se analisado o período dos 10 últimos anos e 36,4% nos últimos 5 anos (CERVBRASIL, 2019).

O bagaço de malte é um resíduo gerado pela produção cervejeira, onde são usados grãos de cevada, além de centeio e trigo. Para cada receita de cerveja são utilizadas diferentes proporções de cada grão, o que resulta em diferentes tipos de bebidas. Apesar de serem possíveis as produções de diferentes

composições, as características físico-químicas são semelhantes entre si (De Medeiros, 2019; Kunze, 2004). Em geral sua composição pode ser encontrada dentre os seguintes valores: celulose 16,8 - 20,6 %, hemiceluloses 18,4 - 28,4 %, lignina 9,9 - 27,8 %, proteínas 15,3 - 26,6 %, extrativos 5,2 - 5,8 % e cinzas 2,7 - 4,6 % (Massardi *et al.*, 2020; Mussatto & Roberto, 2006; Qin *et al.*, 2018; Wilkinson *et al.*, 2014).

Como um resíduo, o bagaço de malte é considerado um problema, devido a elevada demanda química de oxigênio para sua degradação, a qual é cerca de cem vezes maior do que a necessária para a degradação do esgoto doméstico (De Medeiros, 2019; De Oliveira *et al.*, 2016).

O bagaço de malte é comercializado principalmente para a produção de ração animal, entretanto pode ser usado para alimentação humana, produção de energia, produção de papel, incorporação em materiais, entre outros usos (De Medeiros, 2019; Batista, 2014). Contudo, como o bagaço de malte possui uma elevada umidade, seu uso deve ser rápido, evitando assim a proliferação de microrganismos (De Medeiros, 2019; Geron & Zeoula, 2007).

3.2.3. Casca de coco

O fruto do coqueiro, *Cocos nucifera*, também conhecido como coco verde, é cultivado em cerca de 90 países, tendo como foco principal a produção de albúmen líquido (água de coco), albúmen sólido (polpa ou copra) e óleo. A Indonésia, Filipinas e Índia são os principais produtores de coco, possuindo juntos 72,6 % da área de plantio e 72,8 % da produção mundial de coco. O Brasil é atualmente o quinto maior produtor mundial de coco, contemplando 1,7 % da área e 3,8 % da produção, além de possuir o maior rendimento mundial da produção. No Brasil, a Região Nordeste é a principal responsável pela produção nacional do coco, possuindo 82,9 % da área e 74,0 % da produção (ETENE, 2018). A casca do coco, biomassa lignocelulósica, é composta por três partes, sendo o epicarpo (casca externa), mesocarpo (fibras) e endocarpo (parte interna rígida que protege a polpa). Esta biomassa é composta, em média, de 35 - 47 % de celulose, 15 - 28 % de hemicelulose e 16 - 45 % de lignina (Pereira, 2012).

A casca de coco é utilizada principalmente nos seguintes segmentos: substrato agrícola; embalagem para armazenamento de substrato e germinação de mudas;

adição em concreto não estrutural; compósitos, substituindo a fibra de vidro; adição em misturas asfálticas; mantas para proteção de encostas, focado na recuperação de áreas degradadas; objetos para jardinagem, substituindo o xaxim; chapas para isolamento acústico e térmico; produção de gabinetes ecológicos de computadores; composição de banco de automóveis; obtenção de papel; produção de enzimas, em processos fermentativos; complementação alimentar para animais ruminantes; fabricação de cordas, vassouras e capachos; suporte para a formação de biofilme, em sistema de tratamento de efluente (SBRT, 2011).

3.3. Biorrefinaria

O melhor aproveitamento da biomassa é definido a partir da sua composição, como lenhoso, não lenhoso, orgânico ou um biofluido. Cada composição possui um processo de conversão indicado, com um respectivo produto de interesse a ser produzido, como representado na Figura 1 (ANEEL, 2005).

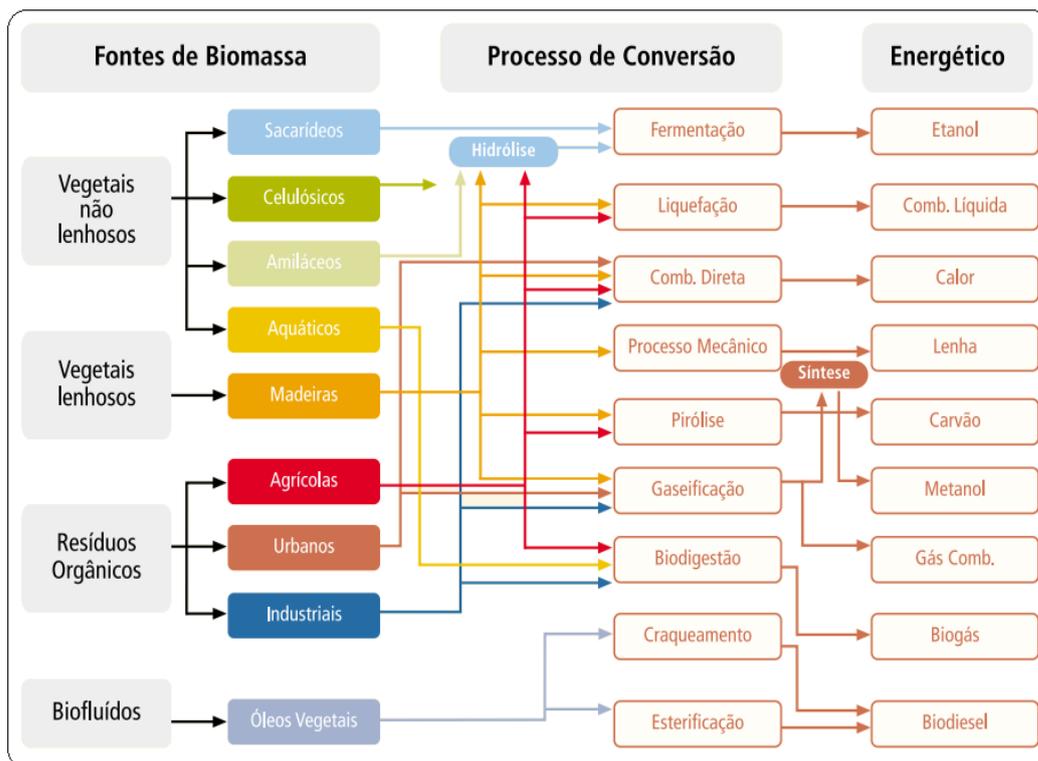


Figura 1 - Processos de conversão energética (ANEEL, 2005).

As rotas de conversão utilizadas nas biorrefinarias brasileiras, que podem ser identificadas na Figura 1, são: bioquímica (fermentação e biodigestão), química e termoquímica (gaseificação, pirólise e liquefação) (EMBRAPA, 2011). A biorrefinaria é uma instalação de um complexo industrial, que integra processos de conversão de uma variedade de matérias-primas, mais especificamente biomassas. Estes processos de conversão produzem uma série de produtos, dentre eles: biocombustíveis, insumos químicos, energia, rações para animais, alimentos, calor e materiais (EMBRAPA, 2011; Moncada *et al.*, 2016). Portanto, em modo geral, são produzidos itens de grande volume e baixo valor econômico unitário, como os biocombustíveis, mas também itens de pequeno volume com

elevado valor agregado, como especialidades químicas e aditivos (EMBRAPA, 2011).

A biorrefinaria também é comparada a outras estruturas industriais de diferentes refinarias. Entretanto, a biorrefinaria utiliza como matéria prima apenas a biomassa, e não o petróleo ou o gás (Jong & Jungmeier, 2015; Oliveira, 2016).

Uma biorrefinaria tem como objetivo a otimização do uso de recursos, minimizar a geração de efluentes, resultando em uma maximização dos benefícios e o lucro. Para isto, podem integrar diferentes rotas de conversão de biomassa, a rota definida é determinada de acordo com o melhor aproveitamento da biomassa em questão e de energia contida (EMBRAPA, 2011).

O conceito de biorrefinaria ainda está em desenvolvimento (EMBRAPA, 2011), entretanto, alguns autores iniciaram definições e sistemas de classificação para os processos de biorrefinarias. Cherubini *et al.* (2009) apresenta com a classificação aproximada desenvolvida com a *International Energy Agency (IEA) Bioenergy Task 42*, apresentadas abaixo, de acordo com a ordem de importância:

- 1- Plataformas - são os intermediários, que ligam a matéria-prima e o produto final;
- 2- Produtos - os produtos podem ser divididos entre duas categorias, os energéticos e os não energéticos;
- 3- Matéria-Prima - a biomassa pode ser subdividida em: primária (colhida na floresta ou em campos da agricultura), secundária (resíduos de processos) e terciária (resíduos pós-consumidor).
- 4- Processos - são divididos de acordo com o processo de conversão: mecânico/físico, bioquímico, químico e termoquímico.

Outra classificação adotada é apresentada por Kamm & Kamm (2004) e Pérez *et al.* (2017), estes afirmam que as biorrefinarias podem ser divididas em três fases:

- Fase I: apenas uma matéria-prima é utilizada, produzindo um único produto;
- Fase II: assim como na Fase I, apenas uma matéria-prima é utilizada, entretanto, podem ser produzidos diversos produtos;
- Fase III: são utilizadas diversas matérias-primas, podendo gerar diversos produtos.

3.4. Termelétricas no Brasil

Considerando o cenário brasileiro na área de geração de energia, a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) apresentou no Boletim de Informações Gerenciais, de março de 2019, as informações sobre o uso de biomassa em usinas termelétricas. Neste relatório, as biomassas são divididas em: agroindustriais, biocombustíveis líquidos, floresta, resíduos animais e resíduos sólidos urbanos, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Usinas termelétricas do Brasil por tipo de biomassa (Adaptado de ANEEL, 2019)

Tipo de Biomassa	Matéria Prima	Quantidade de Usinas	Potência Instalada (kW)	Porcentagem considerando todas as usinas termelétricas (%)
Agroindustriais	Bagaço de cana-de-açúcar	404	11.264.992	27,3
	Biogás	3	7.951	0,0
	Capim Elefante	2	31.700	0,1
	Casca de Arroz	12	45.333	0,1
Biocombustíveis Líquidos	Etanol	1	320	0,0
	Óleos vegetais	2	4.350	0,0
Floresta	Carvão vegetal	8	43.197	0,1
	Gás de Alto Forno	12	127.705	0,3
	Lenha	5	36.015	0,1
	Licor Negro	18	2.542.616	6,2
	Resíduos Florestais	56	427.697	1,0
Resíduos animais	Biogás	14	4.481	0,0
Resíduos sólidos urbanos	Biogás	20	133.128	0,3
	Carvão	2	5.250	0,0

Como observado na Tabela 1, as usinas termelétricas que utilizam biomassa como matéria prima totalizam 559, totalizando 35,5 % da potência total instalada. Dentre todos tipos de biomassas apresentados, o bagaço de cana-de-açúcar é o que apresenta maior potência instalada, tendo um valor de 27,3 % de todas as usinas termelétricas do país, incluindo as que utilizam combustíveis fósseis.

Ao observar as informações referentes ao tipo de fonte empregado para a geração de energia, segundo a ANEEL (2019), as fontes renováveis tiveram a participação de 80,9 % de janeiro a dezembro de 2017, de 84,1 % de janeiro a dezembro de 2018 e de 87,1 % de janeiro a março de 2019. Considerando as biomassas, os

dados foram de 1,6 % de janeiro a dezembro de 2017, de 1,6 % de janeiro a dezembro de 2018 e de 0,7 % de janeiro a março de 2019. Ressaltando que o uso de biomassa é aumentado no segundo, terceiro e quarto trimestres do ano, segundo os dados de 2018.

3.5. Processos de conversão térmica

A determinação das condições de equilíbrio, assim como a espontaneidade das reações é realizada pela termodinâmica. As grandezas termodinâmicas energia livre de Gibbs, entalpia e entropia são de grande interesse. A variação da entalpia (ΔH) é definida como a quantidade de calor liberada ou absorvida durante um processo a pressão constante. Seu valor permite determinar, portanto, se a reação é exotérmica ($\Delta H < 0$) ou endotérmica ($\Delta H > 0$). A variação da entropia (ΔS) informa a variação de energia em função do estado de liberdade das partículas. A energia livre de Gibbs (ΔG) é empregada para determinar a espontaneidade dos processos, quando seu valor é negativo, a reação é espontânea, se seu valor for positivo, a reação é espontânea no sentido inverso, e se for igual a zero, o sistema está em equilíbrio. Estes parâmetros estão interligados pela Equação 1 (Yan *et al.*, 2010; Acemioglu & Alma, 2002; Alma & Acemioglu, 2010; Xu & Chen, 2013):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Equação 1}$$

Onde T é a temperatura (K) do processo.

A cinética é o ramo da química em que a velocidade de uma reação é estudada, assim como a influência de outros parâmetros sobre esta, como por exemplo, a temperatura do processo (Miranda, 2011). A taxa da reação pode ser representada pela Equação 2 (Fogler, 1992):

$$r = [k(T)][f(C_i, \dots, C_n)] \quad \text{Equação 2}$$

Onde r é a taxa da reação, k é a constante de velocidade da reação, o qual é função da temperatura do processo, e C_i é a concentração da espécie i presente. Quanto maior a temperatura, mais rápida será a reação, portanto, o aquecimento aumenta a velocidade das reações. A equação de Arrhenius, Equação 3, comprova este fato e pode ser empregada durante os estudos cinéticos,

possibilitando determinar o quanto a velocidade de uma reação é influenciada pela variação da temperatura empregada no processo (Miranda, 2011).

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Equação 3}$$

Onde k é a constante de velocidade da reação; A é o fator de frequência; E_a é a energia de ativação ($J.mol^{-1}$); T é a temperatura (K) e R é a constante universal dos gases ($8,3145 J.mol^{-1}.K^{-1}$).

Conceitualmente, a energia de ativação pode ser considerada como a quantidade mínima de energia que as moléculas devem possuir para reagir e formar produtos (White *et al.*, 2011). A energia de ativação demonstra essa dependência da constante de velocidade com a temperatura da reação. Quando a reação possui uma energia de ativação baixa (em torno de $10 kJ.mol^{-1}$), a velocidade cresce ligeiramente com a temperatura, entretanto, com energias de ativação elevadas (acima de $60 kJ.mol^{-1}$), a influência é bastante significativa (Atkins & Jones, 2001). O fator de frequência ou o fator pré-exponencial (A) representa a frequência de colisões entre moléculas reagentes. Embora esteja frequentemente descrito como independente da temperatura em considerações empíricas, o fator de frequência é dependente desta, devido ao fato de que as colisões moleculares aumentam com a elevação da temperatura

Sendo representado de formas diferentes, o fator pré-exponencial é determinado a partir de diferentes formulações, de acordo com a teoria empregada, como representado na Tabela 2.

Tabela 2 - Fator pré-exponencial (Adaptado de Atkins & De Paula (2006) e Chang (2005))

Fator pré-exponencial	Tipo
A	Empírico
$d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8K_b T}{\mu}}$	Teoria das colisões
$\frac{K_b T}{h}$	Teoria do estado de transição

Onde d_{AB} é o diâmetro de colisão entre os reagentes A e B, h é a constante de Plank ($h = 6,63 \cdot 10^{-34} J.s$), T é a temperatura, K_b é a constante de Boltzmann ($K_b = 1,3806505 \cdot 10^{-23} J.K^{-1}$) e μ é a massa reduzida dada a Equação 4, onde m_A e m_B são as massas dos reagentes A e B.

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad \text{Equação 4}$$

É conhecido que o efeito da compensação cinética no grau de conversão, utilizado para caracterizar a dependência da energia de ativação e o fator pré-exponencial, possui a relação linear apresentada na Equação 5 (Zhu *et al.*, 2015; Santos *et al.*, 2020):

$$\ln A = a E_a + b \quad \text{Equação 5}$$

Onde a e b são denominados coeficientes de compensação.

Esta equação permite verificar o ajuste dos fundamentos calculados a partir dos modelos aplicados.

Para qualquer processo químico industrial, o favorecimento da geração do produto é de extrema importância. Portanto, o aumento do rendimento é um dos principais objetivos, contudo deve-se considerar os gastos do projeto, considerando o consumo de reagentes e a parte financeira. Para atingir esse objetivo, a ativação de uma reação lenta deve ser avaliada, por possibilitarem o favorecimento seletivo de reações de interesse. Entretanto, podem ocorrer processos onde a redução da velocidade também é de interesse, como em processos excessivamente rápidos, ou mesmo explosivos. A determinação do processo de ativação a ser usado depende, entre outros fatores, da facilidade do seu emprego e do custo (Adamian & Almendra, 2002).

As reações podem ser ativadas por diferentes meios, Adamian e Almendra (2002) citam como mais comuns os seguintes:

- Ativação térmica;
- Ativação catalítica;
- Ativação luminosa;
- Ativação elétrica;
- Ativação radioativa;
- Ativação bacteriológica.

Neste trabalho serão avaliados parâmetros cinéticos, como o fator de frequência e a energia de ativação das reações, visando o estudo experimental dos processos de degradação térmica das biomassas.

3.5.1. Pirólise

A pirólise pode ser definida como a degradação térmica de materiais na ausência de oxigênio, sendo parcial ou total. A atmosfera deve ser inerte, em reatores de bancada geralmente é empregado o argônio. Resulta na ruptura de ligações carbono-carbono, e formando ligações entre o carbono e o oxigênio, dando origem a fenóis, cetonas, carboidratos, aldeídos, álcoois e ácidos carboxílicos. Estes produtos gerados podem reagir entre si, denominadas reações secundárias, formando moléculas mais complexas (Rocha *et al.*, 2004). Os produtos passíveis de serem formados a partir de cada fibra lignocelulósica estão representados na Figura 2.

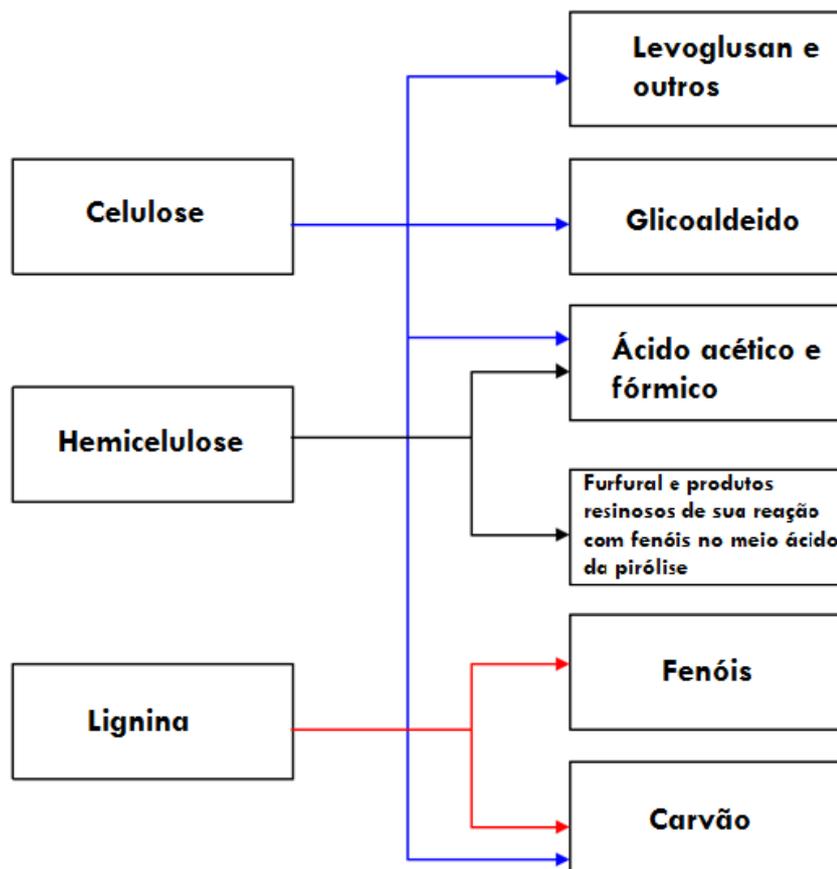


Figura 2 - Produtos da pirólise dos principais componentes da biomassa (Rocha *et al.*, 2004).

São formados três tipos de produtos: sólido, conhecido como carvão vegetal ou biocarvão; líquido, denominado extrato pirolenhoso e gasoso. O biocarvão é um composto não volátil, de elevado teor de carbono. O extrato pirolenhoso é composto por uma mistura de diferentes componentes de elevados pesos

moleculares, sendo estes voláteis à temperatura de pirólise, entretanto condensam na temperatura ambiente. Os produtos gasosos possuem baixo peso molecular e não são condensáveis a temperatura ambiente (Rocha *et al.*, 2004).

Os parâmetros operacionais influenciam fortemente nos produtos a serem obtidos a partir da pirólise. Desta forma, empregando uma única biomassa, pode-se obter proporções distintas de cada produto, quando empregados reatores e parâmetros operacionais diferentes (Rocha *et al.*, 2004).

Portanto, para se obter um determinado produto em maior proporção, deve-se definir o tipo de biomassa, o tipo de pirólise e as condições operacionais a serem aplicadas. Na Tabela 3 estão apresentadas as faixas de temperaturas em que ocorrem cada decomposição característica das biomassas lignocelulósicas.

Tabela 3 - Faixas de temperatura características da decomposição dos componentes dos materiais lignocelulósicos (Connor & Piskorz, 1994).

Zonas	Faixas de temperatura (°C)	Característica de decomposição
I	<100	Evolução, principalmente, de umidade
II	100-250	Início da decomposição dos extrativos
III	250-350	Predomínio da decomposição da hemicelulose
IV	350-500	Decomposição, principalmente, da celulose e parte da lignina
V	>500	Decomposição, fundamentalmente, da lignina

Independentemente do tipo de matéria prima empregada, os processos de pirólise podem ser diferenciados, principalmente, de acordo com a taxa de aquecimento empregada, sendo separados em dois grupos: pirólise lenta e pirólise rápida.

A pirólise lenta, também conhecida como pirólise convencional, ou carbonização, é realizada a baixas taxas de aquecimento. Esta possui como objetivo, maximizar a produção de carvão, em comparação com os demais produtos.

Enquanto que a pirólise rápida possui elevadas taxas de aquecimento. É destinada à obtenção principalmente de gases e líquidos (Sánchez, 2010).

A Tabela 4 apresenta os diferentes parâmetros operacionais empregados nestes processos:

Tabela 4 - Parâmetros operacionais dos processos de pirólise (Adaptado de Sánchez, 2010)

Parâmetros	Convencional	Rápida
Temperatura de operação (°C)	300-700	600-1000
Taxa de aquecimento (°C.m ⁻¹)	0,1	10-200
Tempo de residência do sólido (s)	600-6000	0,5-5
Tamanho da partícula (mm)	5-50	<1

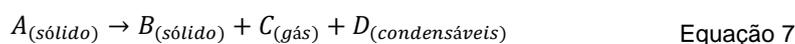
Do ponto de vista cinético a pirólise de biomassa vegetal é uma reação complexa, cujos mecanismos não têm sido totalmente esclarecidos, principalmente devido ao grande número e à natureza diversa das reações. Como característica mais geral pode-se dizer que é uma reação não elementar, irreversível e com participação de mais de uma fase. Portanto, é necessário obter conhecimentos cinéticos do processo que ocorre no reator de pirólise, tornando possível o conhecimento detalhado necessário para otimizar os processos de pirólise.

O propósito principal de estudar a cinética de degradação térmica no estado sólido é avaliar a energia de ativação, fator de frequência e o modelo reacional, de forma a entender os mecanismos das reações envolvidas (Gao *et al.*, 2013; Zhu *et al.*, 2015).

O processo de decomposição térmica pode ser representado pela Equação 6 (Gao *et al.*, 2013):



Entretanto, para abranger todos os produtos formados, a representação pode ser alterada para a Equação 7:



O processo de pirólise é muitas vezes representado através de modelos empregando métodos *Model-free*, como o método de Kissinger (Zhu *et al.*, 2015), método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (Zhu *et al.*, 2015; Huang *et al.*, 2016) e o método de Flynn – Wall – Ozawa (FWO) (Zhu *et al.*, 2015; Xu & Chen, 2013; Huang *et al.*, 2016; Quan *et al.*, 2016) ou *Model-fitting*, como o método de Coats-Redfern (Coats & Redfern, 1964; Huang *et al.*, 2016; Zhu *et al.*, 2015; Gao *et al.*, 2013).

A Tabela 5 mostra resultados encontrados na literatura para os modelos e métodos mencionados.

Tabela 5 - Energia de ativação e fator pré-exponencial para diferentes modelos e biomassas.

Biomassa	Modelo	Ea (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Referência
Fio de rami	Kissinger	159,99	-	Zhu <i>et al.</i> , 2015
	KAS	126,4 - 178,0	0,04 – 4,35 x10 ²	
	FWO	130,2 - 180,6	1,58 x10 ² – 8,8 x10 ³	
Palha de soja	KAS	46,32 - 179,31	7,1 x10 ¹¹ - 9,6x10 ¹³	Huang <i>et al.</i> , 2016
	FWO	56,69 - 179,71	8,15 x10 ¹¹ - 1,82x10 ¹⁴	
Celulose	FWO	134,05 - 144,29	-	Quan <i>et al.</i> , 2016
Hemicelulose	FWO	105,59 - 139,02	-	
Lignina	FWO	153,67 - 215,29	-	
Semente de açaí	KAS	154,90	1,3x10 ¹³ - 3,3x10 ¹⁴	Santos <i>et al.</i> , 2020
	FWO	155,28	1,88x10 ¹³ - 4,22x10 ¹⁴	
Palha de milho	KAS	181,66	6,7x10 ¹¹ - 7,97x10 ¹⁶	Rony <i>et al.</i> , 2019
	FWO	191,57	4,07x10 ¹² - 7,08x10 ¹⁷	
Gramma (<i>Urochloa mutica</i>)	KAS	103 – 223	1,42x10 ⁰⁷ - 2,93x10 ¹⁸	Ahmad <i>et al.</i> , 2017
	FWO	117 – 233	2,55x10 ⁰⁸ - 2,26x10 ¹⁹	
Resíduo de mamona	KAS	95,35 – 216,70	7,68 x10 ⁰⁷ - 7,92x10 ¹⁸	Kaur <i>et al.</i> , 2018
	FWO	101,87 – 215,56	3,06x10 ⁰⁸ – 6,26x10 ¹⁸	

Zhu *et al.* (2015) identificam uma energia de ativação de 159,99 kJ.mol⁻¹, com o R² de 0,9008 para a amostra de resíduo de fio de rami, empregando o método de Kissinger. Neste estudo a energia de ativação aumentou entre 0,1 e 0,3, e entre 0,4 e 0,75 o valor ficou relativamente estável, com pouca variação, sendo 0,43 de desvio padrão médio para o KAS e 0,45 para o FWO. O modelo de Coats-Redfern para a taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ identificou os mecanismos G5 (difusão unidimensional), G6 (difusão bidimensional), G8 (Ginstling-Brounshtein) e G17 (Lei de potência (P2)) com os valores de R² mais elevados, e para a taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ foram os mecanismos G7 (difusão tridimensional), G9 (Avrami-Erofe'ev (A2)), G10 (Avrami-Erofe'ev (A3)) e G12 (Avrami-Erofe'ev (A4)).

Huang *et al.* (2016) identificam um aumento no valor da energia de ativação até a conversão de 0,6 e para a conversão de 0,7 ocorreu uma queda, apresentando o menor valor identificado, tendo esse comportamento apresentados nos dois métodos avaliados.

Quan *et al.* (2016) observaram que entre 0,1 e 0,8 da conversão, a hemicelulose e a lignina tendem a apresentar um aumento da energia de ativação com o aumento da conversão. A celulose apresentou um aumento até a conversão de 0,5, ocorrendo um decréscimo posteriormente.

Gao *et al.* (2013) identificaram para a biomassa de caule de tabaco, empregando Coats-Redfern, entre 200 e 280 °C o G5 como o mais ajustado (R² de 0,9945) e entre 280 e 350 °C o G6 como o mais ajustado (R² de 0,9545). Para a biomassa de folha de tabaco, entre 200 e 280 °C o G5 como o mais ajustado (R² de 0,9990) e entre 280 e 350 °C o G2 (reação de ordem 1,5) como o mais ajustado (R² de 0,9979). O autor ainda ressalta que outros modelos também podem descrever o

processo por possuírem elevados coeficientes de correlações, o que indica que é uma reação complexa e não pode ser descrita por um único modelo, ou uma combinação, capaz de descrever o processo com o um todo.

3.5.2. Processamento Hidrotermal

O processamento hidrotermal é interessante por permitir o uso de biomassas úmidas, não sendo necessária a secagem. Neste processo, não é imperativo a adição de reagentes químicos, dispensando a necessidade de recuperação dos mesmos. Esta ausência é importante por reduzir a corrosão e/ou a necessidade do emprego de ligas especiais nos equipamentos. Estas vantagens acarretam a redução do consumo de energia, de custos operacionais e de processo, tornando o sistema mais simples e econômico (Carvalho, 2018; Ruiz *et al.*, 2013). Deve-se mencionar a possibilidade de liberação de ácido acético na reação, dependendo das condições reacionais (Carvalho, 2018; Modenbach & Nokes, 2013).

Processos hidrotermais empregam as variações das propriedades de água a temperaturas e pressões elevadas. Os processos podem ocorrer em condições supercríticas ou subcríticas. Os processos em condições supercríticas ocorrem em temperaturas e pressões acima do ponto crítico da água ($T_c=374$ °C, $P_c=22,1$ MPa), enquanto que condições subcríticas, ocorrem para pressões e temperaturas abaixo do ponto crítico (Weingärtner & Franck, 2005).

Existem vários processos hidrotermais para conversão de biomassas, dependendo das condições de operação. A baixas temperaturas (150 – 250 °C) e pressões de aproximadamente 2,5 MPa, a carbonização hidrotermal (*Hydrothermal carbonisation - HTC*) gera um produto sólido, valioso como combustível, para agricultura ou para fins de armazenamento de energia (Déniel *et al.*, 2016).

Em temperaturas e pressões um pouco superiores, ainda na região subcrítica, a reforma em fase líquida (*Aqueous phase reforming - APR*) produz H_2 , o qual reage através de reações heterogêneas catalíticas para hidrogenar produtos de degradação da biomassa. Entre 250 °C e 370 °C e a pressões acima da pressão de vapor de equilíbrio da água, o bio-óleo pode ser obtido por liquefação hidrotermal (*Hydrothermal liquefaction - HTL*). (Déniel *et al.*, 2016)

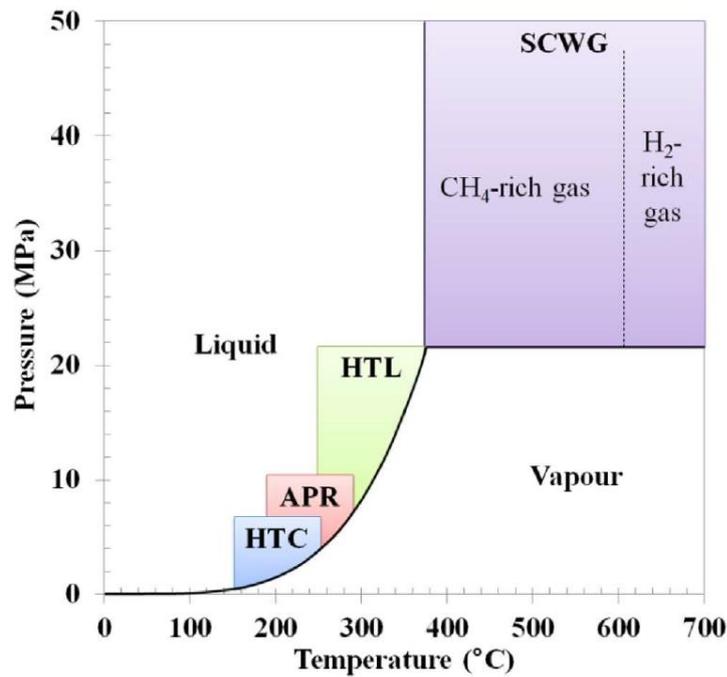


Figura 3 - Diagrama de fases da água, representando os processos hidrotermais (Déniel *et al.*, 2016).

A conversão do processo, a qual é definida como a fração em massa de biomassa passível de ser degradada, em relação ao total de biomassa empregada no ensaio. Esta conversão é utilizada como índice da eficiência do processo, e é calculada pela Equação 8 (Zhang *et al.*, 2014; Wahyudiono *et al.*, 2009; Yan *et al.*, 2010):

$$\theta = \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_0} \quad \text{Equação 8}$$

Onde: θ é a conversão, ω_0 é a massa de biomassa inicial (g) e ω é a massa de sólido no final do processo (g).

A fração de carvão produzida durante o processo pode ser determinada com a Equação 9:

$$1 - \theta = \frac{\omega}{\omega_0} \quad \text{Equação 9}$$

A eficiência do processo pode ser determinada empregando a conversão e o tempo de contato. Para isso, o processo deve ser realizado aplicando diferentes tempos para uma determinada temperatura.

O processo possui três produtos gerados, podendo ser representado pela Equação 10:



Equação 10

Onde B é um reagente.

Resultados identificados na literatura estão apresentados na Tabela 6 aplicando o mesmo modelo nas três referências (Zhang *et al.*, 2014; Yan *et al.*, 2010).

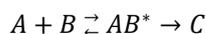
Tabela 6 - Resultados da cinética de processo hidrotermal

Biomassa	Ordem média aparente	Fator de frequência (s ⁻¹)	Energia de ativação (kJ.mol ⁻¹)	Referência
Talho de milho	2,40	8,80. 10 ⁵	73,60	Yan <i>et al.</i> , 2010
Madeira	2,99	7,17. 10 ⁴	63,93	Zhang <i>et al.</i> , 2014
Bagaço de malte	2,88	2,41. 10 ⁴	62,08	De Medeiros, 2019

Observa-se, na Tabela 6, que os autores, mesmo com biomassas diferentes, identificaram valores relativamente próximos para a energia de ativação e ordem média aparente.

3.6. Teoria do Complexo Ativado

Esta teoria afirma que, ao decorrer de uma reação, há um estágio intermediário, denominado estado de transição, a partir deste é que os produtos são formados (Adamian & Almendra, 2002). Este processo está representado pela reação descrita abaixo na Equação 11.



Equação 11

Onde A e B são os reagentes, AB^* é complexo ativado e C é o produto da reação. As energias livres de duas configurações extremas são, por definição, mínimas, portanto, devem então estar separadas por uma energia livre máxima. Assim, a energia livre de uma molécula, durante um processo de transformação deve primeiramente aumentar para um máximo, e depois descer para um valor final (Burke, 1965). A configuração desse máximo na curva da energia livre é assumida como o estado de transição, como representado na Figura 4.

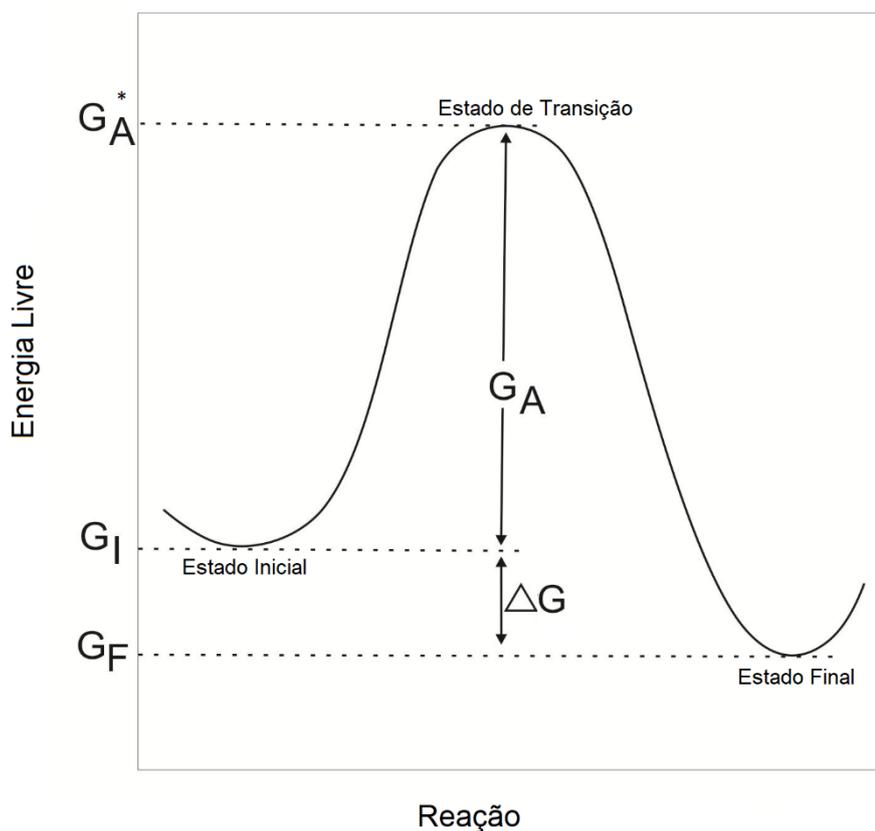


Figura 4 - Representação da reação incluindo o estado de transição (Adaptado de Burke, 1965), onde G_I é a energia livre na configuração inicial, e G_F é a energia livre após a transformação.

Quando uma molécula possui a energia livre máxima, G_A^* , ele fica instável, podendo reverter para o estado inicial, ou prosseguir com o processo. A configuração associada a essa energia livre máxima é denominado estado de transição, ou estado ativado (Burke, 1965). Adamian e Almendra (2002) afirma que o estado de transição é mais instável, por este motivo se encontra em um nível energético superior.

A G_A , muitas vezes representada na literatura por ΔG^{**} , é a diferença entre o estado ativado e o inicial, portanto é a quantidade de energia necessária para a formação da estrutura intermediária. Assim, G_A é denominado energia livre de ativação (Burke, 1965). Adamian e Almendra (2002) afirmam que há uma alteração no modo de vibração do estado inicial, para o estado ativado, e é precisamente essa mudança que se constitui na etapa limitante da reação. Observa-se na Figura 4 que a variação da energia livre de Gibbs, ΔG , é independente da energia livre de ativação, G_A . Portanto, é possível alterar a cinética da reação, sem alterar a termodinâmica (Burke, 1965).

Portanto, a cinética da reação pode ser estudada através das informações obtidas pela teoria do complexo ativado. Por exemplo, avaliar a influência do uso de um

catalisador em uma reação, através do seu impacto sobre a energia livre de ativação.

Através da Figura 4 pode-se observar também a relação entre a energia livre de Gibbs, Equação 1, e os parâmetros da teoria do complexo ativado na Equação 12 e Equação 13:

$$\Delta G = \Delta G_1^* - \Delta G_2^* < 0 \quad \text{Equação 12}$$

Onde ΔG_1^* é a variação entre G_1 e G_A^* , e ΔG_2^* é a variação entre G_F e G_A^* .

$$\Delta G = \Delta G_f - \Delta G_i < 0 \quad \text{Equação 13}$$

Onde ΔG_f é a variação energia livre de Gibbs dos produtos e ΔG_i é a dos reagentes.

Portanto, no equilíbrio:

$$\Delta G_1^* = \Delta G_2^* \quad e \quad \Delta G = 0$$

Para a determinação dos parâmetros termodinâmicos empíricos referentes ao complexo ativado, são necessários a energia de ativação e o fator de frequência, os quais são obtidos nos cálculos da cinética dos processos. É possível portanto, determinar a energia livre de Gibbs, a entalpia e a entropia de ativação do processo de carbonização hidrotermal e pirólise (Xu & Chen, 2013; Yan *et al.*, 2010; Acemioglu & Alma, 2002; Alma & Acemioglu, 2010).

Gargurevich (2016) afirma que é necessário o conhecimento de parâmetros termodinâmicas para o projeto de um reator químico, empregando valores experimentais, estimados, presentes na literatura, ou através de uma estimativa sólida através de métodos descritos pelo autor. Dentre os métodos apresentados está a teoria do complexo ativado.

Os resultados identificados na literatura para os parâmetros termodinâmicos estão apresentados na Tabela 7 e Tabela 8.

Tabela 7 - Resultados da termodinâmica para processo hidrotermal na literatura

Biomassa	ΔG^{**} médio (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{**} médio (kJ.mol ⁻¹)	$-\Delta S^{**}$ médio (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	Referência
Resíduo de madeira	112,49	7,15	278,62	Acemioğlu & Alma, 2002
Resíduo de madeira	102,45	61,82	103,07	Alma & Acemioğlu, 2010
Talo de milho	131,65	66,38	150,73	Yan <i>et al.</i> , 2010
Bagaço de malte	131,43	55,04	172,18	De Medeiros, 2019

Tabela 8 - Resultados da termodinâmica para a pirólise da literatura

Biomassa	Modelo cinético	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	Referência
Palha de milho	KAS	172	153 – 210	-31 - 63,5	Rony <i>et al.</i> , 2019
	FWO	171	162 - 221	-16 - 82	
Semente de açaí	KAS	140,68 – 158,91	136,48 – 165,91	-7,61 - 18,82	Santos <i>et al.</i> , 2020
	FWO	140,62 – 158,87	138,29 – 167,11	-4,22 - 20,86	
Grama (<i>Urochloa mutica</i>)	KAS	169 – 173	-	-122,2 - 111,3	Ahmad <i>et al.</i> , 2017
	FWO	168 - 172			
Resíduo de mamona	KAS	150.59-154.65	90,40 – 211,75	-108 – 102,82	Kaur <i>et al.</i> , 2018
	FWO	150.62-154.33	96,92 – 210,61	-96,5 – 100,9	

Em ambos os processos de conversão térmica foram identificados valores elevados para a energia livre de Gibbs de ativação, variando de 140 a 173 kJ.mol⁻¹ para os processos de pirólise, e de 102 a 131 kJ.mol⁻¹ para o processamento hidrotermal. Portanto, este possui valores inferiores para este parâmetro, o que é refletido nos calores de entalpia de ativação, os quais são inferiores aos encontrados para a pirólise. A entropia de ativação varia bastante dentre os valores encontrados para a pirólise na literatura.

3.7. Aplicações do Carvão

Os biocarvões possuem potencial para emprego em diferentes setores, não apenas para a geração de energia, sendo influenciado, principalmente, pela sua composição, matéria prima e os parâmetros utilizados para sua produção (Fang *et al.*, 2018; Froehlinch & Moura, 2014).

3.7.1. Alteração do solo

Diversos estudos mostram a capacidade do biocarvão em alterar de forma positiva as características físico-químicas dos solos, incluindo capacidade de retenção de água, pH, capacidade de troca catiônica, capacidade de troca aniônica, capacidade de extração de nutrientes, entre outros (Fang *et al.*, 2018; Hussain *et al.*, 2016; Mandal *et al.*, 2016; Zhang & Ok, 2014, Kong *et al.*, 2014; Verheijen *et al.*, 2009). Quando associados a fertilizantes, o crescimento das plantas é favorecido através do efeito sinérgico entre o biocarvão e o fertilizante (Fang *et al.*, 2018; Hussain *et al.*, 2016; Rondon *et al.*, 2007; Glaser *et al.*, 2002; Taghizadeh-Toosi *et al.*, 2012; Yao *et al.*, 2012).

3.7.1.1. Sequestro de carbono

Segundo Siebeneichler (2013), a assimilação biológica do dióxido de carbono, absorvido durante a fotossíntese, permite que o carbono possa ser futuramente empregado para aproveitamento energético, ou até mesmo para o sequestro de carbono, sem que haja a necessidade de grandes investimentos.

A recalcitrância de um material orgânico pode ser identificada através do estudo da perda de massa devido a eventos térmicos que ocorrem em temperaturas abaixo de 400 °C. A massa perdida até esta temperatura está atribuída a compostos orgânicos menos recalcitrantes, a perda de massa acima deste valor está atribuída aos compostos mais recalcitrantes. Estes valores podem ser empregados para determinar o índice capaz de caracterizar a estabilidade térmica do material, sendo determinado através da razão entre esses valores (Plante *et al.*, 2009; Gonçalves, 2016). Fang *et al.* (2018) afirma que, comumente, o biocarvão produzido por HTC é menos efetivo para essa aplicação por ser menos estável em solos, tal que essa degradabilidade mais elevada estimula o crescimento microbiano.

3.7.1.2. Fertilidade do solo

Diferentes autores afirmam que os biocarvões podem ser usados em associação com fertilizantes, de forma a reduzir sua perda através da lixiviação (Gonçalves, 2016; Fang *et al.*, 2018; Beck *et al.*, 2011; Schimmelpfennig *et al.*, 2015; Bargmann *et al.*, 2014). Os nutrientes são adsorvidos na superfície e poros dos biocarvões, sendo liberados lentamente para o solo, obtidos posteriormente pelas plantas (Gonçalves, 2016; Fang *et al.*, 2018; Yao *et al.*, 2013; Wan *et al.*, 2017; Xue *et al.*, 2016; Yao *et al.*, 2011).

3.7.2. Energia

Os processos de decomposição térmica de biomassas geram produtos sólidos, líquidos e gasosos, que podem ser empregados como combustíveis para a produção de energia (Fang *et al.*, 2018; Libra *et al.*, 2011; Elliott *et al.*, 2015; Cengiz *et al.*, 2016).

3.7.3. Adsorvente

Segundo Fang *et al.* (2018) os biocarvões podem ser usados para adsorver, em soluções aquosas, metais, fosfatos, poluentes orgânicos e patógenos, sendo que essas adsorções podem ser potencializadas através da ativação química e/ou física do biocarvão. A capacidade sortiva do biocarvão varia principalmente devido as condições de produção e da matéria prima utilizada (Fang *et al.*, 2018; Takaya *et al.*, 2016; Sun *et al.*, 2014; Ahmad *et al.*, 2014).

3.8. Caracterização

3.8.1. Análise Imediata

A análise imediata permite a determinação da quantidade de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas. As cinzas são a fração de matéria sólida não combustível e não degradável termicamente (FOCER, 2002). Um valor elevado de cinzas pode resultar em problemas em processos de combustão, como a formação de escórias e elevando o custo do processo. De modo geral, em processos termoquímicos, a quantidade de resíduos sólidos aumenta, com a maior quantidade de cinzas (McKendry, 2002; Balat, 2009). O carvão vegetal permanece com todas as cinzas da biomassa de origem em processos de pirólise (Oliveira *et al.*, 1982; Arantes, 2009). O material volátil auxilia a ignição, a estabilidade da chama e, conseqüentemente, a velocidade da combustão do material. O carbono fixo pode ser considerado a fração de carbono no material (Ribeiro & Vale, 2006; Arantes, 2009).

Os valores encontrados na literatura para a análise imediata das biomassas utilizadas neste trabalho se encontram na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados de análise imediata na literatura

Biomassa	Material volátil (%)	Carbono Fixo (%)	Cinzas (%)	Umidade (%)	Referência
Bagaço de cana-de-açúcar	76,6	11,1	1,9	10,4	Vassilev <i>et al.</i> , 2010
Bagaço de malte	70,18 – 78,22	16,97 – 18,41	3,35 – 4,03	0 – 8,82	De Medeiros 2019; Da Silva 2018
Casca de coco	77,00 ± 0,10	20,05 ± 0,27	2,96 ± 0,25	9,87 ± 0,40	Rambo <i>et al.</i> , 2015

Os valores determinados na literatura variam para o bagaço de malte, conforme dito anteriormente, essa informação é dependente da composição da mistura de grãos que formam o resíduo. Ressalta-se que os valores variados também são influenciados pela porcentagem de umidade presente no material.

Considerando os valores encontrados na Tabela 9, o bagaço de cana-de-açúcar apresenta menor valor de cinzas e menor porcentagem de carbono fixo, quando comparada às outras duas biomassas.

A casca de coco apresenta valores de material volátil e carbono fixo mais elevados, apresentando um valor baixo para as cinzas. Os valores determinados foram calculados usando o valor em base seca de material.

Segundo Fang *et al.* (2018), a maioria dos biocarvões vegetais produzidos a partir de processos hidrotérmicos são considerados bons combustíveis sólidos, devido ao baixo valor de cinzas presentes no material. Segundo o artigo, os minerais inorgânicos presentes na biomassa vegetal entra na fase líquida durante o processo, enquanto que na pirólise, os nutrientes ficam retidos no biocarvão (Fang *et al.*, 2018; Fang *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2016; Smith *et al.*, 2016).

3.8.2. Análise Elementar

A análise elementar permite a identificação da constituição da biomassa em C, H, N, S e de forma indireta o O. Segundo McKendry (2002) e Balat (2009), estes valores podem ser aplicados no diagrama de Van Krevelen, utilizando as relações O:C e H:C para analisar as biomassas em termos de poder calorífico, permitindo assim uma comparação com outros tipos de combustíveis. Quanto mais elevadas as relações H:C, maior é o conteúdo energético do material.

Os valores encontrados na literatura para a análise elementar das biomassas utilizadas neste trabalho se encontram na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados de análise elementar na literatura

Biomassa	C (%m/m)	H (%m/m)	N (%m/m)	S (%m/m)	O (%m/m)	Referência
Bagaço de cana-de-açúcar	49,8 – 50	6,0 – 6,67	0,2 – 2	0 – 0,06	41,3 – 43,9	Vassilev <i>et al.</i> , 2010; Tsai <i>et al.</i> , 2006
Bagaço de malte	44,81 – 46,67	6,33 – 7,67	4 – 4,65	<0,3 – 1,33	37,33 – 44,21	De Medeiros, 2019; Bórel 2018
Casca de coco	46 – 47,20	5,25 – 6,67	0,54 – 2	0 – 0,67	41,33 – 46,83	Bórel 2018; Rambo <i>et al.</i> , 2015

Avaliando a Tabela 10, identifica-se a baixa presença do enxofre nas biomassas escolhidas, seguido do nitrogênio e o hidrogênio. Considerando o valor para o carbono, o bagaço de cana-de-açúcar é o material que possui a maior porcentagem, seguido da casca de coco e o bagaço de malte.

Como mencionado anteriormente, o oxigênio é determinado através da diferença dos demais elementos. Para este elemento, a casca de coco possui o maior valor.

3.8.3. Recalcitrância térmica

O estudo empregando a análise termogravimétrica, em atmosfera oxidante, permite a determinação de recalcitrância dos materiais. Adicionalmente, pode-se realizar a mesma análise do produto sólido formado após o tratamento térmico, permitindo assim a comparação da variação da recalcitrância. A estabilidade de um material contendo carbono é de interesse por ser capaz de sequestrar carbono da atmosfera (Gonçalves, 2016; Bruun *et al.*, 2008; Sohi *et al.*, 2010; Siebeneichler *et al.*, 2013). Siebeneichler (2013) concluiu que a recalcitrância do carvão é aumentada com a temperatura de operação da pirólise, e é pouco influenciada pela taxa de aquecimento empregada.

Nunes (2014) afirma que a segunda zona de perda de massa presente nos ensaios de termogravimetria em atmosfera oxidante, está atribuída à liberação dos voláteis presentes no material, advindos da decomposição de compostos orgânicos. Segundo o mesmo autor, a terceira zona de perda de massa é devido à combustão dos compostos lignocelulósicos remanescentes.

3.8.4. Composição dos materiais lignocelulósicos

Cada componente lignocelulósico das biomassas apresenta características próprias de decomposição térmica em atmosfera inerte. Entretanto, deve-se ressaltar que as degradações são bastante complexas, resultando em diferentes produtos. Estes produtos resultam de múltiplas reações paralelas, consecutivas e competitivas, tal que, podem ocorrer reações secundárias, onde os produtos reagem entre si (Santos, 2014). As características de decomposição térmica dos componentes lignocelulósicos estão apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Zonas e respectivas faixas de temperatura e respectiva característica decomposição do componente lignocelulósico (Adaptado de Connor & Piskorz, 1994).

Zonas	Faixa de Temperatura (°C)	Característica de Decomposição
I	<100	Evolução, principalmente, de umidade (secagem).
II	100 – 250	Início da decomposição da hemicelulose.
III	250 – 350	Predomínio da decomposição da hemicelulose.
IV	350 – 500	Decomposição, principalmente, da celulose e parte da lignina.
V	>500	Decomposição da lignina.

Portanto, com o uso de uma termogravimetria em atmosfera inerte, é possível determinar qualitativamente a quantidade de celulose, hemicelulose e lignina presentes na biomassa. Deve-se ressaltar que ao realizar o processo a baixas taxas de aquecimento, de maneira a definir bem as etapas através das quais transcorre o processo minimiza-se a diferença entre a temperatura do sólido e a temperatura medida pelo sistema termogravimétrico, garantindo assim uma maior homogeneidade entre a temperatura da amostra e a temperatura do ambiente da termobalança (Seye *et al.*, 2003).

3.8.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Marinelli *et al.* (2008) afirmam ser importante o conhecimento da morfologia superficial das fibras, suas características como rugosidade, tamanho dos poros e comprimento das fibras influenciam na capacidade de adesão por compatibilidade na interface e afinidade entre dois materiais.

Para o bagaço de cana-de-açúcar, Silva *et al.* (2014) identificaram que a biomassa possui estrutura fibrosa com direcionamento longitudinal, além de possuir uma superfície irregular e porosa. Soares *et al.* (2014) confirmam o aspecto fibroso, acrescentando as características de quebradiço e com forma tubular pouco definida. Carvalho (2018) afirma que essa biomassa possui uma estrutura lisa e uniforme, entretanto, após o processo térmico apresenta grânulos nas micrografias, os quais representam o novo rearranjo da celulose e da lignina.

De Medeiros (2019) identificou em imagens de bagaço de malte, que a biomassa é composta por aglomerados de pequenas partículas rugosas, cercada por poros e sem estrutura bem definida.

Azevedo *et al.* (2008) e Silva *et al.* (2013) identificaram que a casca de coco possui morfologia porosa, e superfície irregular, o que favorece a capacidade de adsorção do material. Corradini *et al.* (2009), Savastano Junior (2000) e Pereira (2012) consideraram a superfície da casca de coco como sendo rugosa ao longo da fibra, o que permite a possibilidade de ancoramento, o que contribui na adesão mecânica entre a fibra e a matriz, fator interessante quando o material é empregado como reforço de matrizes poliméricas. Farias (2012) identificou que na camada superficial das fibras havia um revestimento de material amorfo, cobrindo a superfície.

3.8.6. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

As bandas espectrais, e os respectivos picos, podem ser interpretadas no espectro de infravermelho, estando associada a um tipo de ligação presente na amostra, como apresentada na Tabela 12:

Tabela 12 - Principais bandas espectrais

Banda (cm ⁻¹)	Atribuição
3600 – 3000	v O-H
3100 – 3000	v C-H de alcenos e grupos aromáticos
3000 – 2850	v C-H de alcanos
1750 – 1700	v C=O
1600 – 1475	v C=C de grupos aromáticos
1500 – 1200	δ C-H
1300 – 1000	v C-O

Legenda: v, vibração axial; δ, deformação angular. Fonte: Adaptado de Silverstein *et al.*, (2007).

Estas ligações estão presentes nas fibras lignocelulósicas, em alguns casos, estando atribuída a uma fibra específica. Permitindo assim a identificação qualitativa da presença da celulose, hemicelulose e lignina nas amostras.

Moura (2014) identificou picos nas regiões de 2954 a 2919 cm^{-1} devido a celulose, hemicelulose e lignina, 1747 a 1726 cm^{-1} atribuída a hemicelulose ou a lignina, 1473 cm^{-1} hemicelulose e lignina, 1372 a 1013 cm^{-1} associada a lignina e 816 a 783 cm^{-1} relacionada a hemicelulose e celulose.

A região de 3400 cm^{-1} está associada ao grupo hidroxila presente nas fibras lignocelulósicas (Silverstein, 2007; Zugermaier, 2008). De 3000 a 2850 cm^{-1} é uma região típica de ligações C-H de alcanos e outros constituintes de fibras lignocelulósicas, (Moura, 2014; Kargarzadeh *et al.*, 2012; Fahma *et al.*, 2011; Silverstein, 2007). Ligações C=O, associadas de 1750 a 1700 cm^{-1} , podem ser devido ao grupo acetil da hemicelulose, ou pode ser atribuído ao grupo ácido carboxílico, presente na hemicelulose e na lignina (Ferreira *et al.*, 2015; Moura, 2014; Kargarzadeh *et al.*, 2012). O pico próximo ao 1500 cm^{-1} é devido as ligações C=C do grupo aromático, associado a presença da lignina e a hemicelulose (Ferreira *et al.*, 2015; Moura, 2014; Rosa *et al.*, 2010; Fengel & Wegener, 2003). Referências afirmam que picos na região de 1300 a 1000 cm^{-1} e ser atribuído aos grupos C-O e C-H presentes no anel aromático da lignina (Moura, 2014; Fahma *et al.*, 2011), ou a ligação de C-O e C-H presentes na celulose (Ferreira *et al.*, 2015). Moura (2014) e Rosa *et al.* (2010) afirmam que o pico na região de 819 a 768 cm^{-1} , está associado a ligações C-H de celulose e hemicelulose

3.8.7. pH e Condutividade

Segundo Mary *et al.* (2016) o pH é um parâmetro que influencia diretamente nos processos de adsorção, mais especificamente em processos de filtração, e os biocarvões de caráter básico são de maior interesse. Lehmann & Joseph (2009) afirmam que, com o aumento da temperatura, ocorre a liberação de grupos funcionais ácidos presentes na estrutura da biomassa florestal. Adicionalmente são promovidas formações de grupos oxigenados resultantes da decomposição térmica da celulose. Estes fatores contribuem para o aumento do pH do biocarvão. A condutividade é a responsável pela capacidade de troca de íons no solo, portanto, quando seu valor é mais elevado, maior será essa capacidade de troca de íons. Essa propriedade é influenciada pela biomassa utilizada para a produção do biocarvão, quanto maior é a quantidade de nutrientes (inorgânicos) presentes no material, maior será a condutividade (Joseph *et al.*, 2010).

3.8.8. Densidade aparente

Carvões são muito empregados para fins de adsorção de diferentes substâncias. A capacidade sortiva está intimamente ligada à área superficial do carvão, quanto maior área superficial, assim como, quanto mais poros presentes no sorvente, maior será a sua capacidade sortiva (Ciola, 1981).

A densidade aparente considera o volume total, incluindo o volume da amostra, adicionado do espaço vazio entre os grãos. Portanto, a densidade relativa sempre será superior a densidade aparente, para uma determinada amostra (CETEM, 2007).

A informação da densidade aparente do material é importante, devido aos custos associados ao transporte e armazenamento. Considerando os processos termoquímicos, materiais com maior densidade aparente não necessitam de equipamentos com grandes dimensões, além de reduzir o tempo entre cargas. Portanto, os materiais com densidade aparente alta são mais interessantes energeticamente, em comparação aos de densidade aparente baixa (McKendry, 2002; FOCER, 2002).

Os valores encontrados na literatura para a densidade aparente das biomassas utilizadas neste trabalho se encontram na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados de densidade aparente na literatura

Material	Densidade Aparente (g.L ⁻¹)	Referência
Bagaço de cana-de-açúcar	100	Valix <i>et al.</i> , 2017
Bagaço de malte	180 ± 8	Bórel, 2018
Casca de coco	238 ± 34	Bórel, 2018

Portanto, espera-se um maior valor de densidade aparente para a casca de coco, seguido do bagaço de malte e da cana-de-açúcar.

3.8.9. Poder calorífico

O poder calorífico pode ser definido como a quantidade de energia que é liberada quando a amostra sofre combustão completa. Portanto, é o parâmetro que permite determinar a energia disponível na amostra. Esta energia pode ser expressa de duas formas: superior e inferior. O poder calorífico superior inclui o calor latente do vapor de água, resultante do hidrogênio presente na biomassa seca e da umidade presente na amostra de gás de combustão, enquanto o inferior considera apenas o presente na amostra, sem considerar a recuperação da energia devido a mudança de fase. Assim, a umidade presente na amostra reduz a eficiência da combustão (McKendry, 2002; FOCER, 2002).

Materiais que possuem menor quantidade de cinzas queimam com mais facilidade e de forma mais eficiente, já que minerais como Si, K, Na, S, Cl, P, Ca, Mg, e Fe estão envolvidos em outras reações durante a combustão e também causam incrustações, escória e corrosão nos combustores (Fang *et al.*, 2018; Makela *et al.*, 2015; Demirbas, 2007; Smith *et al.*, 2016). Biomassas *in natura* costumam ser combustíveis sólidos de baixa qualidade devido a sua baixa densidade energética, cinzas e umidade (Fang *et al.*, 2018; Pinto *et al.*; 2014; Pan *et al.*, 2000).

Os valores encontrados na literatura para o poder calorífico superior das biomassas utilizadas neste trabalho se encontram na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados de poder calorífico superior na literatura

Biomassa	PCS (MJ.kg ⁻¹)	Referência
Bagaço de cana-de-açúcar	16,36 – 16,52	Boundy <i>et al.</i> , 2011; Girisuta <i>et al.</i> , 2013; Vassilev <i>et al.</i> , 2010
Bagaço de malte	19,06 – 20,39	Linan-Montes <i>et al.</i> , 2014; De Medeiros, 2019; Da Silva, 2018; Bórel, 2018
Casca de coco	17,21 – 18,90	Bórel, 2018; Rambo <i>et al.</i> , 2015

Dentre as biomassas, segundo os estudos encontrados na literatura, o bagaço de malte apresenta o maior valor de poder calorífico superior, seguido da casca de coco e por fim, o bagaço de cana-de-açúcar.

4. Fundamentos teóricos

4.1. Fundamentos Cinéticos da Pirólise

O processo de decomposição térmica pode ser descrito de acordo com a decomposição da biomassa, apresentado pela a Equação 14, a qual é semelhante a Equação 2.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \quad \text{Equação 14}$$

Onde α é a conversão do reagente sólido, descrita na Equação 15, $\frac{d\alpha}{dt}$ é a variação da conversão ao longo do tempo, k é a constante de velocidade, descrita na Equação 3 e $f(\alpha)$ é uma função de α .

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad \text{Equação 15}$$

Onde m_i é a massa de biomassa inicial, m_t é a massa em um determinado tempo t (g) e m_f é a massa de sólido no final do processo (g).

Dada a Equação 3, pode-se reescrever a Equação 14 conforme descrito abaixo na Equação 16:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad \text{Equação 16}$$

Pela regra da cadeia, a taxa de decomposição pode ser escrita através da Equação 17:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \times \frac{dt}{dT} \quad \text{Equação 17}$$

Onde $\frac{d\alpha}{dT}$ é a variação da conversão dada a variação de temperatura e $\frac{dt}{dT}$ é a variação do tempo dada a variação da temperatura.

Taxa de aquecimento (β) pode ser descrita como a variação da temperatura, com a variação do tempo, descrito na Equação 18:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad \text{Equação 18}$$

Substituindo então a Equação 16 e a Equação 17 na Equação 18, têm-se a Equação 19:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad \text{Equação 19}$$

Organizando a Equação 19 tem-se a Equação 20:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad \text{Equação 20}$$

Sendo a função integral $G_{(\alpha)}$ definida como a integral do inverso de $f(\alpha)$, conforme Equação 21:

$$G_{(\alpha)} = \int_0^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha \quad \text{Equação 21}$$

Substituindo a Equação 20 na Equação 21, têm-se a Equação 22:

$$G_{(\alpha)} = \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad \text{Equação 22}$$

A integral apresentada na Equação 22 possui uma solução complexa. Por isso, os modelos cinéticos foram desenvolvidos, a partir de aproximações matemáticas, para a solução desta integral (Gao *et al.*, 2013).

4.1.1. Métodos *Model-free*

Nestes modelos, a energia de ativação pode ser calculada através da fração de conversão e da temperatura, sem assumir um modelo reacional.

4.1.1.1. Método de Kissinger

A dedução do método de Kissinger está apresentada a seguir, incluindo as etapas dos cálculos.

Derivando-se a Equação 16 em função do tempo, tem-se a Equação 23.

$$\frac{d(d\alpha/dt)}{dt} = Ae^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \frac{df_{(\alpha)}}{dt} + Af_{(\alpha)} \frac{d\left(e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}\right)}{dt} \quad \text{Equação 23}$$

Considerando $d\alpha/dt = cte$ e simplificando a Equação 23, tem-se a Equação 24.

$$0 = \frac{df_{(\alpha)}}{dt} + f_{(\alpha)} \frac{E_a\beta}{RT^2} \quad \text{Equação 24}$$

Dada a identidade $f'_{(\alpha)} = \frac{df_{(\alpha)}}{dt}$ quando $\frac{df_{(\alpha)}}{dt} = f'_{(\alpha)} \frac{d\alpha}{dt}$, tem-se a Equação 25.

$$0 = Af_{(\alpha)}e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}f'_{(\alpha)} + f_{(\alpha)} \frac{E_a\beta}{RT^2} \quad \text{Equação 25}$$

Simplificando e reorganizando a Equação 25, tem-se a Equação 26.

$$-\frac{AR}{E_a} e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}f'_{(\alpha)} = \frac{\beta}{T^2} \quad \text{Equação 26}$$

Fazendo o logaritmo neperiano da Equação 26, obtém-se a Equação 27:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\frac{AR}{E_a} + \ln\left(-f'_{(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Equação 27}$$

Se a reação é assumida de primeira ordem ($n=1$) então:

$$f'_{(\alpha)} = (1 - \alpha), \quad f' = -1, \quad \ln(-f'_{(\alpha)}) = 0$$

A Equação 27 resulta na Equação 28.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \left(\frac{E_a}{RT_m}\right) \quad \text{Equação 28}$$

No método de Kissinger a reação é assumida como de primeira ordem, estando representada pela Equação 28 (Zhu *et al.*, 2015).

Sendo que β é a taxa de aquecimento ($K \cdot s^{-1}$); A é o fator de frequência (s^{-1}); E_a é a energia de ativação ($J \cdot mol^{-1}$); T_m é a temperatura de decomposição máxima (K) e R é a constante universal dos gases ($8,3145 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).

4.1.1.2.

Método de Kissinger – Akahira – Sunose (KAS)

O modelo de KAS é um método isoconversional para o cálculo da pirólise, o qual emprega uma aproximação matemática para a Equação 22, estando representada pela Equação 29.

$$G_{(\alpha)} = \frac{ART^2}{E_a\beta} \left[1 - \frac{2RT}{E_a}\right] e\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Equação 29}$$

Organizando a Equação 29, é possível obter a Equação 30.

$$\frac{\beta}{T^2} = \frac{AR}{E_a G_{(\alpha)}} \left[1 - \frac{2RT}{E_a}\right] e\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Equação 30}$$

Aplicando o logaritmo neperiano na Equação 30, baseado na suposição $\ln(1 - 2RT/E_a) \rightarrow 0$, o modelo de KAS é representado pela Equação 31 a seguir (Zhu *et al.*, 2015; Huang *et al.*, 2016).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a G_{(\alpha)}}\right) - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Equação 31}$$

Onde: β é a taxa de aquecimento ($K \cdot s^{-1}$); A é o fator de frequência (s^{-1}); E_a é a energia de ativação ($J \cdot mol^{-1}$); T é a temperatura (K); R é a constante universal dos gases ($8,3145 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$); $G_{(\alpha)}$ é a função integral e $f_{(\alpha)}$ é modelo cinético.

4.1.1.3. Método de Flynn – Wall – Ozawa (FWO)

O modelo de FWO emprega uma aproximação matemática para a Equação 22, apresentada na Equação 32.

$$G_{(\alpha)} = \frac{AE_a}{\beta R} \int_{\frac{E_a}{RT}}^{\infty} \frac{\exp(-Z)}{Z^2} dZ \quad \text{Equação 32}$$

Utilizando a aproximação de Doyle, na qual $\int_x^{\infty} \frac{\exp(-Z)}{Z^2} dZ \approx \exp(-5,330 - 1,052x)$, obtém-se a Equação 33.

$$G_{(\alpha)} = \frac{AE_a}{\beta R} \exp(-5,330 - 1,052 E_a/RT) \quad \text{Equação 33}$$

Organizando a Equação 33, a Equação 34 é obtida.

$$\beta = \frac{AE_a}{RG_{(\alpha)}} \exp(-5,330 - 1,052 E_a/RT) \quad \text{Equação 34}$$

Aplicando o logaritmo na Equação 34 e utilizando a aproximação $\ln x = 2,303 \log x$, a Equação 35 é obtida, sendo esta a utilizada pelo modelo FWO.

$$\log(\beta) = \log\left(\frac{AE_a}{RG_{(\alpha)}}\right) - 2,315 - 0,457 \frac{E_a}{RT} \quad \text{Equação 35}$$

O modelo de FWO aplica uma relação entre a taxa de aquecimento, energia de ativação e o inverso da temperatura (Zhu *et al.*, 2015; Xu & Chen, 2013; Huang *et al.*, 2016; Quan *et al.*, 2016).

Onde: β é a taxa de aquecimento ($K \cdot s^{-1}$); A é o fator de frequência (s^{-1}); E_a é a energia de ativação ($J \cdot mol^{-1}$); T é a temperatura (K); R é a constante universal dos gases ($8,3145 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$); $G_{(\alpha)}$ é a função integral e $f_{(\alpha)}$ é modelo cinético.

4.1.2.

Método Model-fitting - Método de Coats – Redfern

Para o método *Model-fitting* a energia de ativação apenas pode ser determinada após assumir o mecanismo cinético que comanda a reação (Coats & Redfern, 1964; Huang *et al.*, 2016; Zhu *et al.*, 2015; Gao *et al.*, 2013).

Sua equação foi desenvolvida a partir da substituição da Equação 22, onde $\int_U^\infty e^{-U} U^{-b} dU \approx U^{1-b} e^{-U} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (b)_n}{U^{n+1}}$, sendo $U = E_a/RT$. Essa substituição resulta na Equação 36.

$$G_{(\alpha)} = \frac{ART^2}{E_a\beta} \left[1 - \frac{2RT}{E_a} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Equação 36}$$

Organizando a Equação 36, tem-se a Equação 37.

$$\frac{G_{(\alpha)}}{T^2} = \frac{AR}{E_a\beta} \left[1 - \frac{2RT}{E_a} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Equação 37}$$

Aplicando na Equação 37 o logaritmo neperiano e baseado na suposição $\ln(1 - 2RT/E_a) \rightarrow 0$, a Equação 38 é obtida. Esta equação a seguir é a utilizada para a aplicação do modelo.

$$\ln\left(\frac{G_{(\alpha)}}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a\beta}\right) - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Equação 38}$$

Onde: β é a taxa de aquecimento ($K \cdot s^{-1}$); A é o fator de frequência (s^{-1}); E_a é a energia de ativação ($J \cdot mol^{-1}$); T é a temperatura (K); R é a constante universal dos gases ($8,3145 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$); $G_{(\alpha)}$ é a função integral e $f_{(\alpha)}$ é modelo cinético.

4.1.3. Identificação do modelo e mecanismo

Os métodos *Model-free* e *Model-fitting* podem ser resumidos na Tabela 15.

Tabela 15 - Resumo dos modelos cinéticos e suas respectivas expressões (adaptado de Gao *et al.*, 2013; Zhu *et al.*, 2015).

Modelos		Expressão	Gráfico
<i>Model-free</i>	Kissinger	$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \left(\frac{E_a}{RT_m}\right)$	$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$ versus $\frac{1000}{T_m}$
	KAS	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{(E_a G(\alpha))}\right) - \left(\frac{E_a}{RT}\right)$	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ versus $\frac{1000}{T}$
	FWO	$\log(\beta) = \log\left(\frac{AE_a}{RG(\alpha)}\right) - 2,315 - 0,457 \frac{E_a}{RT}$	$\log \beta$ versus $\frac{1000}{T}$
<i>Model-fitting</i>	Coats-Redfern	$\ln\left(\frac{G(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a \beta}\right) - \left(\frac{E_a}{RT}\right)$	$\ln\left(\frac{G(\alpha)}{T^2}\right)$ versus $\frac{1000}{T}$

Portanto, as equações que representam os gráficos de cada modelo, podem ser utilizadas para a determinação do fator de frequência, energia de ativação e o mecanismo reacional, através do coeficiente linear e angular de cada gráfico gerado.

Alguns dos mecanismos, que podem representar a reação e citados anteriormente na literatura, estão representados acordo com as expressões algébricas apresentadas na Tabela 16:

Tabela 16 - Modelos e mecanismos reacionais e respectivas expressões.

Modelo Reacional	$G(\alpha)$	$f(\alpha)$	Mecanismo Reacional	G	Referência
Reação química	$-\ln(1 - \alpha)$	$1 - \alpha$	Reação de primeira ordem	G1	Gao <i>et al.</i> , 2013; Hu <i>et al.</i> , 2016
	$2[(1 - \alpha)^{-1/2} - 1]$	$(1 - \alpha)^{-3/2}$	Reação de ordem 1,5	G2	Gao <i>et al.</i> , 2013
	$(1 - \alpha)^{-1}$	$(1 - \alpha)^2$	Reação de segunda ordem	G3	Gao <i>et al.</i> , 2013; Hu <i>et al.</i> , 2016
	$[(1 - \alpha)^{-2} - 1]/2$	$(1 - \alpha)^3$	Reação de terceira ordem	G4	Hu <i>et al.</i> 2016
Reação por controle difusional	α^2	$1/2 \alpha$	Difusão unidimensional	G5	Gao <i>et al.</i> , 2013; Hu <i>et al.</i> , 2016; Zhu <i>et al.</i> , 2015
	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)^{-1}$	Difusão bidimensional	G6	Gao <i>et al.</i> , 2013; Hu <i>et al.</i> , 2016; Zhu <i>et al.</i> , 2015
	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	$(3/2)(1 - \alpha)^{2/3}/[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$	Difusão tridimensional	G7	Hu <i>et al.</i> , 2016; Zhu <i>et al.</i> , 2015
	$(1 - 2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$	$(3/2)(1 - \alpha)^{1/3}/[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$	Ginstling-Brounshtein	G8	Hu <i>et al.</i> , 2016; Zhu <i>et al.</i> , 2015
Nucleação	$-\ln(1 - \alpha)^{1/2}$	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	Avarami-Erofe'ev (A2)	G9	Hu <i>et al.</i> , 2016; Zhu <i>et al.</i> , 2015
	$-\ln(1 - \alpha)^{1/3}$	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	Avarami-Erofe'ev (A3)	G10	Hu <i>et al.</i> , 2016; Zhu <i>et al.</i> , 2015
	$-\ln(1 - \alpha)^{2/3}$	$1,5(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	Avarami-Erofe'ev (A15)	G11	Hu <i>et al.</i> , 2016
	$-\ln(1 - \alpha)^{1/4}$	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	Avarami-Erofe'ev (A4)	G12	Hu <i>et al.</i> , 2016; Zhu <i>et al.</i> , 2015
Contração geométrica	α	1	Unidimensional	G13	Gao <i>et al.</i> , 2013
	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	Bidimensional	G14	Gao <i>et al.</i> , 2013; Hu <i>et al.</i> , 2016
	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	Tridimensional	G15	Gao <i>et al.</i> , 2013; Hu <i>et al.</i> , 2016
Lei de potência	$\alpha^{3/2}$	$(2/3) \alpha^{-3/2}$	Lei de potência (P23)	G16	Hu <i>et al.</i> , 2016
	$\alpha^{1/2}$	$2 \alpha^{1/2}$	Lei de potência (P2)	G17	Hu <i>et al.</i> , 2016; Zhu <i>et al.</i> , 2015
	$\alpha^{1/3}$	$3 \alpha^{1/3}$	Lei de potência (P3)	G18	Hu <i>et al.</i> , 2016; Zhu <i>et al.</i> , 2015
	$\alpha^{1/4}$	$4 \alpha^{1/4}$	Lei de potência (P4)	G19	Hu <i>et al.</i> , 2016; Zhu <i>et al.</i> , 2015

4.2. Fundamentos Cinéticos da Carbonização Hidrotermal

4.2.1. Modelo apresentado na literatura

O modelo foi desenvolvido pelos a partir da equação de decomposição da biomassa, Equação 39 (Zhang *et al.*, 2014; Yan *et al.*, 2010):

$$-\frac{d[B]}{dt} = k[B]^{\alpha} \quad \text{Equação 39}$$

Sendo B um reagente e k é a constante de velocidade.

Linearizando a equação, tem-se a Equação 40:

$$\ln\left(\frac{d[B]}{dt}\right) = \ln k + n \ln[B] \quad \text{Equação 40}$$

Em que n é a ordem da reação.

Também podendo ser representada pela conversão, Equação 41:

$$\frac{d\theta}{dt} = k f_{(\theta)} \quad \text{Equação 41}$$

Sendo θ a conversão do reagente sólido e $f_{(\theta)}$ uma função da conversão do reagente sólido.

Linearizando, tem-se a Equação 42:

$$\ln\left(\frac{d\theta}{dt}\right) = \ln k + \ln f_{(\theta)} \quad \text{Equação 42}$$

Assumindo que $f_{(\theta)}$ é relacionado apenas ao conteúdo, em qualquer tempo, e não em relação a temperatura ou outras condições, a reação pode ser simplificada como: $f_{(\theta)} = (1 - \theta)^n$, onde n é a ordem da reação.

Portanto, pode ser representada pela Equação 43:

$$\ln\left(\frac{d\theta}{dt}\right) = \ln k + \ln[(1 - \theta)^n] \quad \text{Equação 43}$$

Onde:

$$\ln\left(\frac{d\theta}{dt}\right) = \frac{d\left(\frac{w_0 - w}{w_0}\right)}{dt} = \left(-\frac{1}{\omega_0} \frac{d\omega}{dt}\right) \quad \text{Equação 44}$$

Com isso, tem-se a Equação 45:

$$\ln\left(\frac{-1}{\omega_0} \frac{d\omega}{dt}\right) = \ln k + n \ln\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right) \quad \text{Equação 45}$$

Portanto, deve-se plotar essa equação, empregando os diferentes tempos para cada temperatura final empregada. O coeficiente linear encontrado é o $\ln k$, e o coeficiente angular é a ordem da reação.

A partir do $\ln k$ determinado graficamente, deve-se aplicar a equação de Arrhenius a fim de se determinar a energia de ativação do processo e o fator de frequência (Zhang *et al.*, 2014; Yan *et al.*, 2010).

4.2.2. Modelo de ordem zero

Outro modelo que também foi estudado é o de ordem zero. A equação diferencial do modelo é dada pela Equação 46 (Fogler, 1992; Adamian & Almendra, 2002):

$$-\frac{dC_a}{dt} = kC_a^0 = k \quad \text{Equação 46}$$

A taxa de reação independe da concentração e, portanto, ela é constante. A integração da Equação 46, representada na Equação 47, se, C_a vs. t , for linear a ordem está correta e a inclinação da reta é a constante cinética (Fogler, 1992; Adamian & Almendra, 2002).

$$C_a = C_0 - kt \quad \text{Equação 47}$$

4.2.3. Modelo de primeira ordem

A equação diferencial de primeira ordem é dada pela Equação 48 (Fogler, 1992; Adamian & Almendra, 2002). Assim como os modelos apresentados anteriormente, este modelo foi aplicado para o estudo da cinética da carbonização hidrotermal.

$$-\frac{dC_a}{dt} = kC_a^1 \quad \text{Equação 48}$$

Assim como para a ordem zero, a integração da equação, representada na Equação 49 se $\ln \frac{C_0}{C_a}$ vs. t for linear, a ordem está correta e a inclinação da reta é a constante cinética (Fogler, 1992; Adamian & Almendra, 2002).

$$\ln \frac{C_0}{C_a} = -kt \quad \text{Equação 49}$$

4.3. Termodinâmica do Complexo Ativado

A energia livre de Gibbs do complexo ativo pode ser determinada a partir da Equação 50 (Xu & Chen, 2013; Yan *et al.*, 2010; Acemioglu & Alma, 2002; Alma & Acemioglu, 2010):

$$\Delta G^{**} = E_a + RT_m \ln \left(\frac{K_b T_m}{hA} \right) \quad \text{Equação 50}$$

Para líquidos e sólidos a entalpia do complexo ativado pode ser determinada pela Equação 51 (Xu & Chen, 2013; Yan *et al.*, 2010; Acemioglu & Alma, 2002; Alma & Acemioglu, 2010):

$$\Delta H^{**} = E_a - RT \quad \text{Equação 51}$$

Para gases é empregada a seguinte Equação 52 (Xu & Chen, 2013; Yan *et al.*, 2010; Acemioglu & Alma, 2002; Alma & Acemioglu, 2010):

$$\Delta H^{**} = E_a - (\text{molecularidade} - 1)RT \quad \text{Equação 52}$$

A entropia do complexo ativado é determinada pela Equação 53 (Xu & Chen, 2013; Yan *et al.*, 2010; Acemioglu & Alma, 2002; Alma & Acemioglu, 2010).

$$\Delta S^{**} = \frac{\Delta H^{**} - \Delta G^{**}}{T_m} \quad \text{Equação 53}$$

Onde h é a constante de Plank ($h = 6,63 \cdot 10^{-34} J \cdot s$); A é o fator de frequência (s^{-1}); E_a é a energia de ativação ($J \cdot mol^{-1}$); T_m é a temperatura de decomposição máxima (K); ΔG^{**} é a energia livre de Gibbs de ativação ($J \cdot mol^{-1}$); K_b é a constante de Boltzmann ($K_b = 1,3806505 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$); ΔH^{**} é a entalpia de ativação ($J \cdot mol^{-1}$); ΔS^{**} é a entropia de ativação ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) e R é a constante universal dos gases ($8,3145 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).

5. Materiais e métodos

5.1. Materiais

5.1.1. Biomassas

A fim de se evitar a heterogeneidade das amostras, estas foram obtidas em grandes quantidades no mesmo fornecedor no início do ano de 2018. Durante seu tratamento prévio ocorreu uma mistura do material coletado, obtendo-se assim a homogeneização aparente das amostras.

As biomassas, utilizadas como matérias primas neste trabalho, sofreram um tratamento anterior ao processo de conversão térmica. Neste tratamento, as amostras assim que recebidas passaram pelo processo de secagem em uma estufa a 60 °C, com o objetivo de retirar o excesso de umidade da amostra. A duração desta etapa foi de aproximadamente 24 h, ou até a percepção visual/tátil da retirada da umidade. Esta remoção de umidade foi necessária por permitir o armazenamento das biomassas, sem que ocorresse a degradação natural destas. Após esta etapa, as biomassas foram trituradas até a granulometria de 2,38 mm, a fim de se manter uma padronização dos tamanhos das amostras. Esta granulometria foi definida a partir do tamanho dos grãos do bagaço de malte, os quais possuíam tal espessura.

As amostras das biomassas empregadas neste estudo foram obtidas como é descrito a seguir:

- As amostras de bagaço de cana-de-açúcar utilizadas neste trabalho, Figura 5 (a), foram obtidas no comércio local, tendo ocorrido previamente a extração do caldo para fins comerciais.
- O bagaço de malte empregado neste trabalho, Figura 5 (b), foi obtido através de resíduos de malte de cervejaria artesanal. Na cervejaria a mistura de diferentes tipos de grãos de malte são triturados e, posteriormente, colocados em contato com água na faixa de 65 a 67 °C,

temperatura na qual o malte libera os melhores açúcares para a produção de cerveja, durante uma hora. Após esse processo o malte, que seria descartado, foi coletado para o estudo.

- As amostras de casca de cocos *nucifera*, popularmente conhecido por coco verde utilizadas neste trabalho, Figura 5 (c), foram obtidas no comércio local, após a extração da água para fins comerciais.



(a) Bagaço de cana-de-açúcar



(b) Bagaço de malte



(c) Casca de coco

Figura 5 - Biomassas empregadas no trabalho após tratamento

5.1.2. Gases e Reagentes

Os gases e reagentes empregados neste estudo estão listados a seguir na Tabela 17:

Tabela 17 - Gases e reagentes empregados neste trabalho

Reagente	Fórmula	Teor mínimo (%)	Marca	Lote
Argônio	Ar	99,99	AGA	A134986A-9
Oxigênio	O ₂	99,995	Air Products	40007592117
Acetona, P.A.	C ₃ H ₆ O	99,5	ISOFAR	190591
Acetona, P.A.	C ₃ H ₆ O	99,5	Proquímios	17/0353

5.2. Processos de conversão

A seguir estão descritos os dois processos de conversão térmica que foram estudados durante o trabalho.

5.2.1. Pirólise lenta

A pirólise lenta estudada foi realizada empregando a análise termogravimétrica, em atmosfera inerte, para as 3 (três) biomassas. Os ensaios foram realizados com as amostras trituradas empregando o aparelho TG Netzsch STA 449 F3 Júpiter, localizado no laboratório do Departamento da Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio, em atmosfera de nitrogênio ultrapuro, com uma vazão do gás de 20 ml.min⁻¹, com taxas de aquecimento de 10, 13, 15, 17 e 20 °C.min⁻¹, da temperatura ambiente até 1000 °C. A variação da taxa de aquecimento permite a aplicação dos modelos cinéticos apresentados anteriormente. A determinação do modelo e do mecanismo reacional associado que melhor representa a reação será determinado pelo melhor ajuste dos dados obtidos experimentalmente, representado pelo coeficiente de determinação (R²).

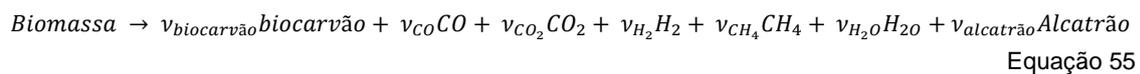
5.2.2. Modelagem do reator de pirólise

A modelagem do reator de pirólise realizada neste trabalho tem como base a desenvolvida por Lewin (2020), a qual realizou a simulação e a otimização de um gaseificador de leito fixo cocorrente de resíduos sólidos. Neste trabalho, o simulador foi simplificado aplicando apenas a pirólise de uma única biomassa.

A fase sólida presente no reator de pirólise abrange os seguintes componentes: a biomassa, a umidade presente nela e o biocarvão (Lewin, 2020). A evaporação da água presente na biomassa pode ser representada pela Equação 54:



Di Blasi (2004) apresenta a pirólise de biomassa pela Equação 55:



Os coeficientes estequiométricos da Equação 55 estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Coeficientes estequiométricos da Equação 55 (Adaptado de Di Blasi, 2004 e Lewin, 2020)

Coeficiente	Valor em base mássica
$v_{\text{biocarvão}}$	0,350
v_{CO}	0,045
v_{CO_2}	0,100
v_{H_2}	0,002
v_{CH_4}	0,003
v_{H_2O}	0,115
$v_{\text{alcatrão}}$	0,385

As equações de conservação das espécies na fase sólida são dadas para cada componente conforme na Equação 56, adaptada de Di Blasi (2000) e Lewin (2020):

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \sum_j v_{i,j} R_j \quad \text{Equação 56}$$

Onde ρ_i é a concentração mássica da espécie i , sendo i a biomassa, a umidade ou o biocarvão. R_j é a taxa da reação j em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$, sendo as reações de evaporação e pirólise.

As equações de conservação das espécies na fase gasosa são dadas para cada espécie pela Equação 57 (adaptada de Di Blasi, 2000 e Lewin, 2020):

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \sum_j \nu_{i,j} R_j \quad \text{Equação 57}$$

Onde ε é a fração de leito vazio, as espécies i são H_2O , O_2 , CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , N_2 , alcatrão.

A conservação de energia da fase sólida foi avaliada aplicando a Equação 58 (adaptada de Di Blasi, 2000 e Lewin, 2020):

$$\frac{\partial(\sum_i \rho_i H_{si})}{\partial t} = - \sum_j R_j \Delta H_j - Q_{sw} \quad \text{Equação 58}$$

Onde ΔH_j é a entalpia da reação j ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$), H_{si} é a entalpia específica da espécie sólida i ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$), e Q_{sw} é a taxa de transferência de calor da parede para a fase sólida por unidade de volume ($\text{J}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$).

A específica da espécie sólida i é determinada pela Equação 59 (adaptada de Di Blasi, 2000 e Lewin, 2020).

$$H_{si} = (T_s - T_{ref}) c_{p_s} \quad \text{Equação 59}$$

Onde T_s é a temperatura da fase sólida (K), T_{ref} é a temperatura de referência (K) e c_{p_s} é o calor específico da fase sólida ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

O calor específico da fase sólida é determinado pela Equação 60 (adaptada de Di Blasi, 2000 e Lewin, 2020).

$$c_{p_s} = \sum_i c_{p_i} \frac{\rho_i}{\rho_s} \quad \text{Equação 60}$$

Onde c_{p_i} é o calor específico da espécie i ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), sendo i a biomassa, a umidade ou o biocarvão. ρ_s é a concentração mássica da fase sólida ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

A taxa de transferência de calor da parede para a fase sólida por unidade de volume é determinada pela Equação 61 (adaptada de Di Blasi, 2000 e Lewin, 2020).

$$Q_{sw} = \frac{4h_{sw}}{D}(T_s - T_w) \quad \text{Equação 61}$$

Onde D é o diâmetro do reator (m), h_{sw} é o coeficiente de transferência de calor sólido-parede ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e T_w é a temperatura na parede (K).

Os parâmetros cinéticos aplicados no modelo a partir de dados da literatura estão apresentados a seguir na Tabela 19.

Tabela 19 - Dados da literatura aplicados no modelo (adaptado de Lewin, 2020)

Parâmetro	Unidade	Valor	Referência
Fator pré exponencial da evaporação	(s^{-1})	$5,13 \cdot 10^{10}$	Bryden <i>et al.</i> , 2002
Energia de ativação da evaporação	($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$88 \cdot 10^3$	Bryden <i>et al.</i> , 2002
Entalpia de referência de evaporação	($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	2250	Mandl <i>et al.</i> , 2010
Entalpia de referência de pirólise	($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	420	Di Blasi, 2000
Calor específico do bagaço de cana-de-açúcar	($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	1,38	Mandl <i>et al.</i> , 2010
Calor específico do biocarvão	($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$(420 + 2,09(T_s - 273) + 6,85 \times 10^{-4} (T_s - 273)^2) \cdot 10^{-3}$	Mandl <i>et al.</i> , 2010
Calor específico da água líquida	($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	4,2	Mandl <i>et al.</i> , 2010
Calor específico do alcatrão	($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	3,22	Mandl <i>et al.</i> , 2010
Calor específico da água gasosa	($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$1,79 + 0,107 \left(\frac{T_s}{1000}\right) + 0,586 \left(\frac{T_s}{1000}\right)^2 - 0,2 \left(\frac{T_s}{1000}\right)^3$	Van Wylen <i>et al.</i> , 2009
Calor específico do O_2	($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$0,88 - 0,0001 \left(\frac{T_s}{1000}\right) + 0,54 \left(\frac{T_s}{1000}\right)^2 - 0,33 \left(\frac{T_s}{1000}\right)^3$	Van Wylen <i>et al.</i> , 2009
Calor específico do CO	($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$1,1 - 0,46 \left(\frac{T_s}{1000}\right) + \left(\frac{T_s}{1000}\right)^2 - 0,454 \left(\frac{T_s}{1000}\right)^3$	Van Wylen <i>et al.</i> , 2009
Calor específico do CO_2	($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$0,45 + 1,67 \left(\frac{T_s}{1000}\right) - 1,27 \left(\frac{T_s}{1000}\right)^2 + 0,39 \left(\frac{T_s}{1000}\right)^3$	Van Wylen <i>et al.</i> , 2009
Calor específico do H_2	($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$13,46 + 4,6 \left(\frac{T_s}{1000}\right) - 6,85 \left(\frac{T_s}{1000}\right)^2 + 3,79 \left(\frac{T_s}{1000}\right)^3$	Van Wylen <i>et al.</i> , 2009
Calor específico do CH_4	($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$1,2 + 3,25 \left(\frac{T_s}{1000}\right) + 0,75 \left(\frac{T_s}{1000}\right)^2 - 0,71 \left(\frac{T_s}{1000}\right)^3$	Van Wylen <i>et al.</i> , 2009
Calor específico do N_2	($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$1,11 - 0,48 \left(\frac{T_s}{1000}\right) + 0,96 \left(\frac{T_s}{1000}\right)^2 - 0,42 \left(\frac{T_s}{1000}\right)^3$	Van Wylen <i>et al.</i> , 2009

As considerações utilizadas para a modelagem são:

- Temperatura do gás é a mesma que a sólido;

- Parede do reator é a única fonte de calor, sendo aquecido uniformemente através de uma taxa de aquecimento estabelecida pelo usuário do código (permitindo alterações caso desejável);
- O biocarvão é considerado como carbono puro.

Os parâmetros da biomassa utilizada, respectiva densidade aparente, umidade, diâmetro e análise elementar, diâmetro do reator, taxa de aquecimento, fator pré exponencial e energia de ativação são aplicados a partir dos dados obtidos experimentalmente.

5.2.3. Carbonização hidrotermal

Os experimentos de carbonização foram realizados em um reator tipo autoclave Parr modelo 452HC2, com capacidade de 0,5 L, localizado no laboratório do Departamento da Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio. Estes processos foram realizados conforme representado no fluxograma a seguir.

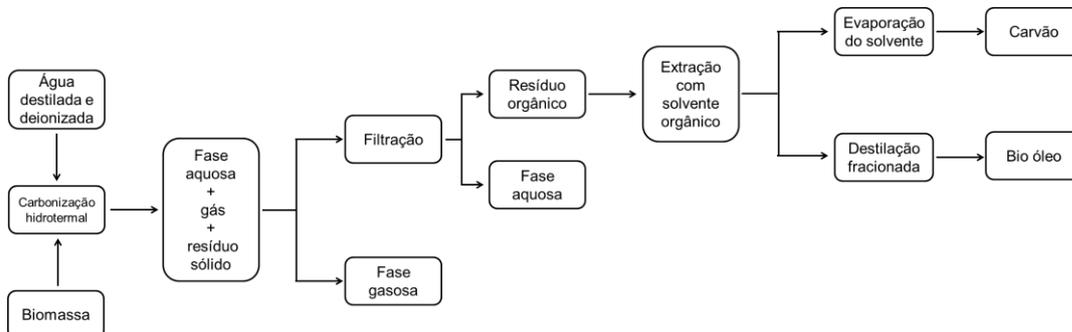


Figura 6 - Fluxograma da liquefação hidrotermal

Neste trabalho todos os ensaios foram realizados empregando 10 g de biomassa e 190 g de água destilada e deionizada. Estes valores foram definidos após diversos testes realizados com o equipamento, empregando diferentes razões de biomassa e água destilada e deionizada. Antes de realizar os ensaios, eram realizados testes de vazamento com o reator apenas com água destilada e deionizada.

A purga, empregando gás argônio, caracterizado na Tabela 17, é efetuada durante 5-10 min antes de todos os ensaios, a fim de se manter um ambiente não oxidante no interior do reator. Em seguida, o reator é aquecido com o auxílio de uma manta

de aquecimento, a partir da temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) até a temperatura desejada, denominada neste trabalho de temperatura de operação, e mantida nesta durante um período de tempo, sendo este denominado tempo de operação. O tempo total, desde o início do aquecimento até a abertura do reator é denominado tempo de ensaio. Após o tempo de operação terminar, a manta foi desligada e o reator foi resfriado com o uso de banho de gelo.

Após o resfriamento do reator, o material é coletado e filtrado, com papel de filtro qualitativo, através de uma filtração a vácuo, a fim de separar a parte sólida da parte líquida. O produto gasoso gerado durante o processo não foi coletado.

A parte sólida foi seca em estufa, a 50 °C, até a estabilização da massa. A massa de 0,2 g do material seco na estufa foi alocada em envelope de papel de filtro qualitativo e colocado em contato com o solvente orgânico por 24 h. Este processo permite a identificação da presença de óleo solúvel em solvente orgânico nas amostras sólidas. Esta identificação foi realizada com a identificação visual na mudança da coloração do solvente orgânico.

Foram avaliados os seguintes solventes orgânicos: dicloro metano, hexano, éter etílico, álcool isopropílico, etanol, acetona e metanol. Dentre estes, a acetona e o metanol apresentaram elevada capacidade de extrair o óleo, comparada aos outros solventes orgânicos. Ressaltando que estes dois solventes orgânicos possuem baixo ponto de ebulição, o que permite posterior separação do óleo, através da destilação fracionada. A acetona foi o solvente escolhido a ser empregado nos processos devido a sua menor periculosidade, comparada ao metanol.

As amostras sólidas que possuem o óleo sofrem uma extração por solvente orgânico, permitindo a separação do óleo impregnado no carvão. A destilação fracionada permite a separação do solvente orgânico do óleo produzido, o que permite a reutilização do solvente no processo. O solvente ainda presente no carvão é retirado através de secagem em estufa.

As condições operacionais, mais especificamente, o tempo de operação e a temperatura de operação foram estudadas para a avaliação de respectivas influências nas frações dos produtos produzidos. Estes estudos podem ser efetuados com o balanço mássico dos produtos.

Foram empregadas as seguintes condições operacionais:

- Temperaturas de operação: 120, 140, 160 180 e 200 °C;
- Tempo de operação: 10, 30, 60, 90, 120 e 180 min;
- Taxa de aquecimento: 5 °C.min⁻¹.

Portanto, para cada biomassa, foram empregadas 5 (cinco) temperaturas de operação, e para cada temperatura foram efetuados 6 (seis) tempos de operação. Totalizando 30 (trinta) ensaios para cada biomassa estudada.

5.3. Caracterização das biomassas e dos produtos

Os procedimentos que permitem a caracterização das amostras, descritos a seguir foram realizados nas biomassas e nos produtos sólidos obtidos após os processos carbonização hidrotermal. processo de conversão térmica. Os gases e líquidos produzidos nos processos de conversão não foram caracterizados neste projeto. A comparação dos resultados permite observar as alterações físicas e químicas, sofridas pelas biomassas após o tratamento térmico.

As caracterizações empregadas para as biomassas estão apresentadas na Figura 7, e as empregadas para os biocarvões produzidos na carbonização hidrotermal estão apresentadas na Figura 8.

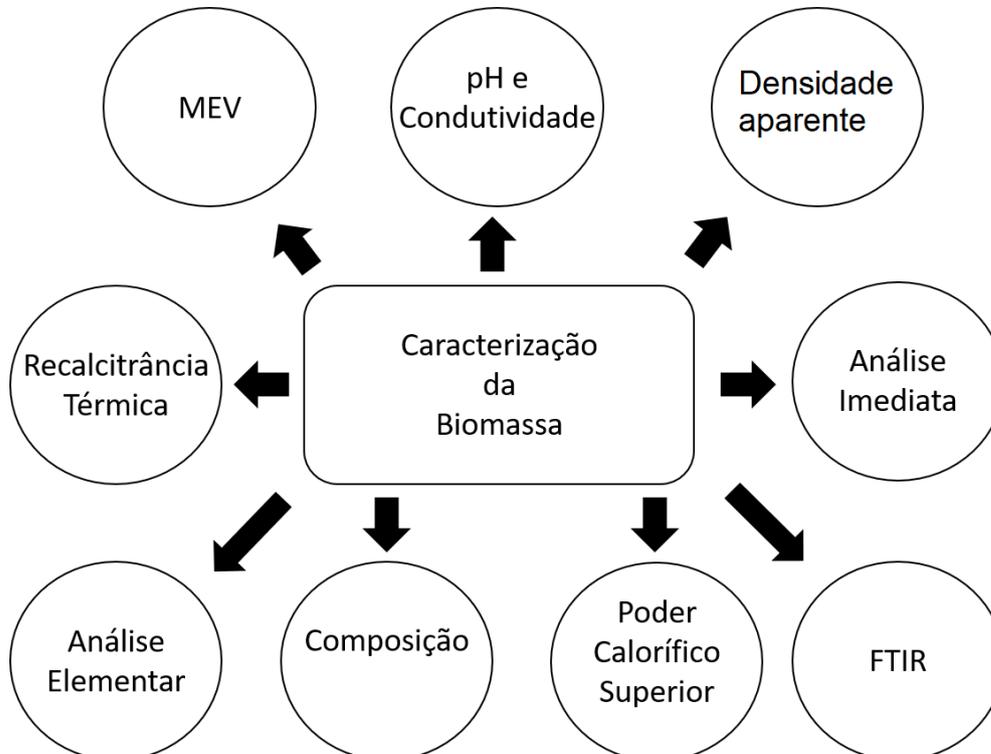


Figura 7 - Ensaios de caracterização da biomassa.

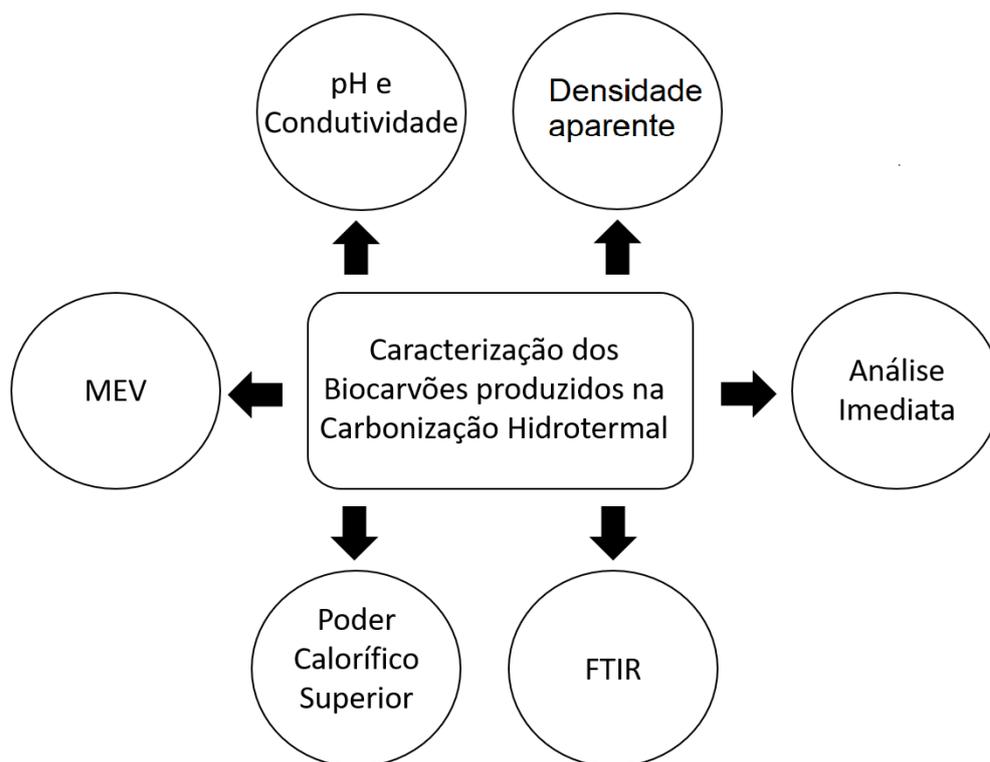


Figura 8 - Ensaio de caracterização dos biocarvões produzidos na carbonização hidrotermal.

5.3.1. Análise Elementar

A análise elementar, onde é determinada a porcentagem de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (C, H, N e S respectivamente), foi realizada em triplicatas para cada amostra, em um analisador elementar Flash EA 1112 (Thermo Electron CO.), no Departamento de Química da PUC-Rio. A atmosfera utilizada foi de He (140 mL min^{-1}), empregando um detector de condutividade térmica, onde a temperatura do forno foi de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ e temperatura da coluna foi de $60 \text{ }^\circ\text{C}$. No procedimento as amostras foram alocadas em cápsulas de estanho. A calibração foi realizada usando os padrões listados a seguir:

- 2,5-Bis(5-tert-butil-2-benzoxazolil) tiofeno (BBTO) (6,51 % N; 75,52 % C; 6,09 % H; 7,44 % S);
- sulfanilamida (16,26 % N; 41,85 % C; 4,68 % H; 18,62 % S);
- cistina (11,66 % N; 29,99 % C; 13,43 % H; 3,42 % S).

A metionina (9,39 % N; 40,25 % C; 7,43 % H; 21,49 % S) foi utilizada como padrão de verificação.

O valor de oxigênio presente na amostra foi determinado por diferença, empregando a Equação 62:

$$\%O = 100 - \%C - \%H - \%N - \%S - \%Cinzas \quad \text{Equação 62}$$

Onde as porcentagens são mássicas e a %Cinzas é determinada empregando o ensaio de análise imediata.

5.3.2. Análise Imediata

Este método determina a porcentagem de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo em carvão vegetal. Este ensaio foi realizado laboratório do Departamento da Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio, utilizando como base a norma ASTM D1762-84 (2013).

Umidade

Determinou-se a umidade da seguinte forma:

- Pesou-se 1g de amostra triturada;
- Colocou-se a amostra em uma estufa a 105°C por 2h;
- Determinou-se a massa da amostra seca.

O cálculo é realizado como se mostra a seguir:

$$Umidade (\%) = \frac{Massa_{amostra} - Massa_{amostra\ seca}}{Massa_{amostra}} \times 100 \quad \text{Equação 63}$$

Material volátil

A matéria volátil foi determinada como se especifica abaixo.

- Colocou-se a amostra seca em um cadinho com tampa;
- Colocou-se a amostra seca tampada em um forno tipo mufla a 950°C por 7min;
- Determinou-se a nova massa.

O cálculo é realizado da seguinte forma:

$$\text{Material volátil (\%)} = \frac{\text{Massa}_{\text{amostra seca}} - \text{Massa}_{\text{amostra após forno}}}{\text{Massa}_{\text{amostra seca}}} \times 100 \quad \text{Equação 64}$$

Cinzas

Obteve-se o conteúdo de cinzas presente nas biomassas segundo especificado abaixo:

- Colocou-se a amostra utilizada para determinar a matéria volátil em um forno tipo mufla a 750°C por 2h;
- Determinou-se a massa de resíduo.

O cálculo é realizado a partir da seguinte equação:

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{\text{Massa}_{\text{resíduo}}}{\text{Massa}_{\text{amostra seca}}} \times 100 \quad \text{Equação 65}$$

Carbono fixo

O carbono fixo contido nos biomassas é determinado da seguinte forma:

$$\text{Carbono fixo(\%)} = 100 - \text{Material volátil (\%)} - \text{Cinzas(\%)} \quad \text{Equação 66}$$

5.3.3.

Recalcitrância térmica

Este ensaio foi realizado em atmosfera composta por ar sintético super seco, composto por 20 % de oxigênio em nitrogênio, com uma vazão do gás de 50 mL.min⁻¹, com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹, até a temperatura de 1000 °C empregando o aparelho TG Netzsch STA 449 F3 Júpiter, localizado no laboratório do Departamento da Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

5.3.4. Composição dos materiais lignocelulósicos

Esta análise foi realizada em atmosfera inerte de nitrogênio ultrapuro, sob fluxo de 20 mL.min⁻¹, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, da temperatura ambiente até 1000 °C empregando o aparelho TG Netzsch STA 449 F3 Júpiter, localizado no laboratório do Departamento da Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

5.3.5. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV foram realizadas no equipamento Hitachi TM3000 Tabletop Microscope, localizado no laboratório do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

5.3.6. Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das biomassas foi realizada para identificar os grupos funcionais presentes. Este ensaio foi empregado nas biomassas e nos carvões produzidos a 200 °C e 180 min, como temperatura e tempo de operação respectivamente. O equipamento empregado na análise foi o Spectrum da PerkinElmer, localizado no laboratório do Departamento da Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Para cada amostra, 0,0020 g de biomassa, seca e macerada em um gral de ágata, foi homogeneizado com 0,198 g de brometo de potássio (KBr) e prensado a fim de preparar uma amostra de pastilhas translúcidas. Esta proporção foi aplicada após testes de diferentes diluições, obtendo-se nessa proporção faixas de absorvância aceitáveis para a análise. A região do infravermelho empregada nesta análise é denominada de infravermelho médio e consiste do intervalo de 500 a 4000 cm⁻¹.

5.3.7. Determinação do pH e condutividade

Este ensaio realizado para a determinação do pH e condutividade das amostras foi realizado no laboratório do Departamento da Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio, empregando 0,2 g de cada amostra adicionando 20 mL de água deionizada. Este ensaio foi realizado durante 72 h, sendo medido em quatro momentos após a mistura da amostra e da água deionizada: 10 min, 24 h, 48 h e 72 h. O procedimento deste teste foi recomendado pelo Departamento de Química da PUC-Rio.

As amostras estudadas foram:

- As 3 (três) biomassas;
- Os biocarvões produzidos na carbonização hidrotermal das 3 (três) biomassas;
- Os biocarvões após a extração de óleo solúvel em solvente orgânico, quando os mesmos apresentaram óleo solúvel.

A cada medida empregou-se uma fita de pH Merck MColorHast, e um condutivímetro.

5.3.8. Densidade aparente

O ensaio para a determinação da densidade aparente seguiu a norma ASTM D2854, sendo também adotada por CETEM (2007) e foi executado no laboratório do Departamento da Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

A densidade aparente foi determinada, em duplicatas, da seguinte forma:

- Pesou-se uma proveta com capacidade máxima de 10mL;
- Adicionou-se a biomassa, em sua granulometria original, na proveta;
- Bateu-se 10 vezes em uma superfície dura com intervalo de 2 segundos entre cada batida;
- Leu-se o volume obtido após as batidas;
- Pesou-se a proveta com a biomassa dentro.

Para a determinação da densidade, utilizou-se a seguinte equação:

$$\rho_{\text{parente}} = \frac{\text{Massa}_{\text{proveta+biomassa}} - \text{Massa}_{\text{proveta}}}{\text{Volume}_{\text{ocupada pela biomassa}}} \quad \text{Equação 67}$$

5.3.9. Poder Calorífico Superior

As amostras foram inicialmente secas em estufa a 50 °C, até a massa constante. O poder calorífico das amostras foi realizado empregando uma bomba calorimétrica adiabática, fornecida pelo Laboratório de Físico-química da PUC-Rio, a qual pertence ao Departamento de Química da PUC-Rio. O procedimento adotado está descrito na Norma ABNT NBR 11956:1990, também descrito por De Medeiros (2019). O ensaio foi realizado no laboratório do Departamento da Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Para este procedimento, é preparada uma pastilha do material de interesse, presa a um fio de cobre. O fio é ligado a um eletrodo em um compartimento com atmosfera saturada de oxigênio. Este compartimento é imerso em água e isolado por uma manta térmica. Uma descarga elétrica é gerada, resultado na combustão do material, o calor liberado pela reação aquece a água ao redor. Assim, a diferença de temperatura da água é possível calcular o PCS do material.

Os valores padrão da capacidade calorífica da bomba é determinado usando ácido benzóico. O PCS do bio-óleo foi determinado com a relação da fração sólida do material, antes e após a extração do bio-óleo presente no material.

6. Resultados

6.1. Caracterização das biomassas

6.1.1. Análise Elementar e Análise Imediata das Biomassas

Os resultados das análises elementar e imediata estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Análise elementar e análise imediata das biomassas

Biomassa	C (%m/m)	H (%m/m)	N (%m/m)	O (%m/m)	S (%m/m)	Cinzas (%m/m)	Material Volátil (%m/m)	Carbono Fixo (%m/m)
Bagaço de cana-de-açúcar	38,4±0,9	7,4±0,9	<0,3±0,1	51,8	-	2,1	87,6	10,3
Bagaço de malte	42,6±0,1	6,6±0,2	2,7±0,1	43,8	-	4,3	82,4	13,3
Casca de coco	32,2±1,1	4,5±0,2	0,6±0,0	60,3	-	2,4	78,6	19

Os resultados da análise elementar das biomassas, com esperado, apresentaram valores distintos entre elas. O teor de nitrogênio é baixo, principalmente nas amostras de bagaço de cana-de-açúcar e de casca de coco, mesmo sendo um nutriente importante para o crescimento dos vegetais (Gollakota *et al.*, 2018).

Na análise elementar (CHNS) das biomassas empregadas neste estudo não foi identificada a presença do elemento enxofre em nenhuma das amostras. A não identificação do enxofre nas amostras era esperada devido a sua baixa presença nas biomassas estudadas, como identificado na literatura e apresentado anteriormente. Adicionalmente, sua presença é baixa também nos vegetais, sendo complexa sua identificação nos ensaios laboratoriais (Robbins *et al.*, 2012; Gollakota *et al.*, 2018). Essa não identificação é interessante ao avaliar a viabilidade de aplicação dessas biomassas para a geração de energia. Tanto na forma direta quanto através de um processo de termo-conversão para a geração de biocarvão, bióleos e gases, já que a presença do enxofre tem como principal

impacto a emissão de gases corrosivos (Karampinis *et al.*, 2012; Gollakota *et al.*, 2018).

A porcentagem de oxigênio identificada é altamente influenciada pela forma que a mesma foi determinada, já que neste trabalho foi calculada a partir da diferença apresentada na Equação 62, e nos apresentados na literatura, onde não foi apresentado o valor das cinzas o que influencia na porcentagem identificada. De qualquer forma, o bagaço de cana-de-açúcar apresentou uma porcentagem superior ao determinada pela literatura (Vassilev *et al.*, 2010; Tsai *et al.* 2006) (41,3-43,9 %m/m), o bagaço de malte apresentou um valor dentro dos identificados anteriormente por De Medeiros (2019) e Bórel (2018), e a casca de coco apresentou valores superiores aos identificados previamente por Bórel (2018) e Rambo *et al.* (2015) (41,33-49,83 %m/m).

Para o elemento nitrogênio, já eram esperados valores baixos, onde o bagaço de cana-de-açúcar, e a casca de coco apresentaram valores coerentes com a literatura. O bagaço de malte apresentou um valor inferior, sendo possivelmente pela maior possibilidade de variação de sua composição, variando de acordo com os tipos de grãos e porcentagem para a produção da cerveja.

Os elementos carbono e hidrogênio favorecem o poder calorífico do material, como citado anteriormente. Observando os resultados do ensaio, o bagaço de malte (aproximadamente 49,2 %), seguido do bagaço de cana-de-açúcar (aproximadamente 45,8 %) e a casca de coco (aproximadamente 36,7 %), o poder calorífico é favorecido nesta ordem, considerando apenas estes elementos.

O bagaço de cana-de-açúcar é composto principalmente por material volátil (87,6 %), e possui pouco carbono fixo, o que indica um possível valor de poder calorífico não elevado. Os valores encontrados neste trabalho estão coerentes com os apresentados por Vassilev *et al.* (2010), levando em consideração que o fato do autor ter empregado a umidade do material e, como na norma ASTM D1762-84 (2013) é indicado descartar o valor da umidade, neste trabalho ela não foi usada para o cálculo das porcentagens.

A análise elementar do bagaço de malte apresentou valores próximos da análise elementar para todos os elementos, aos identificados na literatura, e apresentados na Tabela 10, como 44,81 – 46,67 %m/m e 6,33 – 7,67 %m/m para o carbono e o hidrogênio, respectivamente. O bagaço de malte possui o maior valor de cinzas dentre as três biomassas (4,3 %), e também possui um elevado teor de material volátil (82,4 %), e, conseqüentemente, um baixo teor de carbono fixo (13,3 %). Seus valores são próximos dos encontrados por De Medeiros (2019) e Da Silva (2018), sendo identificado 70,18 – 78,22 % e 16,97 – 18,41 % de material volátil e

carbono fixo, respectivamente. Lembrando que cada bagaço de malte é diferente, dependendo das proporções de cada grão definida para a produção da bebida, entretanto possuem características físico-químicas semelhantes.

A casca de coco dentre as biomassas estudadas possui o menor teor de material volátil (78,6 %) e o de carbono fixo mais elevado (19 %). Estas características podem ser refletidas no poder calorífico superior de cada biomassa, onde a casca de coco possui a maior tendência de possuir um valor mais elevado dentre as biomassas. Os valores encontrados no ensaio de análise imediata são semelhantes aos encontrados por Rambo *et al.* (2015).

A variação entre os valores encontrados neste trabalho e os identificados na literatura, apresentados anteriormente, podem ser devido a variação da calibração do equipamento e/ou da composição dos materiais naturais, que variam de acordo com a espécie, idade, época do ano, solo, entre outros fatores.

6.1.2. Termogravimetria das Biomassas

Os resultados das termogravimetrias em atmosfera oxidante para as biomassas estudadas podem ser observadas na Figura 9 e na Tabela 21.

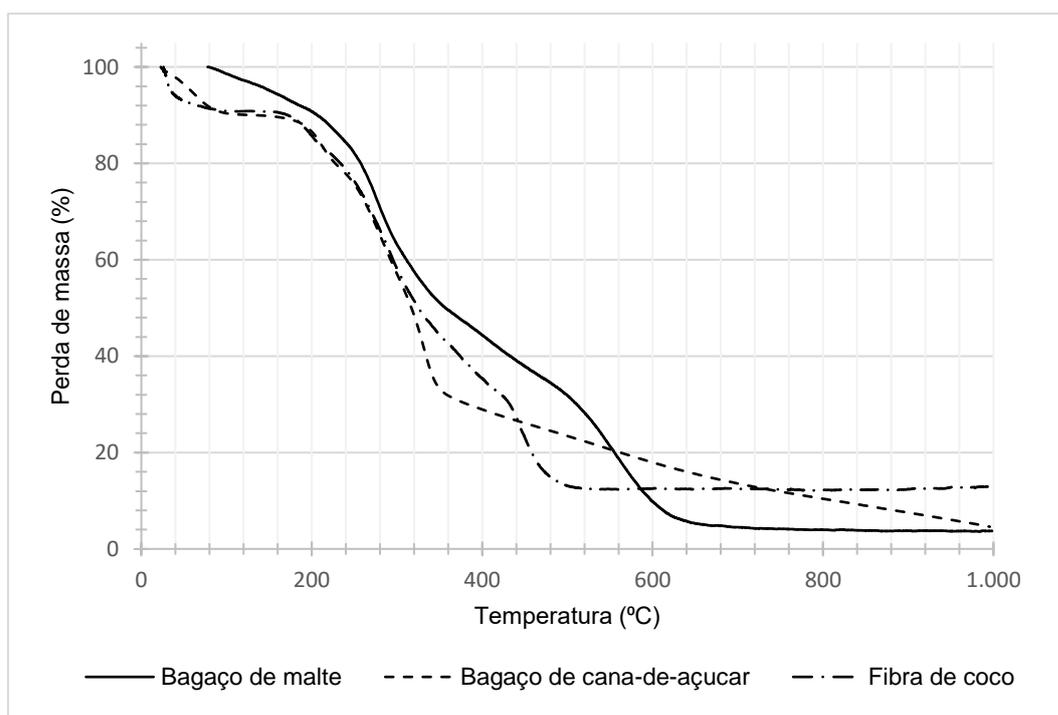


Figura 9 - Resultados da termogravimetria em atmosfera oxidante

Tabela 21 - Resultados da termogravimetria em atmosfera oxidante

Amostra	Bagaço de cana-de-açúcar	Bagaço de malte	Casca de coco
Umidade	9,44 %	10 %	9,23 %
Taxa máxima de perda de massa no segundo evento	209 °C	273 °C	295 °C
Faixa do segundo evento	186-238 °C	200-360 °C	180-414 °C
Perda de massa no segundo evento	10,28 %	40,3 %	56 %
Taxa máxima de perda de massa no terceiro evento	332 °C	555 °C	444 °C
Faixa do terceiro evento	305-369 °C	480-620 °C	414-497 °C
Perda de massa no terceiro evento	24,16 %	27,7 %	20 %
Perda total de massa	95,4 %	96,3 %	87,2 %
Cinzas	4,6 %	3,7 %	12,8 %

Observando a Figura 9 nota-se a presença das três zonas de perda de massa em todas as amostras, sendo que as faixas de ocorrência variam um pouco entre elas. Observando a Tabela 21 pode-se identificar que as amostras das biomassas possuem umidade semelhante. Na segunda faixa de perda de massa, o ensaio indica que o bagaço de malte e a casca de coco apresentaram maior liberação de voláteis (Nunes, 2014) e possuem menor recalcitrância térmica, em comparação com o bagaço de cana-de-açúcar.

Observando os teores de cinzas, a casca de coco apresentou o maior valor, seguido do bagaço de cana-de-açúcar (BCA) e o bagaço de malte (BM). Para o BCA e para o BM os valores são relativamente próximos dos encontrados na análise imediata, na Tabela 20. Entretanto deve-se recordar que os valores encontrados na termogravimetria são considerando a umidade do material e para a análise imediata é calculado com o peso seco, além da metodologia aplicada em cada ensaio ser distinta da outra. Portanto, acredita-se que uma variação entre os valores encontrados nas análises é aceitável. Para a casca de coco, onde a variação identificada entre os ensaios foi mais elevada, o material provavelmente possui uma heterogeneidade elevada.

Os resultados das termogravimetrias em atmosfera inerte das biomassas estudadas podem ser observados na Figura 10 e na Tabela 22.

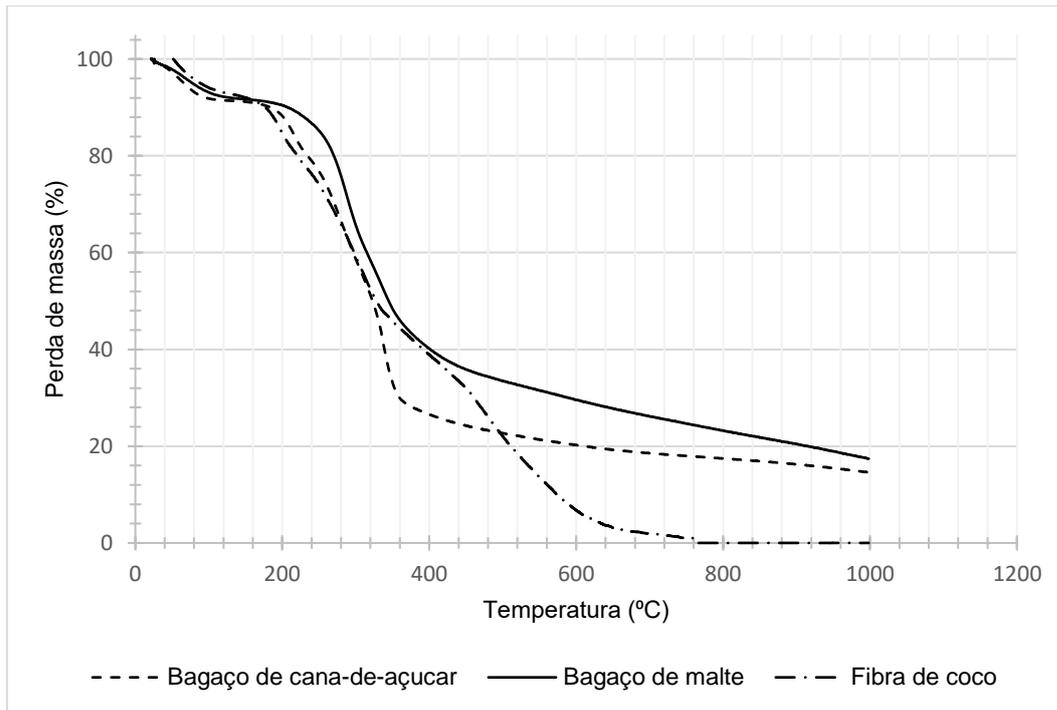


Figura 10 - Resultados da termogravimetria em atmosfera inerte

Tabela 22 - Resultados da termogravimetria em atmosfera inerte

Zonas	Faixa de Temperatura (°C)	Bagaço de cana-de-açúcar	Bagaço de malte	Casca de coco
I	<100	8,15 %	6,88 %	5,92 %
II	100 – 250	15,06 %	7,92 %	19,98 %
III	250 – 350	43,59 %	36,79 %	28,28 %
IV	350 – 500	10,52 %	14,91 %	23,79 %
V	>500	8,10 %	16,10 %	22,02 %
-	Não degradado	14,58 %	17,40 %	0 %

Observando a decomposição térmica em atmosfera inerte, pode-se ter uma melhor definição da diferença de composição entre as biomassas estudadas, tendo como base a Tabela 11. Nesta análise, identificou-se uma maior umidade na amostra de bagaço de cana-de-açúcar, em comparação às outras duas biomassas.

Na faixa de 100 até 350 °C a decomposição é predominantemente da hemicelulose, fibra lignocelulósica menos estável termicamente. Neste intervalo de temperatura o bagaço de cana-de-açúcar possui o teor mais elevado dentre as biomassas, seguido da casca de coco e do bagaço de malte.

Considerando que parte da celulose também é degradada nesta faixa de temperatura, pode-se observar uma compatibilidade nas faixas de celulose, hemicelulose e lignina para as amostras de bagaço de cana-de-açúcar e bagaço

de malte, em comparação aos encontrados na literatura, apresentados previamente.

Diferente da análise anterior, esta estava previsto uma maior quantidade de material ao final do processo, isso é devido a não decomposição total das amostras, mais especificamente, de parte da lignina das amostras. Um valor mais elevado de lignina indica um maior valor de carbono fixo do material. Para este teor, o bagaço de malte apresentou o maior valor, seguido do bagaço de cana-de-açúcar, o que é compatível com a análise imediata apresentada na Tabela 20. Para a casca de coco, onde não foi identificado uma porcentagem restante ao final do ensaio, fato que não é compatível com o valor de carbono fixo identificando anteriormente, novamente o material provavelmente possui uma heterogeneidade elevada.

6.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Ao observar as imagens de MEV do BCA, na Figura 11 e Figura 12, identifica-se a presença de poros na superfície do material fibroso, estando este apresentado principalmente em formas de “lascas”. Possivelmente devido a trituração do material realizada durante a preparação da amostra, tornando a superfície irregular. As imagens obtidas se assemelham com as presentes na literatura (Silva *et al.*, 2014; Soares *et al.*, 2014), comprovando a similaridade entre os materiais estudados.

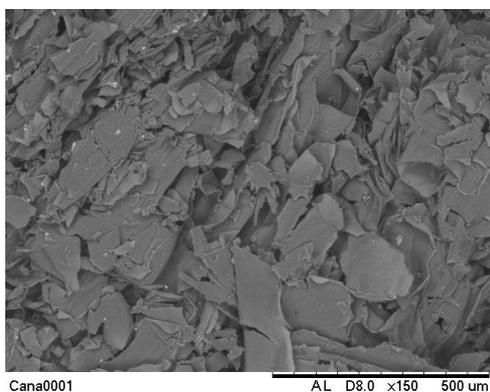


Figura 11 - MEV do bagaço de cana-de-açúcar com ampliação de 150 vezes

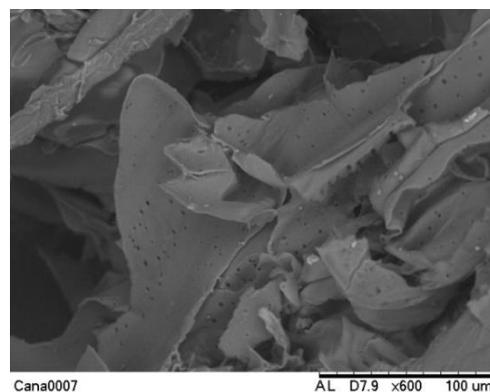


Figura 12 - MEV do bagaço de cana-de-açúcar com ampliação de 600 vezes

Para as amostras de bagaço de malte, Figura 13 e Figura 14, a amostra tem menos poros do que a de bagaço de cana-de-açúcar, apresentando uma estrutura pouco definida, rugosa, assim como identificado por De Medeiros (2019).

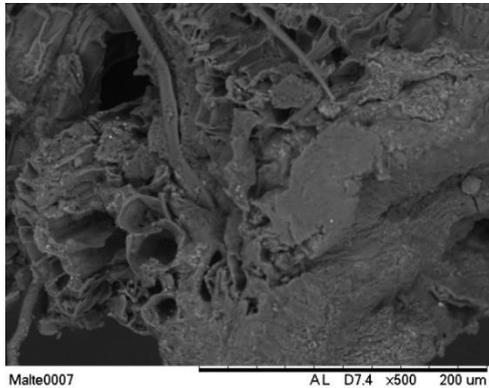


Figura 13 - MEV do bagaço de malte com ampliação de 500 vezes



Figura 14 - MEV do bagaço de malte com ampliação de 180 vezes

A casca de coco, apresentada na Figura 15 e Figura 16 aparenta ser composta por lascas, possivelmente devido a trituração realizada no pré tratamento, com presença de poros, superfície irregular e rugosa, como identificado na literatura (Azevedo *et al.*, 2008; Silva *et al.*, 2013; Corradini *et al.*, 2009; Savastano Junior, 2000; Pereira, 2012; Farias, 2012).

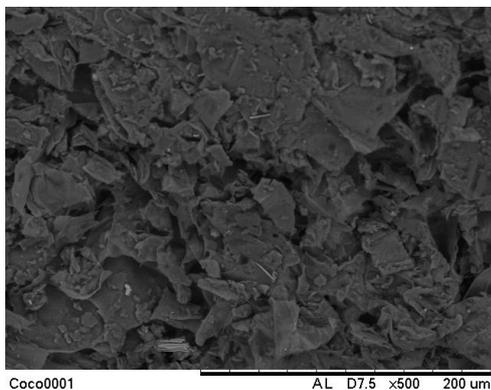


Figura 15 - MEV da Casca de coco com ampliação de 500 vezes

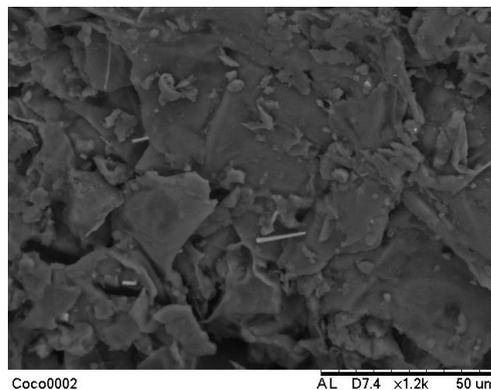


Figura 16 - MEV da Casca de coco com ampliação de 1200 vezes

6.1.4. Espectroscopia no Infravermelho

Os resultados da espectroscopia no infravermelho das três biomassas estão apresentados na Figura 17.

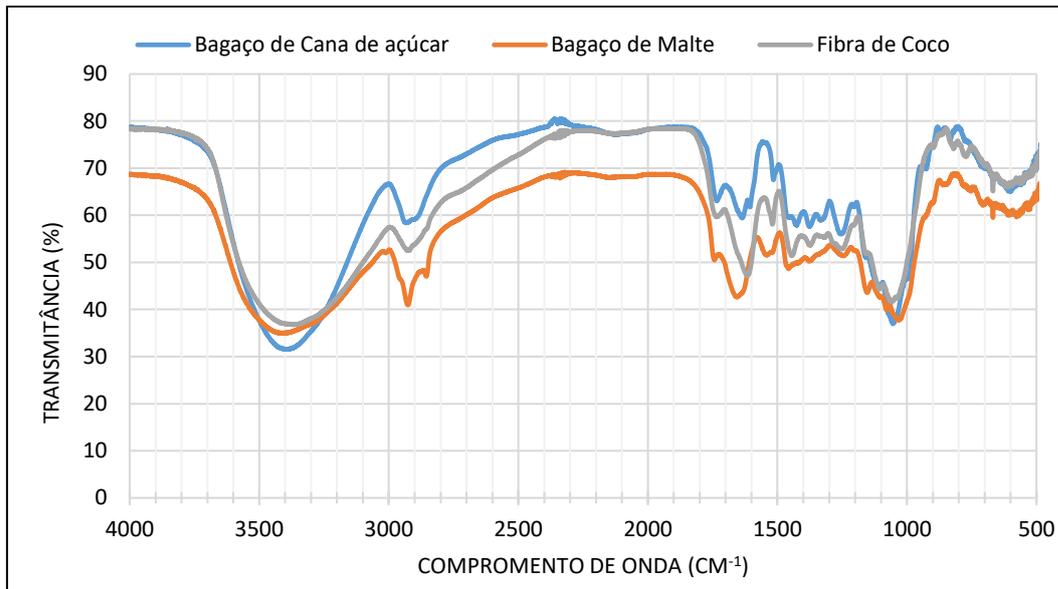


Figura 17 - Espectroscopia no infravermelho das biomassas

As três amostras apresentaram pico na região de 3400 cm^{-1} , estando associada ao grupo hidroxila, o qual está presente nas fibras lignocelulósicas (Silverstein, 2007; Zugermaier, 2008).

Na região de $3000\text{ a }2850\text{ cm}^{-1}$, típico de ligações C-H de alcanos e outros constituintes de fibras lignocelulósicas, os picos estão mais acentuados na amostra de bagaço de malte, em comparação às outras biomassas (Moura, 2014; Kargarzadeh *et al.*, 2012; Fahma *et al.*, 2011; Silverstein, 2007).

O pico presente na região de $1750\text{ a }1700\text{ cm}^{-1}$, de forma semelhante entre as biomassas, está associado a ligações C=O, o qual pode estar presente devido ao grupo acetil da hemicelulose, ou pode ser atribuído ao grupo ácido carboxílico, presente na hemicelulose e na lignina (Ferreira *et al.*, 2015; Moura, 2014; Kargarzadeh *et al.*, 2012).

O pico presente, principalmente na amostra de bagaço de cana-de-açúcar e na casca de coco, próximo ao 1500 cm^{-1} é devido as ligações C=C do grupo aromático, associado a presença da lignina e a hemicelulose (Ferreira *et al.*, 2015; Moura, 2014; Rosa *et al.*, 2010; Fengel & Wegener, 2003).

Observa-se a presença do pico, nas três biomassas, na região de 1300 a 1000 cm^{-1} , o qual pode ser atribuído aos grupos C-O e C-H presentes no anel aromático da lignina (Moura, 2014; Fahma *et al.*, 2011). Entretanto, Ferreira *et al.* (2015) associa o pico de 1000 cm^{-1} a ligação de C-O e C-H presentes na celulose. Como identificado por Moura (2014), na amostra de casca de coco pode-se observar a presença de um pico na região de 819 a 768 cm^{-1} , estando esse associado a ligações C-H de celulose e hemicelulose (Rosa *et al.*, 2010).

6.1.5. Determinação do pH e condutividade

Observa-se que os valores de pH, na Tabela 23, nas três biomassas se mantêm iguais e constantes durante as primeiras 24 h de ensaio. O bagaço de malte não apresentou nenhuma alteração nesse valor de pH durante as 72 h de ensaio, entretanto o bagaço de cana-de-açúcar apresentou uma redução no valor, de 4,5 para 3, e se mantendo neste até o final do teste. A casca de coco também apresentou certa estabilidade, reduzindo seu valor de pH para 4 no tempo de 72 h.

Embora apresentem valores de pH relativamente estáveis ao longo do ensaio, seu valor baixo não é tão interessante quanto materiais básicos, quando considerados processos de adsorção, mais especificamente de filtração (Mary *et al.*, 2016).

Em contrapartida, os valores de condutividade se elevaram bastante nas três amostras. O bagaço de cana-de-açúcar teve a variação mais elevada, seguida da casca de coco e do bagaço de malte.

Tabela 23 - Valores de pH e condutividade das biomassas

Medição		Amostras		
		Bagaço de cana-de-açúcar	Bagaço de malte	Fibra de coco
10 min	pH	4,5	4,5	4,5
	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	96	102	509
24 h	pH	4,5	4,5	4,5
	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	133	145	545
48 h	pH	3	4,5	4,5
	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	319	153	590
72 h	pH	3	4,5	4
	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	418	173	659

Analisando os valores de condutividade, observa-se que a casca de coco possui facilidade de liberar os íons presentes, apresentando uma rápida liberação de íons no início, tendo um aumento até a última medida, sendo identificada como a biomassa com maior valor de condutividade. De forma oposta, o bagaço de cana-de-açúcar foi o material que menos liberou íons no início do processo, tendo seu valor elevado ao longo do ensaio, este fato é interessante já que materiais que apresentam uma liberação longa de íons, favorecem a biota e reduzem os riscos de perda de íons por lixiviação, por exemplo.

O bagaço de malte foi o material com menor variação e valor de condutividade identificado dentre as biomassas, indicando que este não apresenta características de interesse quando se trata de fornecer nutrientes para a biota nesta faixa de tempo estudada, por exemplo.

6.1.6. Densidade aparente

Considerando as densidades aparentes das biomassas, como apresentado na Tabela 24, observa-se que o bagaço de malte possui a maior densidade dentre as biomassas estudadas, sendo as densidades da casca de coco e do bagaço de cana-de-açúcar semelhantes entre si.

Comparando com os valores identificados na literatura, os determinados neste trabalho são superiores para as três biomassas, sendo que para o bagaço de cana-de-açúcar a diferença não é tão discrepante quanto para os outros dois materiais, tendo sido identificado como 100 g.L^{-1} por Valix *et al.* (2017). Esta variação identificada pode ter sido pela distribuição de teores dos grãos do bagaço de malte e pela região do coco verde empregado em cada trabalho, lembrando que o epicarpo (casca externa), mesocarpo (fibras) e endocarpo (parte interna rígida que protege a polpa) apresentam características bastante distintas entre si. Considerando questões de transporte e armazenamento, o bagaço de malte é de maior interesse, por possuir densidade aparente bastante superior aos demais materiais estudados, sendo mais interessante energeticamente (McKendry, 2002; FOCER, 2002).

Entretanto, a casca de coco e o bagaço de cana-de-açúcar possivelmente possuem uma área superficial maior, o que favorece a capacidade sortiva dos materiais (Ciola, 1981).

Tabela 24 - Densidade aparente das biomassas

Biomassa	Densidade aparente (g.L^{-1})
Bagaço de cana-de-açúcar	$116,40 \pm 1,73$
Bagaço de malte	$302,78 \pm 1,83$
Casca de coco	$145,10 \pm 2,10$

6.1.7. Poder calorífico

Os valores encontrados para o poder calorífico superior das biomassas estão apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 - Resultado do poder calorífico superior das biomassas

Biomassa	Poder calorífico (MJ.kg^{-1})
Bagaço de cana-de-açúcar	$16,47 \pm 0,06$
Bagaço de malte	$19,48 \pm 0,41$
Casca de coco	19,58

O valor identificado para o bagaço de cana-de-açúcar é o menor dentre as biomassas estudadas. Este fato está compatível com os dados encontrados na

análise imediata das biomassas, onde o bagaço de cana-de-açúcar possui o menor teor de carbono fixo e o teor de material volátil mais elevado, fato que influencia negativamente no poder calorífico superior (PCS) do material. O valor encontrado é compatível com o identificado na literatura, de Vassilev *et al.* (2010) e Boundy *et al.* (2011), 16,52 e 16,36 MJ.kg⁻¹ respectivamente.

Considerando os resultados da análise elementar, o bagaço de malte deveria possuir o poder calorífico mais elevado dentre as amostras, e, considerando o desvio padrão, este fato está de acordo com os valores encontrados. Entretanto, a casca de coco, segundo esta análise, deveria possuir o menor valor de poder calorífico, o que não foi o identificado.

Lembrando que, na Tabela 20, essa biomassa possui o teor de cinzas mais elevado (o que influencia negativamente), um teor de material volátil mais elevado e de carbono fixo mais baixo (o que também influencia negativamente no poder calorífico superior). O bagaço de malte apresentou valor próximo à casca de coco, mesmo com resultados da análise imediata não tão semelhantes. Este fato indica que a composição identificada na análise imediata e a análise elementar são apenas dois dos fatores que influenciam no poder calorífico superior de um material.

Considerando as referências identificadas anteriormente, o poder calorífico superior do bagaço de malte é semelhante aos encontrados na literatura, enquanto que para a casca de coco neste trabalho identificou um valor superior ao encontrado na literatura. Esta diferença para a casca de coco pode ser devido a região de origem do coco verde empregado em cada trabalho, lembrando que neste trabalho foi utilizado todos os componentes do material (epicarpo, mesocarpo e endocarpo). Dentre as biomassas avaliadas, a casca de coco apresenta maior complexidade de preparação das pastilhas, sendo facilmente danificada durante sua manipulação.

6.2. Modelagem cinética da Pirólise

De forma a facilitar o uso dos resultados das termogravimetrias em atmosfera inerte, com as cinco taxas de aquecimento para cada biomassa, foi desenvolvido um código no MATLAB® R2020b para a interpolação dos resultados, estando este apresentado no Anexo 1.

Para isso, os dados que são fornecidos pelo equipamento foram inicialmente tratados no Excel, de forma a fornecer no final o resultado da Equação 15 em uma coluna, e a respectiva temperatura na coluna do lado. Isto foi repetido para cada taxa de aquecimento e biomassa.

No código de interpolação, estas colunas são importadas, e a partir delas o software faz a interpolação para determinar as porcentagens de perda de massa, de 0,1 a 1 com passo de 0,1, nas respectivas temperaturas. Para facilitar a interpretação, o código exportou as informações calculadas em um Excel. Estas informações foram empregadas nos modelos KAS, FWO e Coats-Redfern.

O processo descrito está representado de forma simplificada na Figura 18.

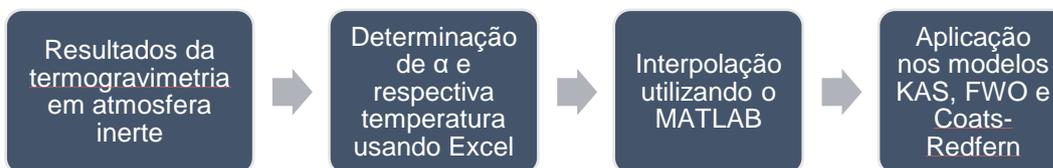


Figura 18 - Esquema do uso dos dados da termogravimetria em atmosfera inerte para os modelos cinéticos da pirólise

Para o modelo de Kissinger, os valores das coordenadas foram determinados previamente seguindo a Equação 28, com o uso do Excel, e os dados foram inseridos no código do MATLAB® para o respectivo modelo.

Ressalta-se que, neste trabalho, estão apenas apresentados os resultados que possuem um coeficiente de correlação elevado.

6.2.1. Métodos Model-free

Método de Kissinger

Testou-se o modelo de Kissinger em quatro temperaturas diferentes, quando aplicável, sendo os pontos de máxima perda de massa: da segunda zona, da terceira zona, da quarta zona e o geral do processo. Essas zonas estão definidas na Tabela 22. A determinação dos pontos de máxima perda de massa foi realizada com o auxílio do DTG obtido na termogravimetria em atmosfera inerte, para cada taxa de aquecimento e para cada biomassa.

Na aplicação do modelo, identificou-se que o mesmo se ajusta melhor às biomassas quando aplicado o ponto de máxima perda de massa geral do processo, como apresentado na Tabela 26. O código do modelo e os demais resultados estão apresentados no Anexo 2 e Anexo 3, respectivamente.

Tabela 26 - Resultados usando o método de Kissinger

	Biomassa		
	Bagaço de cana-de-açúcar	Bagaço de malte	Casca de coco
Energia de ativação (J.mol⁻¹)	112.308,23	86.092,94	199.835,90
Fator de frequência (min⁻¹)	1,9 x 10 ⁺⁰⁹	3,4 x 10 ⁺⁰⁷	4,3 x 10 ⁺¹⁷
R²	0,8065	0,9927	0,9973
Energia de Gibbs de ativação média (kJ.mol⁻¹)	157,45 ± 0,31	146,50 ± 0,69	148,33 ± 0,27
Entalpia de ativação média (kJ.mol⁻¹)	107,19 ± 0,03	81,35 ± 0,05	194,92 ± 0,03
Entropia de ativação média (J.mol⁻¹)	-81,63 ± 0,05	-114,26 ± 0,09	78,73 ± 0,05

As energias de ativação identificadas permitem identificar que o bagaço de malte é mais suscetível à pirólise, comparado as outras biomassas estudadas neste trabalho. Considerando o valor encontrado por Zhu *et al.* (2015) de 159,99 kJ.mol⁻¹ para a energia de ativação para resíduo de fio de rami, os valores encontrados neste estudo abrangem o mesmo, se aproximando mais do bagaço de cana-de-açúcar.

O bagaço de cana-de-açúcar foi a biomassa com menor ajuste dentre as estudadas, com valor de R² de 0,8065.

Observando os resultados da termodinâmica do estado de transição identifica-se uma baixa variação em relação à taxa de aquecimento, portanto esta não possui grande influência nesses parâmetros. Com os valores de energia de Gibbs positiva, se trata de uma reação não espontânea, e endotérmica (entalpia positiva). Dentre eles, o bagaço de cana-de-açúcar apresenta maior valor de energia livre de Gibbs de ativação, seguido da casca de coco e do bagaço de malte.

Para os valores de entalpia de ativação, a casca de coco possui o valor mais elevado, seguido do bagaço de cana-de-açúcar e do bagaço de malte.

Método de Kissinger – Akahira – Sunose (KAS)

Para esse mecanismo foi plotada uma curva para cada porcentagem de perda de massa, variando de 0,1 a 1, onde os pontos das curvas são obtidos a partir de cada taxa de aquecimento. Para cada curva é determinado o respectivo R^2 , para identificar o ajuste do modelo para esta parte da reação e a respectiva energia de ativação. O código do MATLAB ® escrito para este modelo está apresentado no Anexo 4. Os parâmetros da termodinâmica foram calculados utilizando o Excel, empregando os resultados obtidos no MATLAB ®, as informações de temperatura obtidas pela interpolação da termogravimetria de cada perda de massa relacionadas à taxa de aquecimento de 15 K.min⁻¹, como representado anteriormente na Equação 50, Equação 51 e Equação 53.

O bagaço de cana-de-açúcar não ajustou corretamente ao modelo, resultando em energia de ativação negativa para todas as porcentagens de perda de massa. Portanto como as referências identificaram energias de ativação positivas (Zhu *et al.*, 2015; Huang *et al.*, 2016; Quan *et al.*, 2016; Santos *et al.*, 2020; Rony *et al.*, 2019; Ahmad *et al.*, 2017; Kaur *et al.*, 2018) nos processos de pirólise, independente da biomassa empregada no estudo, isto indica que o método KAS não se ajusta para esta biomassa.

O resultado do KAS para a pirólise de bagaço de malte, incluindo a cinética e a termodinâmica estão apresentados na Tabela 27 e Tabela 28.

Tabela 27 - Resultados do KAS para o bagaço de malte

Perda de massa (%)	R ² da Equação 31	Ea (kJ.mol ⁻¹)	ΔH** (kJ.mol ⁻¹)
20	0,9810	11,82	9,92
30	0,9919	24,32	22,14
40	0,9999	39,75	37,36
50	0,9141	42,96	40,35

O intervalo de perda de massa com melhor ajuste ao modelo é de 20 a 50%, vide Tabela 27, possuindo valores de R^2 elevados. Observa-se um aumento no valor da energia de ativação, com a evolução da decomposição térmica do bagaço de malte entre as conversões de 20 % e 50 %, variando de 11,82 a 42,96 kJ.mol⁻¹. O aumento da energia de ativação nesse intervalo também foi identificado por Huang *et al.* (2016) com palha de soja, variando de 169,56 a 177,54 kJ.mol⁻¹. Os valores encontrados são inferiores aos identificados na literatura, o que mostra possivelmente a dependência da composição do material e as condições de operação empregadas.

Com o aumento da energia de ativação, considerando a Equação 51, era de se esperar que a entalpia de ativação também aumentasse com a evolução da degradação, fato identificável também na Tabela 27, onde o valor varia de 9,92 a 40,35 kJ.mol⁻¹, os quais também são inferiores aos encontrados na literatura para diferentes tipos de biomassas.

Para as perdas de massa identificadas na Tabela 27, foram aplicadas nos mecanismos reacionais, e para cada um deles foi determinado o fator de frequência, apresentado na Tabela 28. Para verificar o ajuste do modelo reacional ao processo de pirólise, foi representado graficamente o logaritmo neperiano de A em função da energia de ativação, tendo seus R² também apresentados na Tabela 28 de forma resumida e no Anexo 5 contemplando todos os mecanismos reacionais aplicados.

Na Tabela 28 observa-se que os mecanismos reacionais de reação de terceira ordem (G4), (R² de 0,9981) difusão tridimensional (G7) (R² de 0,9972) e Ginstling-Brounshtein (G8) e reação de ordem 1,5 (G2) (R² de 0,9970) foram os mais ajustados para o método KAS da pirólise de bagaço de malte. Avaliando os parâmetros termodinâmicos calculados, observa-se que ocorre um aumento nos valores de energia livre de Gibbs e na entropia do complexo ativado com a evolução da degradação da biomassa. Novamente, os valores encontrados para as biomassas estudadas são inferiores aos encontrados na literatura para diferentes tipos de biomassas.

Tabela 28 - Resultados do KAS com mecanismos mais ajustados para o bagaço de malte

Modelo	Varição de A (min ⁻¹)	Varição de ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	Varição de $-\Delta S^{**}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	R ² da Equação 5
G4	4,11.10 ⁻¹ - 2,23.10 ³	68,8 – 99,8	274,59 - 189,54	0,9981
G7	7,51.10 ⁻³ - 6,33.10 ¹	76,4 – 109,1	291,65 - 219,16	0,9972
G8	7,16.10 ⁻³ - 5,46.10 ¹	76,5 – 109,5	292,06 - 220,16	0,9970
G2	3,45.10 ⁻¹ - 1,23.10 ³	69,2 - 101,3	259,83 - 194,48	0,9970

Similarmente, o resultado do KAS para a pirólise de casca de coco está apresentado na Tabela 29.

Tabela 29 - Resultados do KAS para a casca de coco

Perda de massa (%)	R ² da Equação 31	Ea (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{**} (kJ.mol ⁻¹)
30	0,7781	57,39	55,07
40	0,8914	73,45	70,86
60	0,9535	37,59	34,06
70	0,7641	12,00	7,58

Observa-se que o método de KAS não apresentou um ajuste tão elevado para a casca de coco, apresentando valores baixos de R^2 , em comparação aos resultados encontrados para o bagaço de malte. A perda de massa de 50 % também apresentou valor de R^2 baixo, por isto não está apresentado na Tabela 29. É possível identificar um aumento na energia de ativação entre a conversão de 0,3 e 0,4, seguida de uma redução até 0,7. Huang *et al.* (2016) identificaram para a palha de soja um crescimento da energia de ativação entre as conversões de 0,1 até 0,6 e para a conversão de 0,7 ocorreu uma queda, apresentando o menor valor identificado. Essa variação é refletida nos valores de ΔH^{**} , variando de 7,58 a 70,86 kJ.mol⁻¹.

Os valores identificados para a energia de ativação e entropia de ativação são também baixos, comparados os encontrados na literatura, mas são um pouco mais elevados do que os determinados para o bagaço de malte.

As perdas de massa que apresentaram o valor mais elevado de R^2 , as quais estão apresentadas na Tabela 29, foram aplicadas nos mecanismos reacionais, e para cada um deles foi determinado o fator de frequência, apresentado na Tabela 30. Para verificar o ajuste do modelo reacional ao processo de pirólise, foi representado graficamente o logaritmo neperiano de A em função da energia de ativação, tendo seus R^2 também apresentados na Tabela 30 de forma resumida e no Anexo 5 contemplando todos os mecanismos reacionais aplicados.

Os mecanismos reacionais de reação por controle difusional através de difusão tridimensional (G7), Ginstling-Brounshtein (G8) (R^2 de 0,9987) e unidimensional (G5) (R^2 de 0,9977) e por reação química de terceira ordem (G4) (R^2 de 0,9978) foram os que tiveram o maior ajuste para o KAS da casca de coco. Avaliando os parâmetros termodinâmicos calculados, assim como para o bagaço de malte, na casca de coco observa-se que ocorre um aumento nos valores de energia livre de Gibbs do complexo ativado com a evolução do processo.

A variação apresentada na Tabela 30, tendo seus valores completos apresentados no Anexo 5 na Tabela 56, ocorreu da forma descrita a seguir. A energia livre de Gibbs aumentou com a evolução da decomposição da amostra. A entropia e o fator de frequência tiveram comportamento semelhante a energia de ativação e ΔH^{**} . Os valores mais elevados ocorreram em 40% e os menores em 70% de decomposição da biomassa.

Tabela 30 – Resultados do KAS com mecanismos mais ajustados para a casca de coco

Modelo	Varição de A (min ⁻¹)	Varição de ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	Varição de $-\Delta S^{**}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	R ² da Equação 5
G7	$2,08.10^{-2}$ - $3,64.10^4$	109,13 – 162,09	290,23 – 166,25	0,9987
G8	$1,62.10^{-2}$ - $3,26.10^4$	109,31 – 163,19	292,30 – 167,16	0,9987
G5	$9,34.10^{-2}$ - $2,38.10^5$	104,56 – 155,44	277,75 – 150,65	0,9977
G4	$9,64.10^{-2}$ - $1,32.10^6$	100,49 - 145,11	258,35 - 136,39	0,9978

Os valores encontrados para a energia livre de Gibbs de ativação se aproximam aos encontrados para a semente de açaí (140,68 – 158,87 kJ.mol⁻¹) encontrados por Santos *et al.* (2020) e do resíduo de mamona (150,59 – 154,65 kJ.mol⁻¹) encontrados por Kaur *et al.* (2018).

Método de Flynn – Wall – Ozawa (FWO)

Assim como para o modelo de KAS, para esse mecanismo foi plotada uma curva para cada porcentagem de perda de massa, variando de 0,1 a 1, com passo de 0,1, onde os pontos das curvas são obtidos a partir de cada taxa de aquecimento. Para cada curva é determinado o respectivo R², para identificar o ajuste do modelo para esta parte da reação e a respectiva energia de ativação. O código do MATLAB® escrito para este modelo está apresentado no Anexo 6. Os parâmetros da termodinâmica foram calculados utilizando o Excel, empregando os resultados obtidos no MATLAB®, as informações de temperatura obtidas pela interpolação da termogravimetria de cada perda de massa relacionadas à taxa de aquecimento de 15 K.min⁻¹, como representado anteriormente na Equação 50, Equação 51 e Equação 53.

O bagaço de cana-de-açúcar não ajustou corretamente ao modelo, dando energia de ativação negativa para todas as porcentagens de perda de massa. Portanto, como as referências identificaram energias de ativação positivas nos processos de pirólise, independente da biomassa empregada no estudo, isto indica que o método FWO não se ajusta para esta biomassa.

O FWO também foi aplicado para a biomassa de bagaço de malte, onde os resultados para as perdas de massa estão apresentados na Tabela 31.

Tabela 31 - Resultados do FWO para o bagaço de malte

Perda de massa (%)	R ² da Equação 35	Ea (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{**} (kJ.mol ⁻¹)
20	0,9940	44,67	42,77
30	0,9955	73,06	70,88
40	0,99995	107,64	105,25
50	0,9412	115,62	113,01

Comparando com os valores encontrados para o modelo de KAS, ocorreu um aumento nos valores de energia de ativação e para a entalpia de ativação para o bagaço de malte. A entalpia de ativação se aproxima da encontrada por Huang *et al.* (2016) para a palha de soja (56,69 – 179,71 kJ.mol⁻¹), porém com uma amplitude de variação menor. Os valores encontrados para a entalpia de ativação para 40 e 50 % de perda de massa se aproximam do limite inferior identificado para o resíduo de mamona, determinado por Kaur *et al.* (2018).

Assim como identificado por outros autores (Zhu *et al.*, 2015; Huang *et al.*, 2016; Quan *et al.*, 2016) a energia de ativação calculada sofreu um aumento, com o aumento da perda de massa, ou seja, aumento da conversão e respectivo avanço no processo de pirólise.

As porcentagens de perda de massa que apresentaram o valor mais elevado de R², as quais estão apresentadas na Tabela 31, foram aplicadas nos mecanismos reacionais, e para cada um deles foi determinado o fator de frequência, apresentado na Tabela 32. Para verificar o ajuste do modelo reacional ao processo de pirólise, foi representado graficamente o logaritmo neperiano de A em função da energia de ativação, tendo seus R² também apresentados na Tabela 32 de forma resumida e no Anexo 7 contemplando todos os mecanismos reacionais aplicados.

Para a pirólise de bagaço de malte, como observado na Tabela 32, o mecanismo reacional de reação de terceira ordem (G4) (R² de 0,9999), seguido do mecanismo difusão tridimensional (G7) (R² de 0,9994) e Ginstling-Brounshtein (G8) e reação de ordem 1,5 (G2) (ambos com R² de 0,9993) foram os mecanismos reacionais com valores de R² mais elevados. Avaliando os parâmetros termodinâmicos calculados, assim como identificado para o KAS, observa-se que ocorre um aumento nos valores de energia livre de Gibbs e na entropia do complexo ativado com a evolução da degradação da biomassa.

Tabela 32 – Resultados do FWO aplicando os mecanismos mais ajustados para o bagaço de malte

Modelo	Varição de A (min ⁻¹)	Varição de ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	Varição de $-\Delta S^{**}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	R ² da Equação 5
G4	1,06.10 ⁻¹ - 8,09.10 ¹	104,25 - 181,10	269,62 - 217,12	0,9999
G7	1,94.10 ⁻³ - 2,30	111,84 - 190,39	302,90 - 246,73	0,9994
G8	1,85.10 ⁻³ - 1,98	111,93 - 190,77	303,31 - 247,96	0,9993
G2	8,93.10 ⁻² - 4,47.10 ¹	104,58 - 182,65	271,08 - 222,05	0,9993

Assim como para a energia de ativação e a entalpia de ativação, a energia livre de Gibbs apresentou um aumento no valor identificado, quando comparado ao modelo de KAS para o bagaço de malte. Entretanto, quando comparado aos identificados na literatura para outros materiais, o valor permanece inferior aos encontrados.

A aplicação do FWO para a pirólise de casca de coco está apresentada na Tabela 33.

Tabela 33 - Resultados do FWO para a casca de coco

Perda de massa (%)	R ² da Equação 35	Ea (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{**} (kJ.mol ⁻¹)
30	0,8249	145,42	143,1
40	0,9132	181,73	179,15
60	0,9725	107,01	103,49
70	0,9314	54,17	49,75
80	0,8652	24,60	18,83
90	0,8661	19,69	12,49

Na aplicação do método FWO para a pirólise da casca de coco identificou-se um menor ajuste ao modelo, em comparação ao bagaço de malte, além de um aumento na energia de ativação entre as perdas de massa de 0,3 e 0,4, seguido de uma redução até a conversão de 0,9. Esse comportamento foi identificado por Quan *et al.* (2016) para a amostra de celulose. Este comportamento é refletido na determinação de ΔH^{**} , onde os valores máximos dos parâmetros são identificados em 40 %, e os mínimos em 90% de perda de massa.

Comparado ao modelo de KAS para a mesma biomassa, é possível identificar que os valores para a energia de ativação e entalpia de ativação aumentaram. Comparando com os valores encontrados na literatura, os valores de energia livre de Gibbs se aproxima de várias biomassas apresentadas na Tabela 5 e também de biomassas apresentadas na Tabela 8.

A partir das conversões apresentadas na Tabela 33 foram aplicados os mecanismos reacionais (Tabela 16) e determinado o fator de frequência respectivo. Estes valores, e o respectivo R^2 do logaritmo neperiano de A em função da energia de ativação estão apresentados na Tabela 34 de forma resumida, e no Anexo 7 contemplando todos os mecanismos reacionais aplicados. Observando a Tabela 34 identifica-se que os mecanismos reacionais de difusão unidimensional (G5) e Lei de potência (P23) (G16) apresentaram os valores de R^2 mais elevados (ambos de 0,9818), seguidos da contração geométrica unidimensional (G13) (R^2 de 0,9813). Os valores identificados para os parâmetros variaram ao longo do processo, tendo aumentado a energia livre de Gibbs e a entropia de ativação de 0,3 a 0,4, reduzido até 0,7 e em seguida aumentado novamente até 0,9.

Tabela 34 - Resultados do FWO aplicando os mecanismos mais ajustados para a casca de coco

Modelo	Varição de A (min^{-1})	Varição de ΔG^{**} (kJ.mol^{-1})	Varição de $-\Delta S^{**}$ ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	R^2 da Equação 5
G5	$1,22.10^{-2} - 3,03.10^3$	201,02 – 271,08	298,63 – 186,91	0,9818
G16	$1,30.10^{-2} - 7,59.10^3$	200,23 – 270,70	298,19 - 183,10	0,9818
G13	$1,37.10^{-2} - 4,80.10^3$	199,09 – 270,32	297,75 - 179,29	0,9813

Comparando com os identificados na literatura, na Tabela 8, os valores calculados e apresentados na Tabela 34 são superiores aos das demais biomassas estudadas na literatura para a energia livre de Gibbs.

6.2.2. Métodos Model-fitting

O método de Coats-Redfern foi aplicado em cada taxa de aquecimento, considerando que o mecanismo reacional é único durante toda a conversão da biomassa, identificando o valor da energia de ativação e o fator de frequência em cada equação encontrada, como pode ser observado a seguir na Tabela 35, Tabela 36 e Tabela 37. O código do MATLAB® escrito para este modelo está apresentado no Anexo 8.

Os resultados para o bagaço de cana-de-açúcar podem ser observados na Tabela 35, onde identifica-se que os mecanismos G3, G4, G12, G18 e G19 não são adequados. Os valores aplicados neste modelo contemplam a conversão de 20

até 80 % da conversão da biomassa, lembrando que a conversão é determinada pela Equação 15.

Para todas as taxas de aquecimento estudadas, o modelo reacional por controle difusional, unidimensional (G5) apresentou o R^2 mais elevado dentre os mecanismos aplicados, para todas as taxas de aquecimento (0,9967 até 0,9975). Este modelo reacional também foi identificado por Gao *et al.* (2013) como o mais ajustado de 200-280 °C na pirólise da biomassa de caule e folhas de tabaco, empregando apenas a taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ na termogravimetria. Zhu *et al.* (2015) também identificaram um R^2 elevado (0,9979) nesse mecanismo reacional empregando resíduo de fio de rami, para a taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Na Tabela 36 observa-se os resultados para a biomassa de bagaço de malte, sendo contemplada a conversão de 20-60 %. Diferente do bagaço de cana-de-açúcar, identificou-se que alguns mecanismos reacionais podem ser aplicados a partir de uma taxa de aquecimento mais elevada, 13 K.min⁻¹, sendo eles: G4, G6 e G7. Os mecanismos G10, G12, G17, G18 e G19 não se adequaram neste estudo.

A partir do coeficiente de determinação observa-se que o modelo reacional por reação química é o mais ajustado para esta biomassa, variando entre o mecanismo de reação de ordem 1,5 (G2) (0,9766 até 0,9944) para todas as taxas de aquecimento estudadas e de terceira ordem (G4) (0,9933 até 0,9987) a partir de 13 K.min⁻¹. O modelo reacional de ordem 1,5 também foi identificado por Gao *et al.* (2013) como o mais ajustado de 280-350°C na pirólise da biomassa de folhas de tabaco.

Na Tabela 37 observa-se os resultados do estudo sobre a casca de coco, onde também se contempla a conversão de 20-60 % da biomassa. Identifica-se que, assim como o bagaço de malte, ocorreu um ajuste de mecanismo reacional a partir de uma taxa de aquecimento mais elevada, neste caso de 17 K.min⁻¹, onde o G9, G11 e G13 foram incluídos. Os mecanismos G3, G10, G12, G17, G18 e G19 não se adequaram para a casca de coco.

Entre as taxas de aquecimento de 10 e 15 K.min⁻¹, o mecanismo de reação de terceira ordem (G4) é o mais ajustado, possuindo o valor do coeficiente de determinação mais elevado. Para a taxa de aquecimento de 17 K.min⁻¹, o mecanismo mais ajustado é por controle difusional, unidimensional (G5) e, para a 20 K.min⁻¹, o mecanismo mantém por difusão, porém possui o mesmo valor para difusão tridimensional (G7) e Ginstling-Brounshtein (G8). Zhu *et al.* (2015) empregando resíduo de fio de rami identificaram R^2 elevado para os mecanismos

G5 (0,9979) e G8 (0,9975) para a taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e o G7 (0,9989) para $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Pode-se observar que outros mecanismos reacionais também se ajustam bem no estudo da pirólise das biomassas estudadas. Isto indica que devido a complexidade da biomassa, a reação da pirólise é bastante complicada e que não há um único mecanismo reacional, ou combinação de modelos, que possa representar o processo por completo.

Tabela 35 - Resultados usando o método de Coats-Redfern para o bagaço de cana-de-açúcar.

Modelo	10 K.min ⁻¹			13 K.min ⁻¹			15 K.min ⁻¹			17 K.min ⁻¹			20 K.min ⁻¹			
	Ea (J.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	R ²	Ea (J.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	R ²	Ea (J.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	R ²	Ea (J.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	R ²	Ea (J.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	R ²	
GPUC-Rio - Certificação Digital Nº 1621877/CA	28.506,21	6,71.10 ⁴	0,9704	28.511,50	8,72.10 ⁴	0,9707	27.986,13	9,95.10 ⁴	0,9672	27.534,78	1,11.10 ⁵	0,9700	27.997,20	1,33.10 ⁵	0,9732	
	35.117,41	7,17.10 ⁴	0,9509	35.124,35	9,32.10 ⁴	0,9512	34.487,59	1,07.10 ⁵	0,9469	33.966,20	1,21.10 ⁵	0,9502	34.532,61	1,43.10 ⁵	0,9544	
	44.836,14	8,41.10 ⁴	0,9974	44.841,17	1,09.10 ⁵	0,9974	44.119,54	1,26.10 ⁵	0,9967	43.431,95	1,43.10 ⁵	0,9975	44.054,69	1,68.10 ⁵	0,9974	
	50.948,02	8,39.10 ⁴	0,9936	50.954,31	1,09.10 ⁵	0,9937	50.136,77	1,27.10 ⁵	0,9925	49.379,62	1,45.10 ⁵	0,9937	50.093,12	1,70.10 ⁵	0,9945	
	58.378,89	9,02.10 ⁴	0,9860	58.386,89	1,17.10 ⁵	0,9861	57.448,22	1,38.10 ⁵	0,9842	56.609,62	1,59.10 ⁵	0,9859	57.437,05	1,84.10 ⁵	0,9876	
	53.404,50	1,01.10 ⁵	0,9913	53.411,35	1,32.10 ⁵	0,9914	52.553,90	1,53.10 ⁵	0,9899	51.769,74	1,73.10 ⁵	0,9913	52.520,82	2,03.10 ⁵	0,9924	
	9.632,41	2,76.10 ⁴	0,9445	9.635,43	3,59.10 ⁴	0,9449	9.381,72	4,04.10 ⁴	0,9370	9.166,60	4,48.10 ⁴	0,9422	9.385,56	5,39.10 ⁴	0,9491	
	3.341,15	1,00.10 ⁴	0,8402	3.343,40	1,30.10 ⁴	0,8415	3.180,25	1,43.10 ⁴	0,8128	3.043,87	1,56.10 ⁴	0,8226	3.181,67	1,91.10 ⁴	0,8472	
	15.923,68	4,33.10 ⁴	0,9608	15.927,45	5,63.10 ⁴	0,9611	15.583,19	6,38.10 ⁴	0,9561	15.289,33	7,11.10 ⁴	0,9598	15.589,44	8,50.10 ⁴	0,9644	
	17.797,38	4,86.10 ⁴	0,9965	17.800,26	6,32.10 ⁴	0,9966	17.448,43	7,17.10 ⁴	0,9956	17.115,18	8,00.10 ⁴	0,9967	17.414,30	9,55.10 ⁴	0,9963	
	G14	22.740,19	6,06.10 ⁴	0,9869	22.744,14	7,88.10 ⁴	0,9871	22.313,55	8,96.10 ⁴	0,9847	21.924,88	1,00.10 ⁵	0,9868	22.298,35	1,19.10 ⁵	0,9886
	G15	24.568,76	6,54.10 ⁴	0,9820	24.573,12	8,50.10 ⁴	0,9822	24.112,77	9,66.10 ⁴	0,9794	23.704,02	1,08.10 ⁵	0,9818	24.105,48	1,29.10 ⁵	0,9841
	G16	31.316,76	7,45.10 ⁴	0,9971	31.320,71	9,69.10 ⁴	0,9972	30.783,98	1,11.10 ⁵	0,9964	30.273,57	1,24.10 ⁵	0,9973	30.734,50	1,47.10 ⁵	0,9972
	G17	4.278,00	1,29.10 ⁴	0,9887	4.279,81	1,67.10 ⁴	0,9890	4.112,87	1,86.10 ⁴	0,9847	3.956,80	2,03.10 ⁴	0,9883	4.094,11	2,46.10 ⁴	0,9851

Tabela 36 - Resultados usando o método de Coats-Redfern para o bagaço de malte.

I lelo	10 K.min ⁻¹			13 K.min ⁻¹			15 K.min ⁻¹			17 K.min ⁻¹			20 K.min ⁻¹			
	Ea (J.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	R ²	Ea (J.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	R ²	Ea (J.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	R ²	Ea (J.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	R ²	Ea (J.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	R ²	
PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1621877/CA	1	36.245,62	7,66E+04	0,9819	27.331,79	8,73E+04	0,9644	22.480,46	8,69E+04	0,9963	23.732,44	1,03E+05	0,9896	31.471,30	1,46E+05	0,9849
	2	42.142,88	7,53E+04	0,9894	32.118,46	9,46E+04	0,9766	26.502,43	9,65E+04	0,9983	27.959,63	1,14E+05	0,9944	36.751,07	1,53E+05	0,9919
	3	13.027,39	3,51E+04	0,9650	8.703,45	3,18E+04	0,9661	6.161,30	2,64E+04	0,8478	6.759,75	3,28E+04	0,8867	10.588,12	5,86E+04	0,9536
	4	-	-	-	48.966,17	7,27E+04	0,9933	40.623,38	1,02E+05	0,9938	42.810,45	1,15E+05	0,9953	55.313,21	3,64E+04	0,9987
	5	61.556,08	3,99E+04	0,9680	47.667,25	1,15E+05	0,9500	40.208,76	1,29E+05	0,9888	42.192,89	1,50E+05	0,9800	54.222,13	1,59E+05	0,9716
	6	-	-	-	52.651,71	1,18E+05	0,9595	44.417,29	1,38E+05	0,9928	46.610,74	1,59E+05	0,9855	59.732,39	1,46E+05	0,9785
	7	-	-	-	58.343,42	1,34E+05	0,9683	49.210,29	1,57E+05	0,9960	51.645,48	1,81E+05	0,9902	66.016,89	1,63E+05	0,9846
	8	70.036,44	5,44E+04	0,9775	54.542,09	1,41E+05	0,9627	46.009,38	1,58E+05	0,9941	48.283,07	1,83E+05	0,9873	61.819,77	1,98E+05	0,9808
	9	13.367,78	3,74E+04	0,9646	8.873,31	3,35E+04	0,9121	6.631,02	2,93E+04	0,9857	7.165,58	3,58E+04	0,9666	10.939,50	6,26E+04	0,9656
	11	20.993,72	5,48E+04	0,9752	15.026,14	5,42E+04	0,9461	11.914,17	5,07E+04	0,9932	12.687,87	6,10E+04	0,9824	17.783,43	9,63E+04	0,9779
	13	26.023,01	6,59E+04	0,9542	19.041,04	6,77E+04	0,9203	15.495,17	6,52E+04	0,9787	16.395,80	7,78E+04	0,9644	22.314,91	1,18E+05	0,9566
	G14	30.874,15	7,61E+04	0,9707	22.974,15	8,07E+04	0,9464	18.812,57	7,86E+04	0,9905	19.879,11	9,37E+04	0,9804	26.660,86	1,39E+05	0,9737
	G15	32.606,33	8,03E+04	0,9749	24.379,12	8,59E+04	0,9531	19.995,93	8,40E+04	0,9929	21.122,09	1,00E+05	0,9840	28.212,29	1,47E+05	0,9780
	G16	43.789,54	8,44E+04	0,9641	33.354,14	1,03E+05	0,9421	27.851,97	1,05E+05	0,9863	29.294,34	1,24E+05	0,9761	38.268,52	1,68E+05	0,9675

Tabela 37 - Resultados usando o método de Coats-Redfern para a casca de coco

Modelo	10 K.min ⁻¹			13 K.min ⁻¹			15 K.min ⁻¹			17 K.min ⁻¹			20 K.min ⁻¹			
	Ea (J.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	R ²	Ea (J.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	R ²	Ea (J.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	R ²	Ea (J.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	R ²	Ea (J.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	R ²	
PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1621877/CA		13.890,73	3,93E+04	0,9516	12.557,71	4,67E+04	0,9099	13.378,21	5,73E+04	0,8589	19.149,51	8,71E+04	0,9868	15.570,23	8,63E+04	0,9953
		16.893,50	4,62E+04	0,9686	15.415,82	5,57E+04	0,9366	16.426,94	6,81E+04	0,8980	22.654,05	9,83E+04	0,9798	18.681,08	9,98E+04	0,9939
		27.453,92	6,43E+04	0,9863	25.473,82	8,02E+04	0,9691	27.173,47	9,75E+04	0,9543	34.926,07	1,18E+05	0,9582	29.592,59	1,32E+05	0,9817
		26.854,52	7,09E+04	0,9492	24.813,56	8,72E+04	0,9209	26.119,54	1,05E+05	0,8761	35.204,65	1,40E+05	0,9978	29.492,37	1,50E+05	0,9937
		29.986,18	7,87E+04	0,9597	27.790,65	9,73E+04	0,9344	29.284,97	1,17E+05	0,8949	38.890,33	1,52E+05	0,9961	32.753,55	1,65E+05	0,9959
		31.172,90	8,65E+04	0,9631	28.919,51	1,07E+05	0,9389	30.487,25	1,29E+05	0,9013	40.280,97	1,70E+05	0,9952	33.986,06	1,82E+05	0,9965
		31.172,90	8,65E+04	0,9631	28.919,51	1,07E+05	0,9389	30.487,25	1,29E+05	0,9013	40.280,97	1,70E+05	0,9952	33.986,06	1,82E+05	0,9965
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.017,96	2,54E+04	0,9652	3.200,67	1,93E+04	0,9719
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.728,48	4,78E+04	0,9805	7.323,86	4,31E+04	0,9908
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	13.045,54	6,35E+04	0,9969	10.161,74	5,96E+04	0,9835
		11.155,60	3,32E+04	0,9224	9.955,52	3,89E+04	0,8664	10.605,68	4,78E+04	0,8003	15.947,67	7,75E+04	0,9930	12.731,37	7,47E+04	0,9930
	G15	12.037,63	3,61E+04	0,9339	10.794,53	4,24E+04	0,8833	11.499,23	5,21E+04	0,8225	16.981,38	8,30E+04	0,9911	13.647,49	8,05E+04	0,9943
	G16	17.769,92	5,01E+04	0,9329	16.210,05	6,03E+04	0,8944	17.112,97	7,32E+04	0,8392	24.125,10	1,08E+05	0,9976	19.827,06	1,09E+05	0,9915

A termodinâmica estudada, identificando os respectivos parâmetros de interesse, foi implementada aplicando os valores de temperatura de máxima perda de massa para cada taxa de aquecimento de cada biomassa, ou seja, as mesmas aplicadas para o modelo de Kissinger. Os valores foram calculados utilizando o Excel, como representado anteriormente na Equação 50, Equação 51 e Equação 53, e apresentados no Anexo 9, na Tabela 59, Tabela 60 e Tabela 61.

Como pode ser observado na Tabela 59, os parâmetros termodinâmicos se mantêm estável, independente da taxa de aquecimento. Para o mecanismo por controle difusional, unidimensional (G5), apontado anteriormente como o mais ajustado para a biomassa, a energia livre de Gibbs de ativação média é de $138,63 \pm 1,16 \text{ kJ.mol}^{-1}$, a entalpia de ativação média é de $39,15 \pm 0,48 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e a entropia de ativação média é de $-161,82 \pm 1,62 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Para o bagaço de malte, Tabela 60, o mecanismo por reação química de ordem 1,5 (G2) sofreu uma alteração menos significativa do que o por terceira ordem (G4), a qual sofreu um aumento na taxa de aquecimento de 20 K.min^{-1} . A energia livre de Gibbs de ativação média é de $120,95 \pm 4,99 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $136,74 \pm 7,30 \text{ kJ.mol}^{-1}$, a entalpia de ativação média é de $28,36 \pm 5,08 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $42,18 \pm 5,20 \text{ kJ.mol}^{-1}$, a entropia de ativação média é de $-162,58 \pm 1,57 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ e $-165,35 \pm 3,12 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ para os modelos G2 e G4, respectivamente.

A casca de coco, nas taxas de aquecimento de 10 a 15 K.min^{-1} , no mecanismo G4, apresentou os seguintes valores para os parâmetros termodinâmicos: a energia livre de Gibbs de ativação média de $119,39 \pm 0,69 \text{ kJ.mol}^{-1}$, entalpia de ativação média de $21,79 \pm 0,84 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e a entropia de ativação média de $-165,10 \pm 1,14 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Para a taxa de aquecimento de 17 K.min^{-1} na qual o mecanismo mais ajustado foi por controle difusional, unidimensional (G5), a energia livre de Gibbs de ativação é de $124,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$, a entalpia de ativação $30,30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e a entropia de ativação $-160,37 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Por fim, para a 20 K.min^{-1} , nos mecanismos por difusão tridimensional (G7) e Ginstling-Brounshtein (G8), foram encontrados os mesmos valores para os parâmetros termodinâmicos, sendo a energia livre de Gibbs de ativação $123,38 \text{ kJ.mol}^{-1}$, a entalpia de ativação $29,03 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e a entropia de ativação $-158,28 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

6.2.3. Aplicação dos parâmetros da simulação do processo de pirólise

O reator foi modelado e implementado no MATLAB®, e o respectivo código está apresentado no Anexo 10. A modelagem apenas foi aplicada para a biomassa de bagaço de cana-de-açúcar, onde foram inseridos os dados experimentais de: densidade aparente, umidade, diâmetro da partícula, análise elementar, diâmetro do reator (empregando o diâmetro interno do cadinho da termogravimetria), taxa de aquecimento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, fator pré exponencial e energia de ativação determinados pelo método de Kissinger.

Na Figura 19 observa-se que a consideração de manter todo o sistema com a mesma temperatura, ou seja, as temperaturas dos gases, sólidos e da parede são iguais durante todo o processo, e que o aquecimento ocorre de forma constante de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

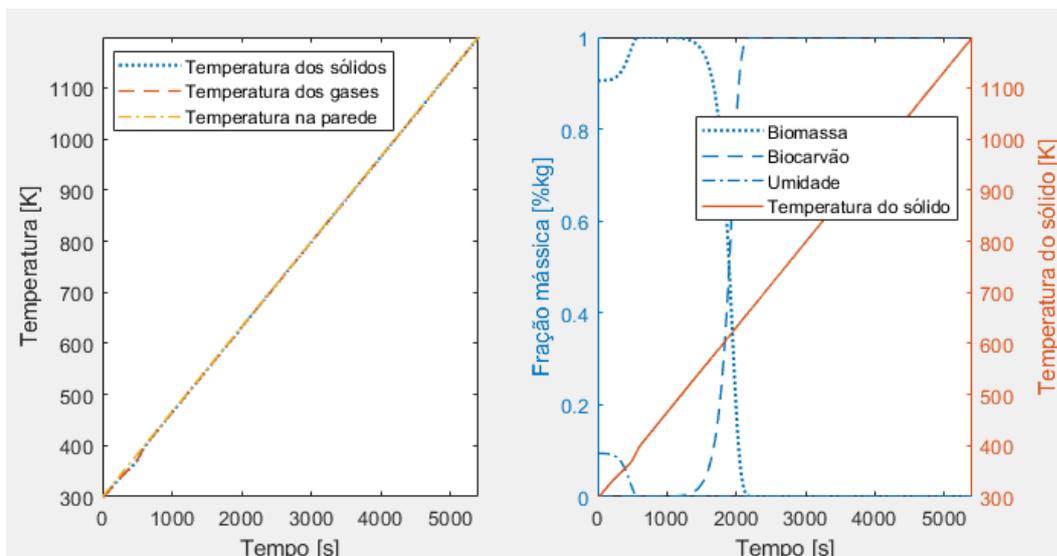


Figura 19 - Relação das temperaturas estudadas e a variação da fração mássica com o tempo e a temperatura

Observa-se na Figura 19 a evaporação completa da água presente na biomassa, sendo completa próximo de 588 s decorridos, em torno de $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Neste ponto a porcentagem de biomassa passa a ser de 100 % devido a retirada da umidade presente.

Em seguida é iniciada a pirólise, contemplando de 1154 a 2168 s do processo, entre 200 e $400 \text{ }^\circ\text{C}$, onde toda a fração mássica dos sólidos passa a ser apenas biocarvão.

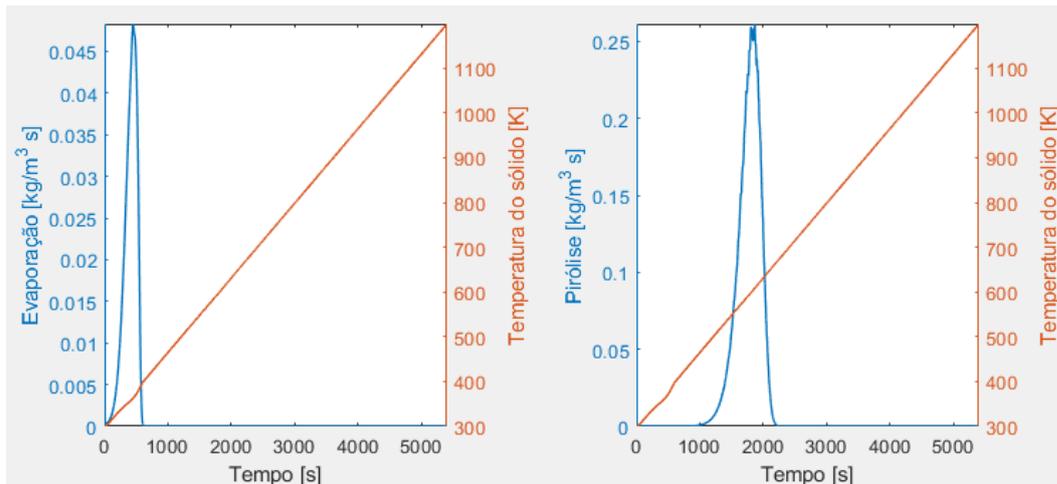


Figura 20 - Taxas de reação para a evaporação e para a pirólise

A Figura 20 permite observar com mais detalhes a evaporação, Equação 54, e a pirólise, Equação 55. A taxa de reação determinada para a evaporação é inferior ao da pirólise. O ponto de taxa mais elevada para a evaporação é em 447 s e 89 °C, para a pirólise é em 1866 s e 336 °C.

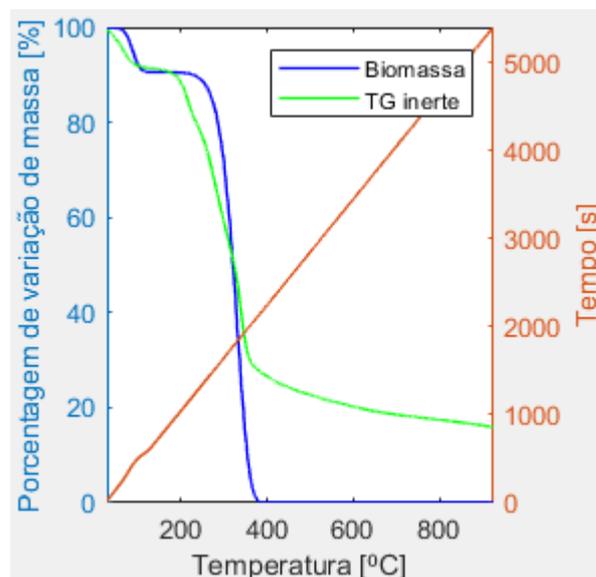


Figura 21 - Variação de massa do modelo de pirólise em função da temperatura e do tempo

Na Figura 21 está apresentada a variação da massa da biomassa em função da temperatura e o tempo de simulação. Diferente da Figura 19, na Figura 21 considera-se o total inicial da biomassa sendo a soma da massa do bagaço de cana-de-açúcar e a respectiva umidade presente. Neste gráfico é possível observar duas zonas de perda de massa, a primeira associada a perda da umidade, e a segundo a pirólise. Essa aparência se assemelha a termogravimetria

em atmosfera inerte, onde a segunda zona de perda de massa está relacionada a degradação térmica da celulose e da hemicelulose.

Quando comparado a termogravimetria em atmosfera inerte na taxa de aquecimento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, apresentada como TG inerte na Figura 21, do bagaço de cana-de-açúcar, Figura 10 e Tabela 22, identifica-se que a degradação da biomassa ocorre principalmente até aproximadamente essa temperatura. Indicando um resultado promissor para a modelagem desenvolvida e aplicada neste trabalho.

Na termogravimetria em atmosfera inerte do bagaço de cana-de-açúcar foi identificada a perda da umidade (8,15 %), e de 100 - 500 °C ocorreu a maior degradação térmica, um total de 69,17 % da biomassa. O restante da degradação identificada na termogravimetria (8,10 %), que não foi detectada pelo modelo, deve-se possivelmente pela degradação da lignina, que provavelmente é representada por uma equação diferente da empregada no modelo. Lembrando que para a simplificação deste modelo, considerou-se a pirólise sendo composta por uma única reação, representada pela Equação 55.

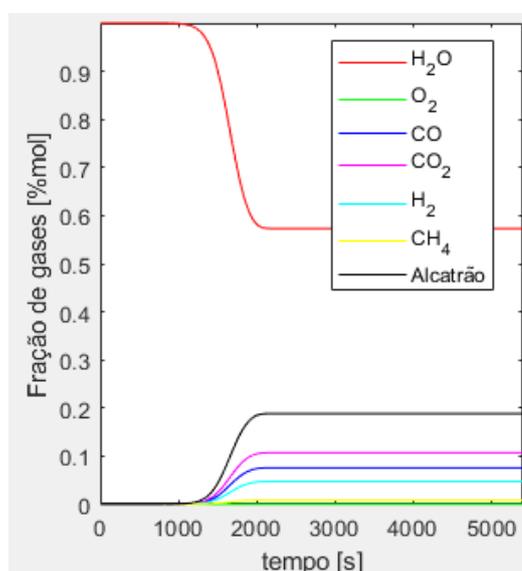


Figura 22 - Variação da fração molar da fase sólida e gasosa

Observando a fração dos gases, Figura 22, apenas há alteração nas frações quando a pirólise é iniciada, onde há a formação dos gases, como apresentado na Equação 55. A composição final é formada de 57,3 % de H₂O, 18,8 % de alcatrão, 10,7 % de CO₂, 7,6 % de CO, 4,7 % de H₂ e 0,9% de CH₄. Essa composição não foi comprovada experimentalmente neste trabalho.

O modelo adaptado é simplificado, tendo como consciência que a reação foi simplificada e que não têm dados experimentais da parte gasosa nem do alcatrão para que seja possível a validação completa do modelo. A comparação mais próxima de dados experimentais é o uso da termogravimetria em atmosfera inerte. Para desenvolver melhor o modelo e a obtenção de maior confiança nos resultados, é necessário o ajuste com outras biomassas, o uso de outras equações que melhor representem a reação e a inclusão dos outros produtos, por exemplo. Entretanto, como um modelo base para o futuro desenvolvimento e aprimoramento, o modelo apresenta características bastante interessantes.

6.3. Carbonização hidrotérmica

É possível observar na Figura 23 o aumento na conversão do bagaço de cana-de-açúcar a medida que é elevada a temperatura de operação. Sendo que, para as condições aplicadas, a conversão máxima é aproximadamente 57 %, em 200 °C. Observa-se também que a reação é bastante rápida, atingindo a estabilidade entre 30-90 min de tempo de operação.

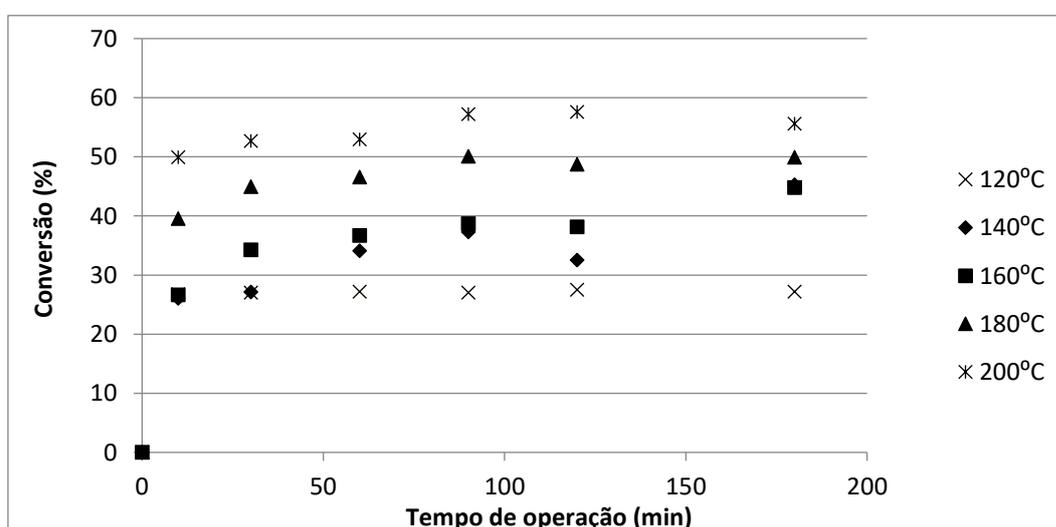


Figura 23 - Evolução da conversão do bagaço de cana-de-açúcar em função do tempo para diferentes temperaturas de operação

Identifica-se na Figura 24 que a conversão do bagaço de malte, assim como o bagaço de cana-de-açúcar, é bastante rápida, atingindo também a estabilidade entre 30-90 min de tempo de operação.

Observa-se que com o aumento da temperatura de operação, a conversão do produto sólido também é elevada, tendo o valor máximo próximo de 60 %. Entretanto, os biocarvões produzidos a 200 °C possuem valores bastante próximos aos de 180 °C.

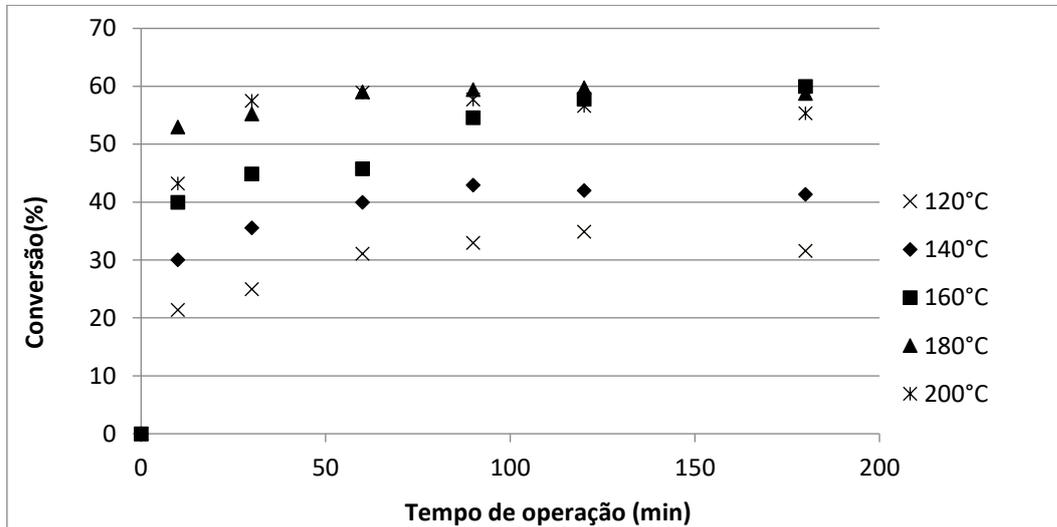


Figura 24 - Evolução da conversão do bagaço de malte em função do tempo para diferentes temperaturas de operação

Dentre as três biomassas usadas, a casca de coco obteve os menores valores de conversão, tendo o valor máximo de aproximadamente 50 %, Figura 25. As observações identificadas nas outras biomassas, como a velocidade da reação e o aumento da conversão do material sólido, com o aumento da temperatura também são identificadas nos ensaios envolvendo a casca de coco.

Ressalta-se que o aumento da conversão, com o aumento da temperatura de operação, implica que a reação de carbonização hidrotérmica é endotérmica.

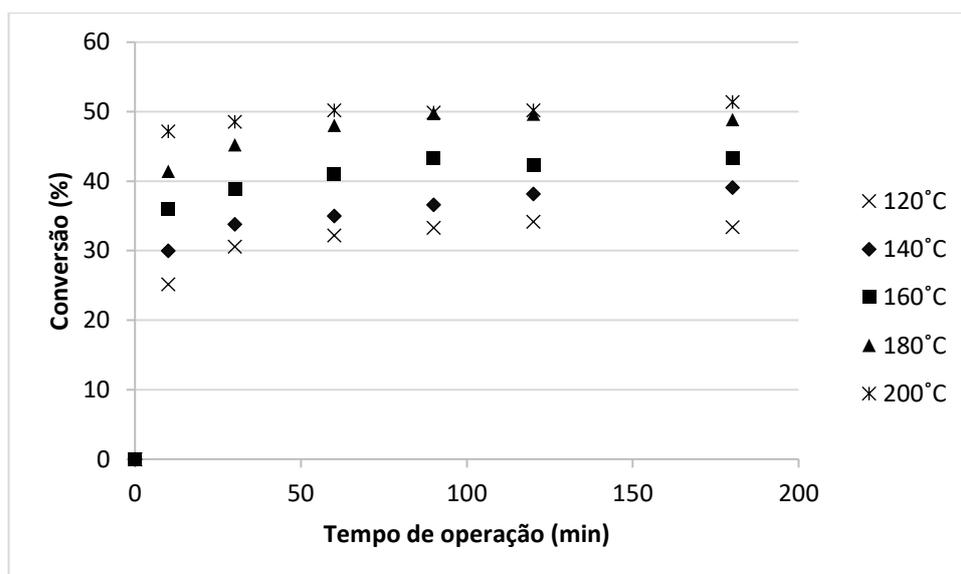


Figura 25 – Evolução da conversão da fibra de coco em função do tempo para diferentes temperaturas de operação

6.3.1. Modelo aplicado na literatura

Na cinética da liquefação hidrotérmica do bagaço de cana-de-açúcar, Figura 26, foram considerados apenas as temperaturas de operação de 140-200 °C. Esta consideração foi baseada na elevada velocidade da reação a 120 °C, identificada também na Figura 23, onde a estabilidade da conversão ocorreu no ponto de 30 min de tempo de operação, impossibilitando a obtenção de pontos em quantidades suficientes para a aplicação da modelagem.

Entretanto, nas cinéticas das liquefações hidrotérmicas do bagaço de malte, Figura 27, e casca de coco, Figura 28, as temperaturas de operação de 120-180 °C foram consideradas. Assim como no caso da temperatura de operação de 120 °C para o bagaço de cana-de-açúcar, na temperatura de operação de 200 °C, não foi possível a obtenção de pontos suficientes para a aplicação da modelagem, nas duas biomassas, devido a rápida estabilidade na conversão do material sólido, como apresentado na Figura 24 e na Figura 25.

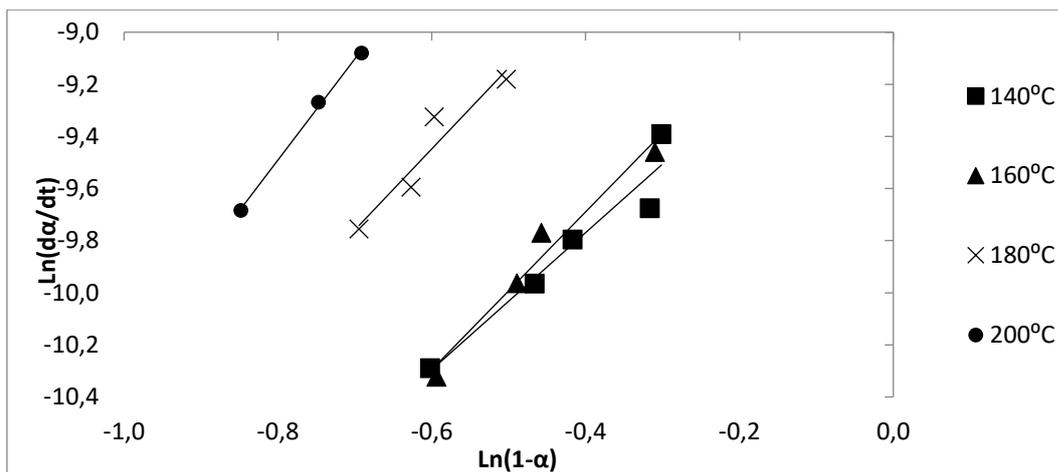


Figura 26 - Cinética de carbonização hidrotérmica do bagaço de cana-de-açúcar

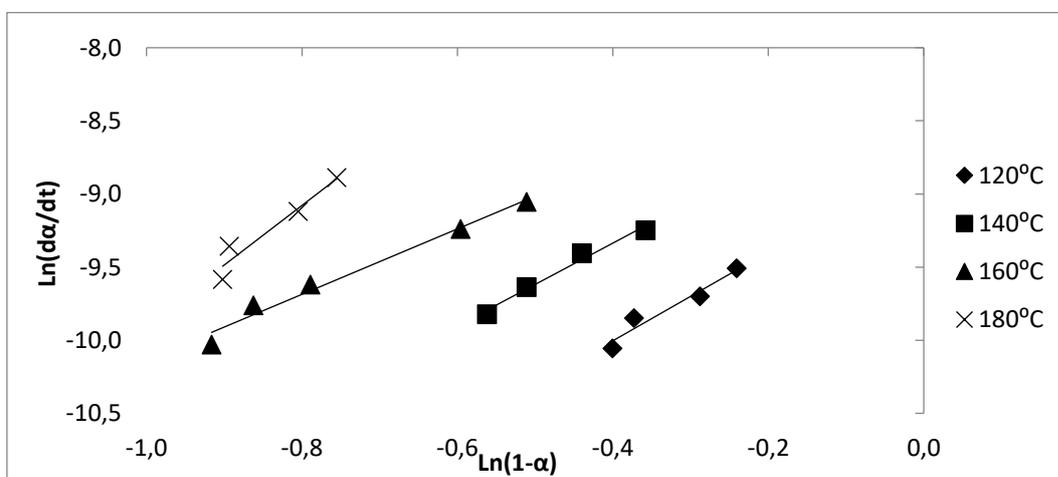


Figura 27 - Cinética de carbonização hidrotérmica do bagaço de malte

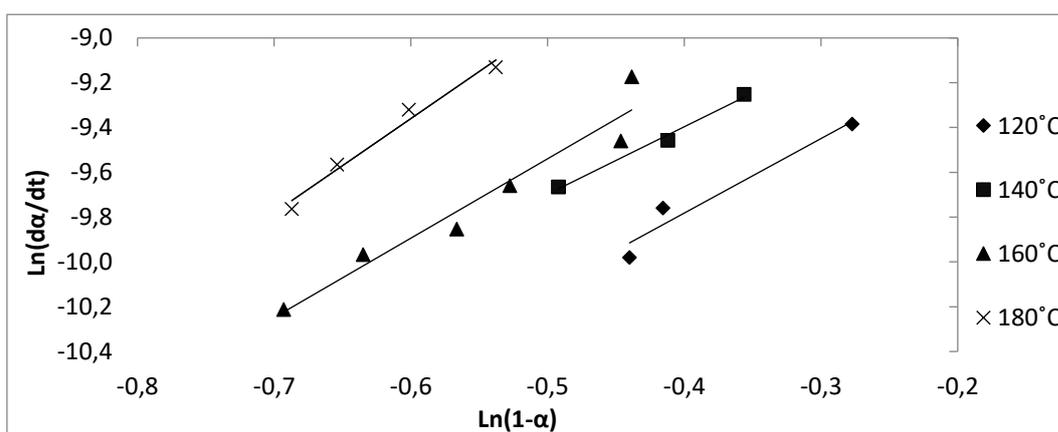


Figura 28 - Cinética de carbonização hidrotérmica da casca de coco

Para o bagaço de cana-de-açúcar, bagaço de malte e a casca de coco, Tabela 38, Tabela 39 e Tabela 40 respectivamente, os valores da ordem aparente da

reação é relativamente próximo de 3, o que está de acordo com a literatura, onde encontraram de 2,40 a 2,99 (Zhang *et al.*, 2014; Yan *et al.*, 2010; De Medeiros, 2019). A constante de velocidade é elevada à medida que a temperatura de operação também aumenta, o que está de acordo com a Equação 3. Para a validação destes resultados, o coeficiente de determinação (R^2) para cada modelagem está apresentado nas tabelas, possuindo como valor mínimo de 0,91, até o valor máximo de 1, o que permite considerar o modelo cinético aplicado adequado para os resultados obtidos nos ensaios de laboratório.

Tabela 38 - Parâmetros cinéticos de carbonização hidrotermal do bagaço de cana-de-açúcar

Temperatura (°C)	Ordem aparente da reação	Ln k (s ⁻¹)	Constante de velocidade k .10 ⁻⁴ (s ⁻¹)	R ²
140	2,63	-8,72	1,64	0,93
160	3,03	-8,48	2,08	0,97
180	3,11	-7,58	5,1	0,91
200	3,88	-6,39	16,87	1
Média	3,16	-7,79	6,42	-

Tabela 39 - Parâmetros cinéticos de carbonização hidrotermal do bagaço de malte

Temperatura (°C)	Ordem aparente da reação	Ln k (s ⁻¹)	Constante de velocidade k .10 ⁻⁴ (s ⁻¹)	R ²
120	3,04	-8,79	1,52	0,94
140	2,83	-8,21	2,73	0,98
160	2,24	-7,90	3,72	0,98
180	4,08	-5,82	29,74	0,93
Média	3,0	-7,68	9,43	-

Tabela 40 - Parâmetros cinéticos de carbonização hidrotermal da casca de coco

Temperatura (°C)	Ordem aparente da reação	Ln k (s ⁻¹)	Constante de velocidade k .10 ⁻⁴ (s ⁻¹)	R ²
120	3,33	-8,45	2,14	0,95
140	3,01	-8,19	2,77	0,99
160	3,54	-7,77	4,23	0,94
180	4,07	-6,93	9,83	0,98
Média	3,49	-7,83	4,74	-

Os valores para a constante cinética (constante de velocidade) são mais elevados para o bagaço de malte, seguido do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de coco. Entretanto, para avaliar a influência da temperatura sobre a constante cinética, a equação de Arrhenius foi aplicada para cada biomassa.

A partir das curvas geradas com a equação de Arrhenius, os valores de fator de frequência e energia de ativação da equação foram obtidos para cada biomassa, os quais estão apresentados na Tabela 41.

Tabela 41 - Resumo dos parâmetros cinéticos de cada biomassa estudada

Biomassa	Ordem aparente média	Fator de frequência ($10^4 \cdot s^{-1}$)	Energia de ativação ($kJ \cdot mol^{-1}$)	R ²
Bagaço de cana-de-açúcar	3,16	1,27	63,35	0,91
Bagaço de malte	3	9,66	67,20	0,82
Casca de coco	3,49	13,42	36,59	0,91

O fator de frequência é mais elevado para a casca de coco. Portanto, considerando seu valor empírico, supostamente constante para uma mesma faixa de temperatura, ocorrem choques mais frequentes entre as partículas para durante o processo empregando a casca de coco, do que com o bagaço de cana-de-açúcar e de malte. Estes choques supostamente mais frequentes implicariam em um valor maior na constante de velocidade, conseqüentemente na velocidade da reação estudada.

Anteriormente foi citado o menor valor da constante cinética para a casca de coco dentre todas as biomassas, considerando a Tabela 38, Tabela 39 e Tabela 40. Entretanto, o valor médio da constante cinética apresentado na Tabela 38, Tabela 39 e Tabela 40 foi determinado considerando as quatro temperaturas de operação apresentadas. Ao recalculá-lo este valor médio, sem considerar a última temperatura de operação para cada biomassa (200 °C para o bagaço de cana-de-açúcar e 180 °C para o bagaço de malte e para a casca de coco), a casca de coco passa a ter o maior valor médio da constante cinética. Esta avaliação teve como base a elevada discrepância no valor da constante cinética encontrada para estas temperaturas de operação.

Essa identificação empírica é refletida no valor determinado para a energia de ativação, Tabela 41, onde a casca de coco possui menor valor de energia de ativação, do que as demais biomassas. As energias de ativação determinadas para o bagaço de cana-de-açúcar e bagaço de malte estão coerentes com as encontradas na literatura (Zhang *et al.*, 2014; Yan *et al.*, 2010; De Medeiros, 2019). A Tabela 42 a seguir apresenta os resultados obtidos para os parâmetros termodinâmicos do estado de transição para a carbonização das biomassas.

Tabela 42 - Resultados da termodinâmica da carbonização hidrotermal

Biomassa	ΔG^{**} médio ($kJ \cdot mol^{-1}$)	ΔH^{**} médio ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$-\Delta S^{**}$ médio ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
Bagaço de cana-de-açúcar	138,54 ± 3,43	55,98 ± 0,33	186,27 ± 2,29
Bagaço de malte	131,69 ± 3,49	60,17 ± 0,33	169,01 ± 3,47
Casca de coco	132,33 ± 4,70	29,56 ± 0,34	242,84 ± 1,42

Observando os resultados na Tabela 42 pode-se identificar que a carbonização se trata de uma reação não espontânea e endotérmica. Os parâmetros calculados não são muito influenciados pela temperatura de processo, considerando as condições aplicadas neste trabalho, devido ao baixo desvio padrão calculado, sendo possível de observar cada um dos valores de acordo com a temperatura no Anexo 11.

Na Tabela 7 foram apresentados os valores determinados na literatura, variando de 112,49 a 131,65 kJ.mol⁻¹ para a energia livre de Gibbs de ativação, 7,15 a 66,38 kJ.mol⁻¹ para a entalpia de ativação e -278,62 a -103,07 kJ.mol⁻¹.K⁻¹ para a entropia de ativação. Considerando os valores encontrados na literatura, foram determinadas energias livre de Gibbs um pouco superiores, mas os valores de entalpia e entropia estão dentro da faixa encontrada na literatura.

Usando o modelo aplicado na literatura, a ordem média das reações é compatível com as encontradas. Entretanto, para que esta ordem média tenha esse valor, a forma que é feita a conta, não representa a curva real, sendo desenvolvida segundo a Equação 68:

$$\ln\left(\frac{-1}{\omega_0} \frac{\omega_i - \omega_0}{t_i - t_0}\right) = \ln k + n \ln\left(\frac{\omega_i}{\omega_0}\right) \quad \text{Equação 68}$$

Portanto, como matematicamente não é muito adequado, neste trabalho os dados obtidos experimentalmente foram empregados utilizando uma correção matemática, onde a equação é calculada empregando o ponto anterior (derivada para trás), ao invés de sempre empregar o ponto inicial, conforme mostrado na Equação 69.

$$\ln\left(\frac{-1}{\omega_0} \frac{\omega_i - \omega_{i-1}}{t_i - t_{i-1}}\right) = \ln k + n \ln\left(\frac{\omega_i}{\omega_{i-1}}\right) \quad \text{Equação 69}$$

Entretanto, ao efetuar esta correção a modelagem cinética não consegue ser ajustada por este modelo, resultando em uma ordem de reação bastante elevada. O fato de todas as referências sempre indicarem a ordem global média sendo próxima de três independente da biomassa utilizada, e a discretização da derivada no método clássico não representa a variação local, mas sim a inclinação da corda passando pelo ponto inicial e o ponto estudado, resultou na continuação dos estudos sobre a modelagem cinética do processo, incluindo o teste de outros modelos.

6.3.2. Modelo de primeira ordem

Após os cálculos empregando o modelo aplicado na literatura, verificou-se o modelo de primeira ordem, aplicando a Equação 49. Para isto, foram estudadas todas as temperaturas de operação e todas as biomassas.

Em seguida, empregou-se a equação de Arrhenius linearizada, e os valores de R^2 obtidos não foram satisfatórios (inferiores a 0,9), indicando a incompatibilidade deste processo como reação de primeira ordem.

6.3.3. Modelo ordem zero

Em seguida, testou-se o modelo de ordem zero, apresentado na Equação 47, empregando os dados coletados em todas as temperaturas de operação e todas as biomassas estudadas. Da mesma forma que foi feita para o modelo de primeira ordem, aplicou-se a equação de Arrhenius linearizada para a verificação do ajuste adequado do modelo ao processo. Este modelo estabelece que o fator de frequência e a energia de ativação são constantes ao longo do processo e independem da temperatura de operação. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 43.

Tabela 43 - Resumo do modelo de ordem zero

Biomassa	Fator de frequência (s ⁻¹)	Energia de ativação (kJ. mol ⁻¹)	R ²
Bagaço de cana-de-açúcar	0,011677	9,66	0,9998
Bagaço de malte	0,035711	12,80	0,9818
Casca de coco	0,011215	9,51	1,0

Os valores obtidos para a energia de ativação foram relativamente baixos, o que indica que a taxa de reação é pouco dependente da temperatura, portanto, o mecanismo reacional não é por reação química, como o modelo aplicado na literatura aplicado anteriormente afirmava.

Na Tabela 44, Tabela 45 e Tabela 46 estão apresentados os resultados da termodinâmica do complexo ativado empregando a cinética de ordem zero.

Tabela 44 - Modelo de ordem zero para bagaço de cana-de-açúcar

Temperatura (°C)	Ln k (s ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{**} (kJ.mol ⁻¹)	$-\Delta S^{**}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
140	-7,26	127,26	9,66	284,64
160	-7,13	133,11	9,66	285,00
180	-7,01	138,98	9,66	285,38
200	-6,91	144,87	9,66	285,76

Tabela 45 - Modelo de ordem zero para bagaço de malte

Temperatura (°C)	Ln k (s ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{**} (kJ.mol ⁻¹)	$-\Delta S^{**}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
120	-7,42	121,44	16,32	267,38
140	-7,01	126,39	16,32	266,43
160	-6,91	132,30	16,32	267,77
180	-6,73	137,90	16,32	268,29

Tabela 46 - Modelo de ordem zero para a casca de coco

Temperatura (°C)	Ln k (s ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{**} (kJ.mol ⁻¹)	$-\Delta S^{**}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
160	-7,01	120,50	16,32	264,99
180	-6,91	132,68	16,32	268,65
200	-7,01	138,58	16,32	269,81

Diferente dos valores encontrados para o modelo aplicado na literatura, a energia livre de Gibbs determinada para o modelo de ordem zero varia com a temperatura de operação, tendendo a aumentar, com o aumento da temperatura. Para a entalpia não foram identificadas variações com a temperatura, entretanto para a entropia foram observadas pequenas variações. Ainda comparando com o modelo aplicado anteriormente, a entalpia reduziu, antes variando de 29,56 a 60,17 kJ.mol⁻¹, e a entropia reduziu, variando antes de -242,84 a -169,01 kJ.mol⁻¹.K⁻¹.

6.4.

Caracterização dos produtos da carbonização hidrotérmica

6.4.1.

Produtos da carbonização hidrotermal

Os resultados da composição dos produtos da carbonização hidrotermal, divididos entre sólidos, gasosos e produtos solúveis em água (psa) estão apresentados na Figura 29, Figura 30 e Figura 31.

Pode-se observar na Figura 29 que para os biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar produzidos em 120 °C o tempo de operação não possui aparentemente grande influência nas frações que compõe os produtos gerados. Esta observação

tem em vista o fato de a divisão das frações dos produtos não serem alteradas significativamente, mesmo com o aumento do tempo de operação, em comparação com as outras temperaturas de operação.

Ainda na Figura 29, observa-se que os biocarvões produzidos de 140 a 200 °C, apresentam essa influência, tal que quanto maior o tempo de operação, menor é a porcentagem de sólidos na composição dos produtos. Observando o gráfico, é possível identificar as seguintes variações nas frações dos produtos entre os tempos de operação de 10 min e de 180 min: um decréscimo no percentual de sólidos de 10 % para 140 °C, 17 % para 160 °C, 10 % para 180 °C e 6 % para 200 °C.

Na Figura 30 observa-se que os biocarvões do bagaço de malte produzidos de 120 a 200°C, apresentam essa influência, tendo decréscimo no percentual de sólidos de 10 % para 120 °C, 11 % para 140 °C, 20 % para 160°C, 9 % para 180 °C e 12 % para 200 °C entre o tempo de operação de 10 min e de 180 min.

Os resultados das frações obtidas na carbonização hidrotermal dos biocarvões de casca de coco estão apresentados na Figura 31. Os biocarvões produzidos de 120 a 200 °C, apresentam essa mesma influência identificada nas outras amostras, tendo um decréscimo no percentual de sólidos de 9 % para 120 °C, 9 % para 140 °C, 14,5 % para 160 °C, 7 % para 180 °C e 4 % para 200 °C entre o tempo de operação de 10 min e de 180 min.

Para o bagaço de cana-de-açúcar e a casca de coco se identifica que quando é aplicada na temperatura de operação mais alta, o tempo de operação tem menos influência do que nas demais temperaturas. Nas três biomassas estudadas, a maior influência ocorre na temperatura de operação de 160 °C.

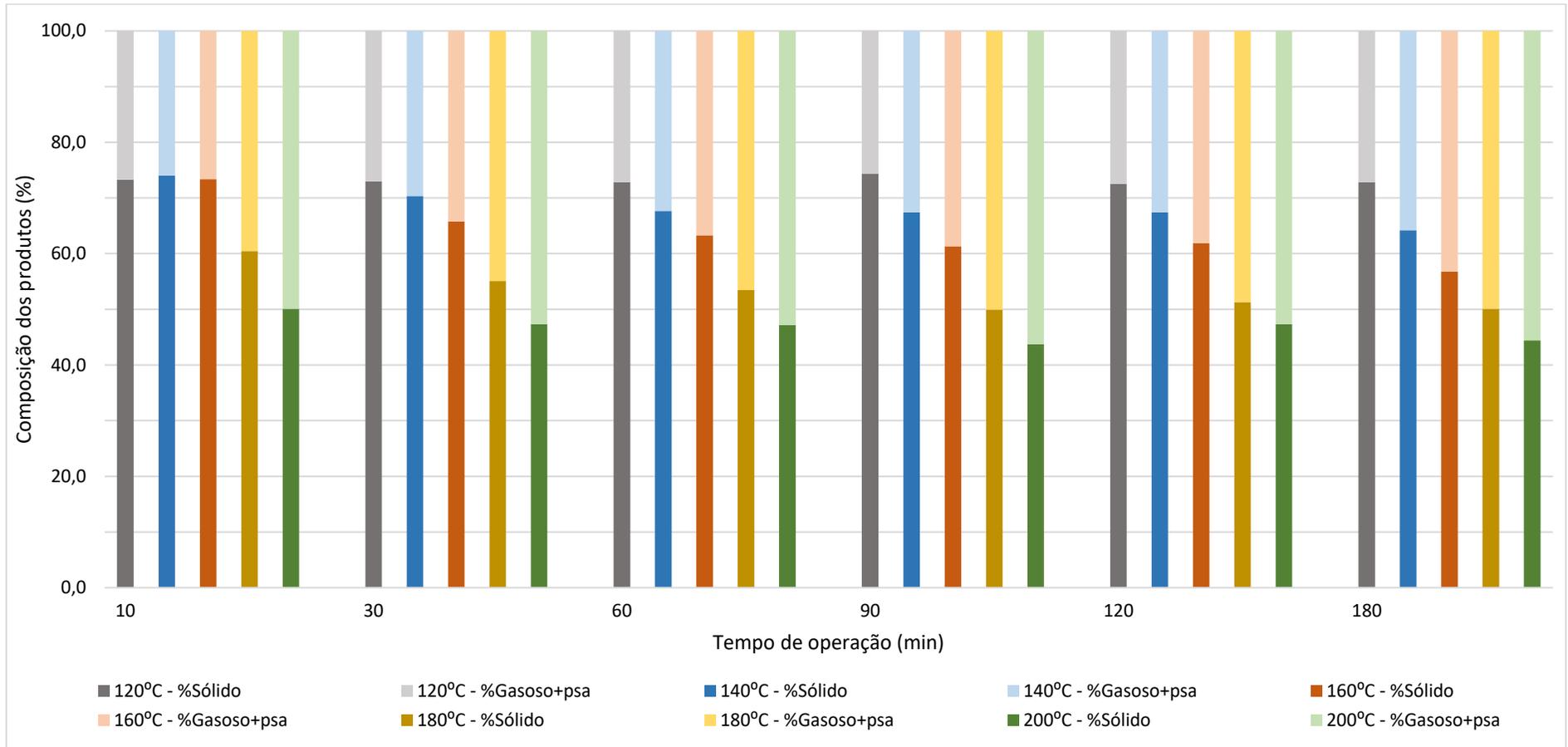


Figura 29 - Composição dos produtos formados na carbonização hidrotermal do bagaço de cana-de-açúcar

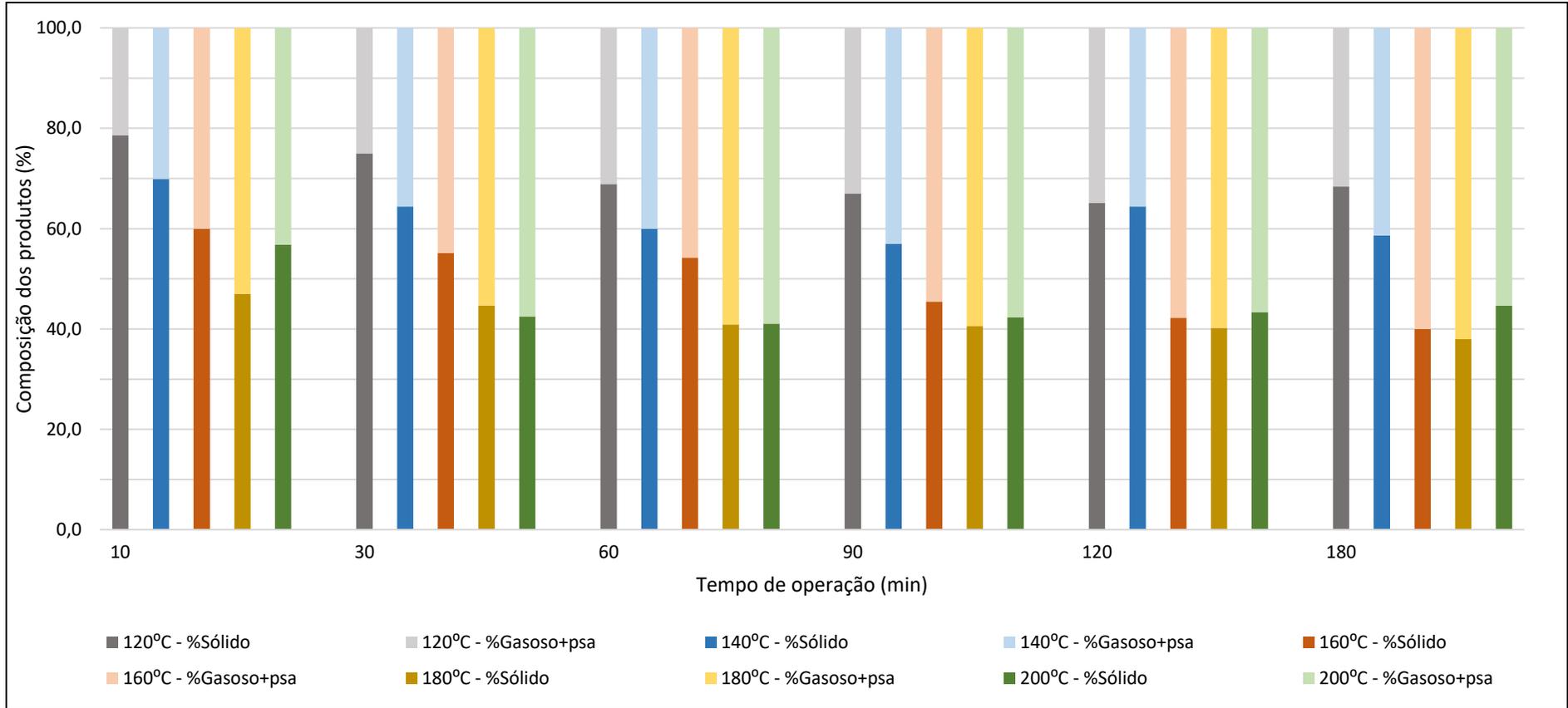


Figura 30 - Composição dos produtos formados na carbonização hidrotermal do bagaço de malte

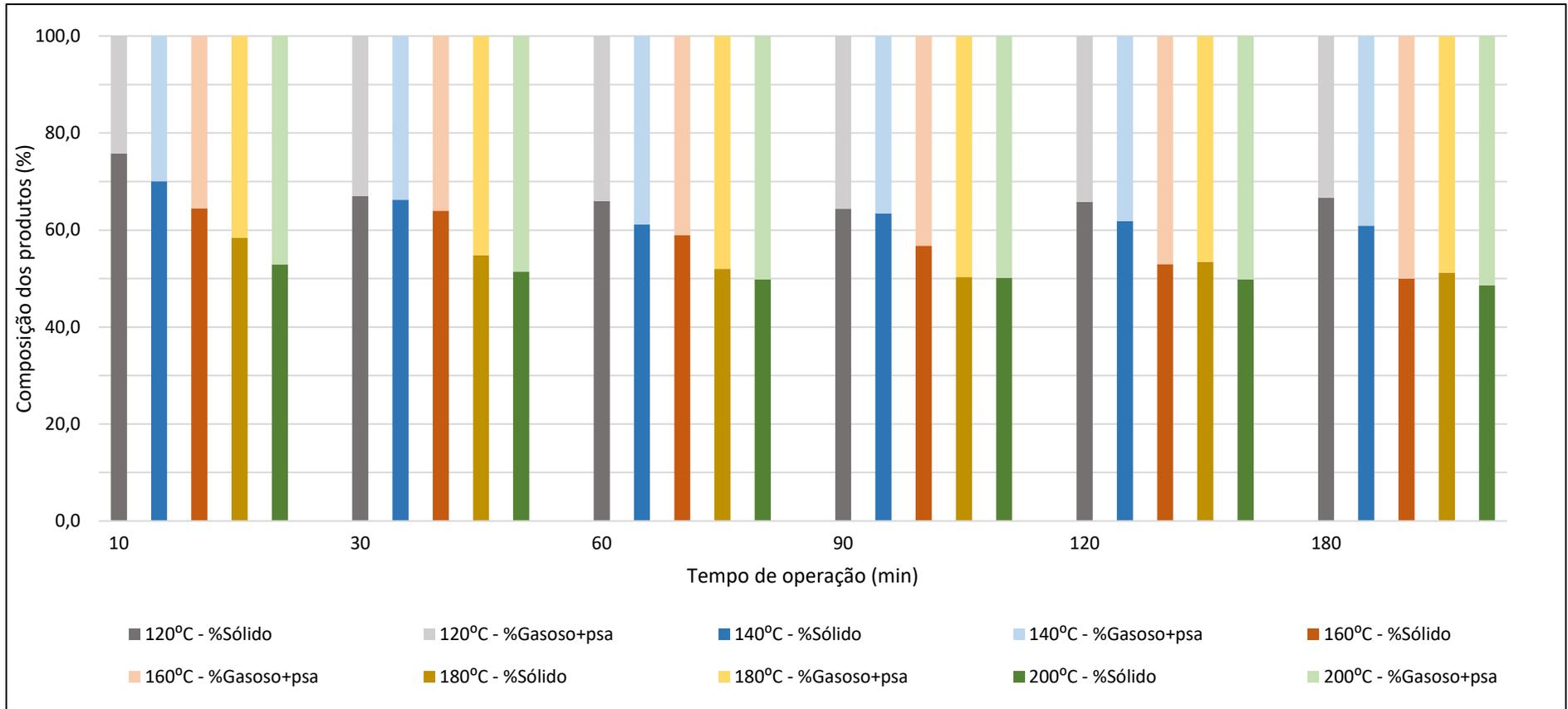


Figura 31 - Composição dos produtos formados na carbonização hidrotermal da casca de coco

6.4.2. Produto sólido da carbonização hidrotermal

A identificação da presença de óleo solúvel em solvente orgânico foi definida a partir da alteração da coloração do solvente orgânico. A acetona é transparente, portanto, qualquer alteração, de amarelado até completamente opaco foi considerada. Na Tabela 47 estão apresentados os resultados destes testes.

Tabela 47 - Presença de óleo solúvel em solvente orgânico nos produtos

Temperatura de operação (°C)	Tempo de operação (min)	Biomassas		
		Bagaço de cana-de-açúcar	Bagaço de malte	Casca de coco
120	10	-	-	-
	30	-	-	-
	60	-	-	-
	90	✓	-	-
	120	✓	-	-
	180	✓	-	-
140	10	-	-	-
	30	-	-	-
	60	-	-	-
	90	✓	-	-
	120	✓	-	-
	180	✓	-	✓
160	10	-	-	-
	30	✓	-	✓
	60	✓	-	✓
	90	✓	✓	✓
	120	✓	✓	✓
	180	✓	✓	✓
180	10	✓	-	✓
	30	✓	✓	✓
	60	✓	✓	✓
	90	✓	✓	✓
	120	✓	✓	✓
	180	✓	✓	✓
200	10	✓	✓	✓
	30	✓	✓	✓
	60	✓	✓	✓
	90	✓	✓	✓
	120	✓	✓	✓
	180	✓	✓	✓

Legenda: "-" não foi identificado; "✓" foi identificado.

A medida que se elevou o tempo e a temperatura de operação, a coloração do líquido resultante do teste obteve um tom mais escuro, próximo do marrom avermelhado. Para melhor representação do teste realizado, um exemplo está apresentado na Figura 32, a primeira amostra, da esquerda para a direita, não foi considerada a presença de óleo solúvel em solvente orgânico, mas as demais

apresentam, sendo que a coloração escurece a medida que aumenta o tempo de operação.

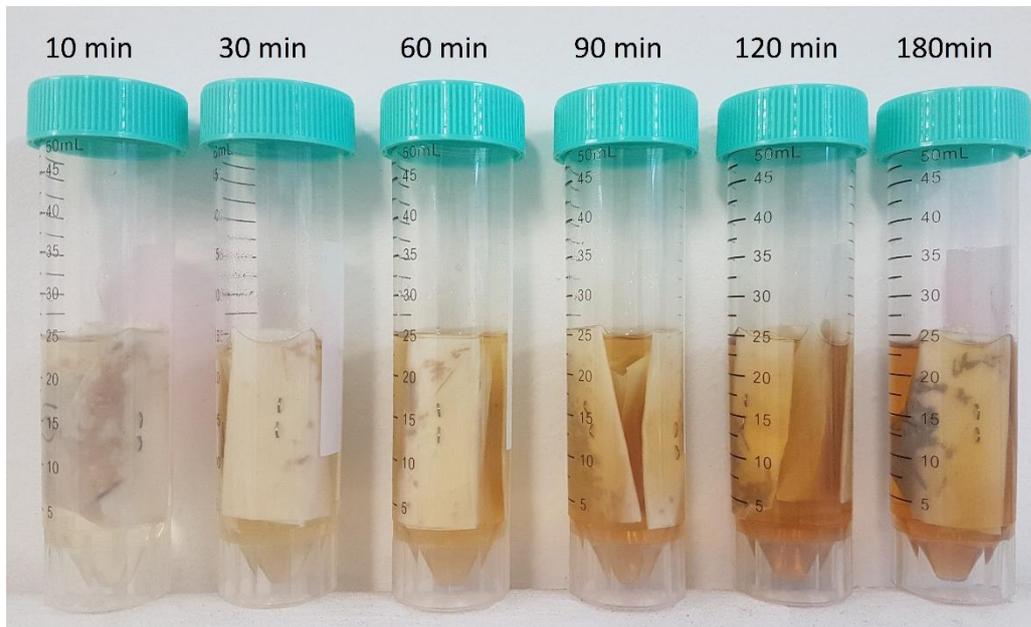
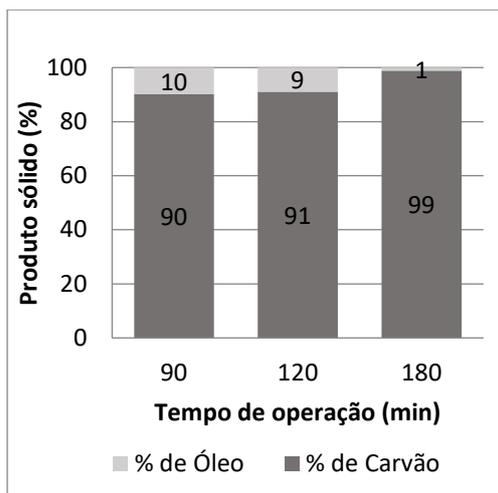


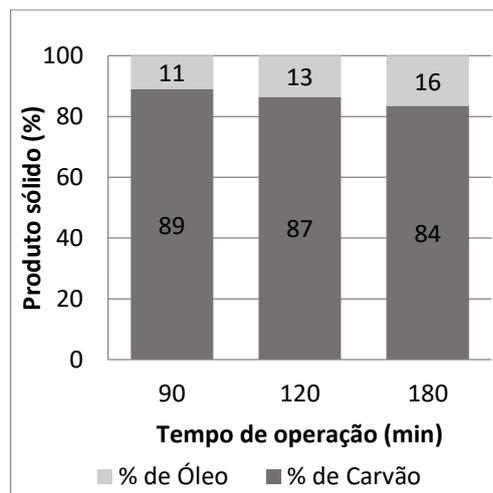
Figura 32 - Teste para identificar óleo solúvel em solvente orgânico nas amostras de biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar produzidos a 160 °C

Como observado na Tabela 47, os biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar começaram a apresentar a presença de óleo nas amostras em temperaturas de operação inferiores às demais biomassas (120 °C), seguido da casca de coco (140 °C), e sendo os produzidos a partir de bagaço de malte os que necessitam de temperaturas superiores para o início do aparecimento do óleo (160 °C).

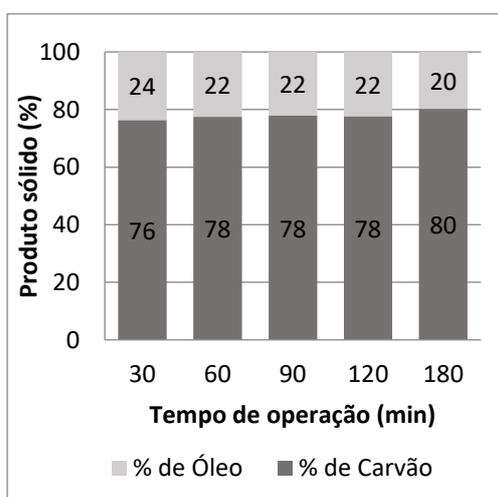
Após essa identificação de óleo nessas amostras, os biocarvões que apresentaram presença sofreram o processo de extração, empregando o mesmo solvente orgânico. Esse processo permitiu a determinação das porcentagens de biocarvão e de óleo solúvel em solvente orgânico nos produtos sólidos. Na Figura 33, Figura 34 e Figura 35 estão apresentados os resultados para o bagaço de cana-de-açúcar, bagaço de malte e de casca de coco, respectivamente.



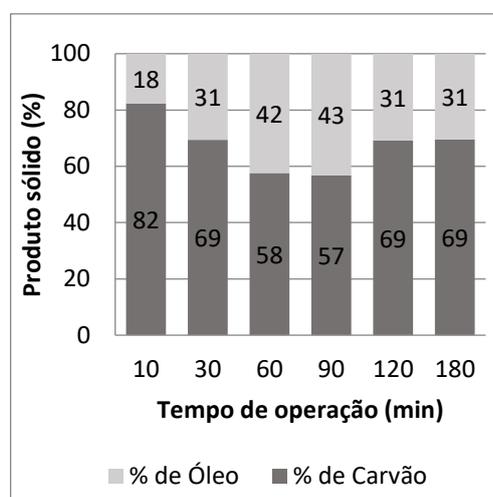
(a) 120 °C



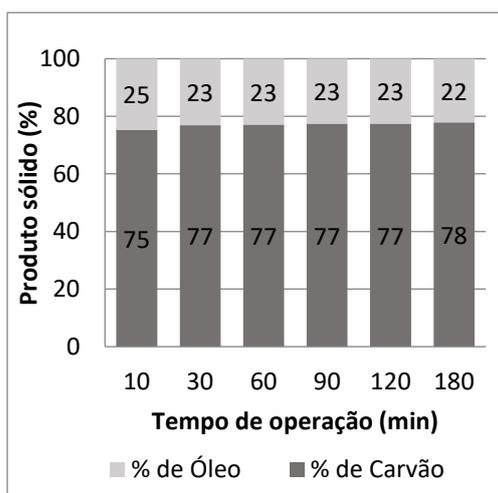
(b) 140 °C



(c) 160 °C

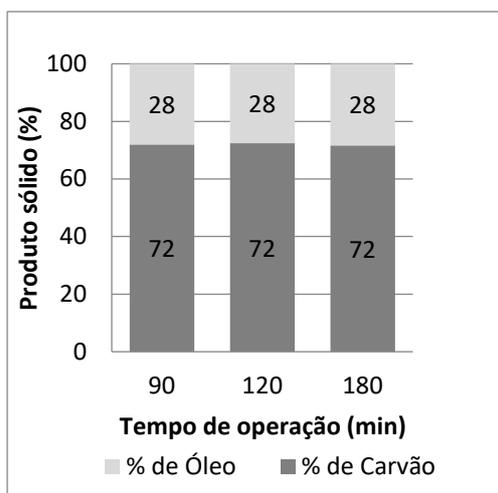


(d) 180 °C

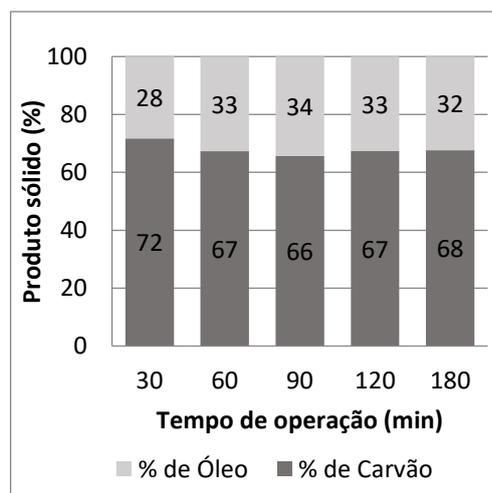


(e) 200 °C

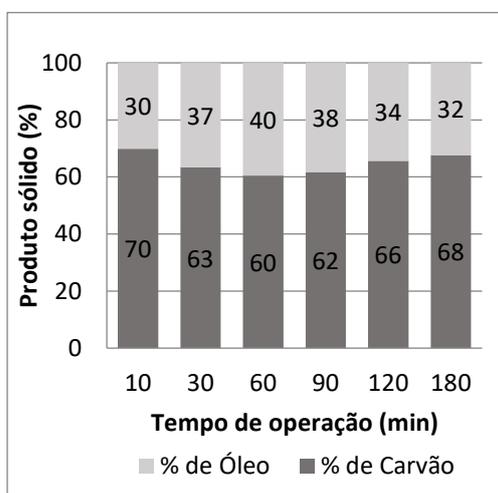
Figura 33 - Fração dos biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar produzidos



(a) 160 °C

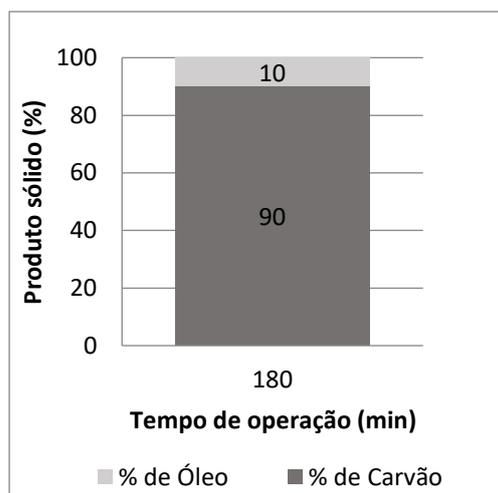


(b) 180 °C

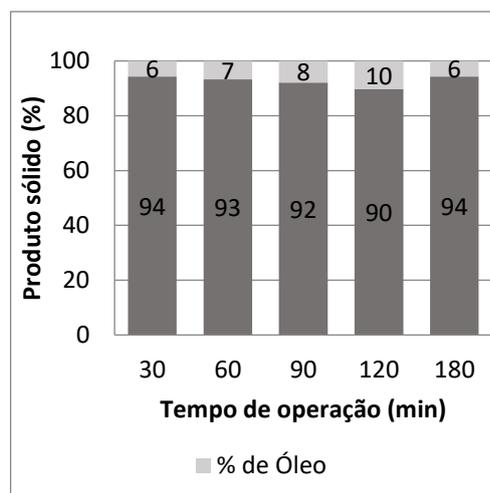


(c) 200 °C

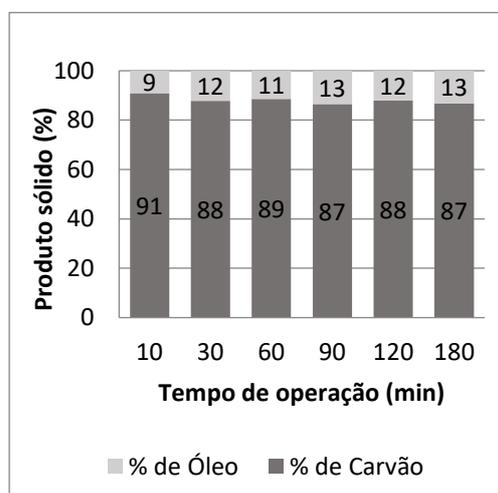
Figura 34 - Fração dos biocarvões de bagaço de malte produzidos



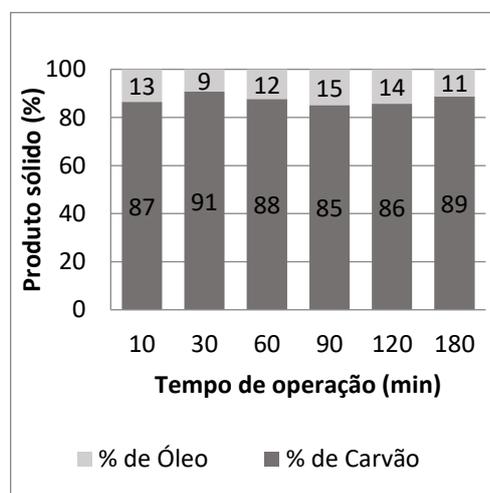
(a) 140 °C



(b) 160 °C



(c) 180 °C



(d) 200 °C

Figura 35 - Fração dos biocarvões de casca de coco produzidos

Observando a Figura 33, identifica-se que os biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar apresentam um aumento da porcentagem de óleo, com o aumento da temperatura de operação, de 120 a 160 °C. Assim como o aumento com o tempo de operação, passando a aparecer o bio-óleo em tempos menores de operação em temperaturas mais elevadas.

Observando a temperatura de 180 °C, identifica-se que com os tempos de 60 e 90 min de operação há uma maior produção de bio-óleo. Com a temperatura de 200 °C, não há grande variação de produção de bio-óleo com a variação do tempo de operação.

Na Figura 34 observa-se que os biocarvões de bagaço de malte apresentam um aumento do bio-óleo com o aumento do tempo e temperatura de operação, e

assim como para os biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar, com o aumento da temperatura de operação, o bio-óleo é identificado em mais tempos de operação. Na temperatura de 200 °C, identifica-se também uma maior produção de bio-óleo no tempo de 60 min de operação.

Para os biocarvões de casca de coco, identificados na Figura 35, o tempo e a temperatura de operação não têm tanta influência sobre a produção de bio-óleo, quando comparado com os produzidos a partir das outras biomassas, tendo um pequeno aumento com o aumento dessas condições de operação. Portanto, para a produção de bio-óleo, considerando a quantidade, e não a composição do mesmo, não é necessário atingir grandes temperaturas e tempos de operação para a obtenção do mesmo.

Dentre os três tipos de biocarvões, os produzidos a partir de bagaço de malte possuem a maior quantidade de bio-óleo, seguido dos produzidos de bagaço de cana-de-açúcar e os de casca de coco.

6.4.3. Análise Imediata

Os resultados da análise imediata dos biocarvões produzidos a 200 °C e 180 min como temperatura e tempo de operação, respectivamente, estão apresentados na Tabela 48. Os resultados para os demais biocarvões produzidos estão disponíveis no Anexo 12.

Tabela 48 - Resultados da análise imediata para os biocarvões

Biomassa do Biocarvão	Material volátil (%)	Carbono Fixo (%)	Cinzas (%)
Bagaço de cana-de-açúcar	81,8	17,2	1,1
Bagaço de malte	68,1	29,8	2,1
Casca de coco	70,4	28,5	1,1

Os valores de porcentagem de cinzas encontrados para os biocarvões foram inferiores aos das biomassas, este fato pode estar relacionado com a perda de cinzas durante o processo hidrotermal, como mencionado anteriormente (Fang *et al.*, 2018; Fang *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2016; Smith *et al.*, 2016).

Após o processo térmico observa-se o aumento da porcentagem de carbono fixo e a redução do material volátil, o que indica que o processo de carbonização hidrotermal foi responsável pela retirada de parte do material volátil, o que

consequentemente eleva a porcentagem de carbono fixo, o que também foi identificado por De Medeiros (2019). Esse fato observado favorece o poder calorífico superior das amostras. Dentre os biocarvões estudados, o produzido a partir de bagaço de malte foi o que sofreu mais alteração da composição dentre as estudadas, considerando os três componentes identificados.

Observando a distribuição das porcentagens de material volátil e de carbono fixo, a tendência é de que o biocarvão de bagaço de malte possua o poder calorífico superior mais elevado, seguido do biocarvão da casca de coco e do biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar. O baixo teor de cinzas nas amostras pode influenciar no aumento do poder calorífico superior também.

Considerando os resultados para os demais biocarvões produzidos, disponíveis no Anexo 12, é possível observar alguns pontos. Com uma porcentagem de aproximadamente 1,1 % de cinzas em todas as amostras, os biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar, produzidos na carbonização hidrotérmica apresentaram variações nas porcentagens determinadas durante o ensaio de análise imediata.

Na primeira temperatura empregada, identifica-se que a temperatura não possui grande influência nas porcentagens de carbono fixo e material volátil, independentemente do tempo de reação. Entretanto, nas temperaturas a partir de 140 °C, observa-se que, com o aumento da temperatura e do tempo de reação, a porcentagem de carbono fixo aumenta, reduzindo consequentemente a porcentagem de material volátil na mesma proporção.

Para os biocarvões produzidos a partir de malte, observa-se que a influência da temperatura nas porcentagens de carbono fixo e material volátil é identificada a partir de 180 °C. Para as temperaturas inferiores, o gradiente das porcentagens é bastante pequeno. Ressaltando que a concentração de cinzas em todas as amostras foi em torno de 2,2 %.

Analisando os resultados da análise imediata dos biocarvões produzidos durante a carbonização hidrotermal, a partir de casca de coco, pode-se observar que na temperatura de operação de 120 °C, em todos os tempos de retenção, o valor do carbono fixo e do material volátil possui uma diferença pequena.

Entretanto, a medida que a temperatura de operação aumenta, ocorre um aumento no valor da porcentagem de carbono fixo, sendo que este aumento é proporcional à diminuição da porcentagem do material volátil.

Observa-se também que este aumento da porcentagem também ocorre a medida que o material é mantido por mais tempo dentro do reator.

Esta diminuição da porcentagem de material volátil indica que estes componentes foram extraídos do produto sólido, passando a fazer parte dos produtos líquidos e/ou gasosos da carbonização hidrotérmica. Esta suposição está de acordo com a identificação de maior concentração de produtos solúveis em água e gasosos, identificados durante os ensaios de carbonização hidrotérmica.

A porcentagem de cinzas foi basicamente constante em todos os ensaios, possuindo um valor médio aproximado de 1,1 % do total da biomassa seca, indicando uma homogeneidade das amostras utilizadas.

6.4.4. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras dos carvões produzidos a 200 °C e 180 min de temperatura e tempo de operação, respectivamente, estão apresentados a seguir.

O ensaio de MEV do biocarvão produzido a partir desta biomassa, Figura 36 e Figura 37, permitiu a identificação também de poros sobre a superfície, assim como identificado na biomassa. As estruturas pouco definidas em forma de “lasca” foram identificadas, entretanto a amostra como um todo apresentou aparência degradada, com um aumento da quantidade de partículas menores e mais quebradiças.

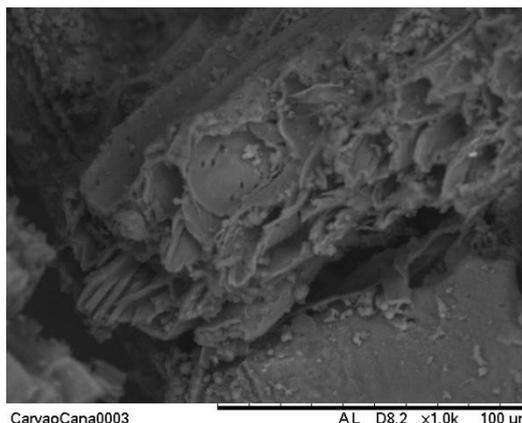


Figura 36 - MEV do biocarvão de cana-de-açúcar produzido com temperatura e tempo de operação de 200 °C e 180 min, respectivamente, com ampliação de 1000 vezes

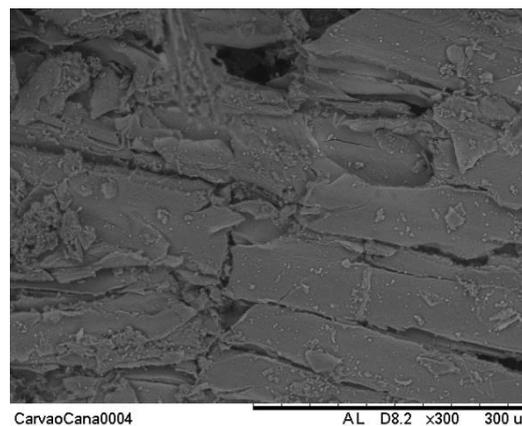


Figura 37 - MEV do biocarvão de cana-de-açúcar produzido com temperatura e tempo de operação de 200 °C e 180 min, respectivamente, com ampliação de 300 vezes

Para o biocarvão de bagaço de malte, Figura 38 e Figura 39, observou-se a formação de aglomerados com aparência esferoidal na superfície da estrutura. A superfície apresentou aparência rugosa, pouco definida, mais degradada e quebradiça, em comparação a biomassa.

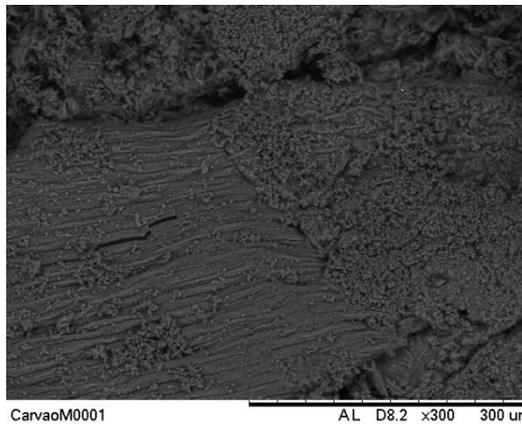


Figura 38 - MEV do biocarvão do bagaço de malte produzido com temperatura e tempo de operação de 200 °C e 180 min, respectivamente, com ampliação de 300 vezes

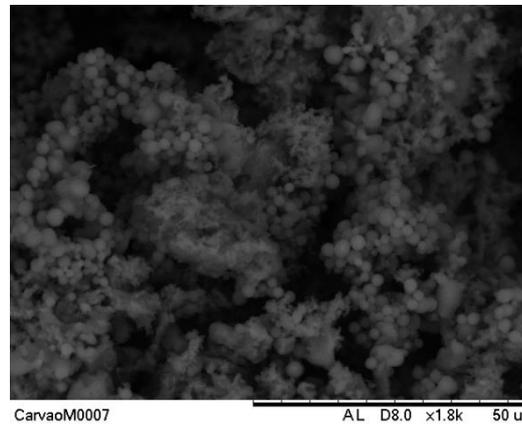


Figura 39 - MEV do biocarvão do bagaço de malte produzido com temperatura e tempo de operação de 200 °C e 180 min, respectivamente, com ampliação de 1800 vezes

O biocarvão de casca de coco, Figura 40 e Figura 41, também apresenta poros na superfície da estrutura, sendo esta ainda rugosa e sem geometria definida, e uma aparente redução do tamanho das estruturas pouco definidas identificadas na biomassa.



Figura 40 - MEV do biocarvão da casca de coco produzido com temperatura e tempo de operação de 200 °C e 180 min, respectivamente, com ampliação de 1200 vezes

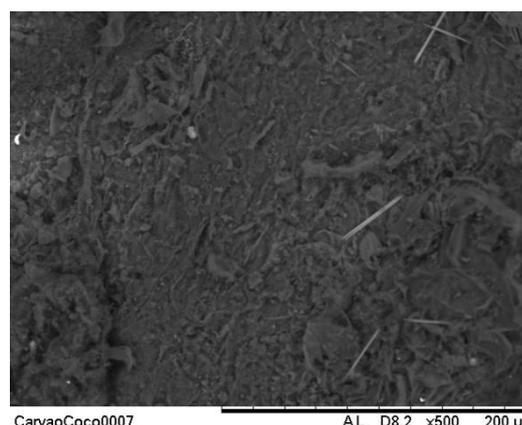


Figura 41 - MEV do biocarvão da casca de coco produzido com temperatura e tempo de operação de 200 °C e 180 min, respectivamente, com ampliação de 500 vezes

6.4.5. Espectroscopia no Infravermelho

Os resultados da espectroscopia no infravermelho dos biocarvões produzidos a 180°C, com tempo de operação de três horas, estão apresentados a seguir na Figura 42.

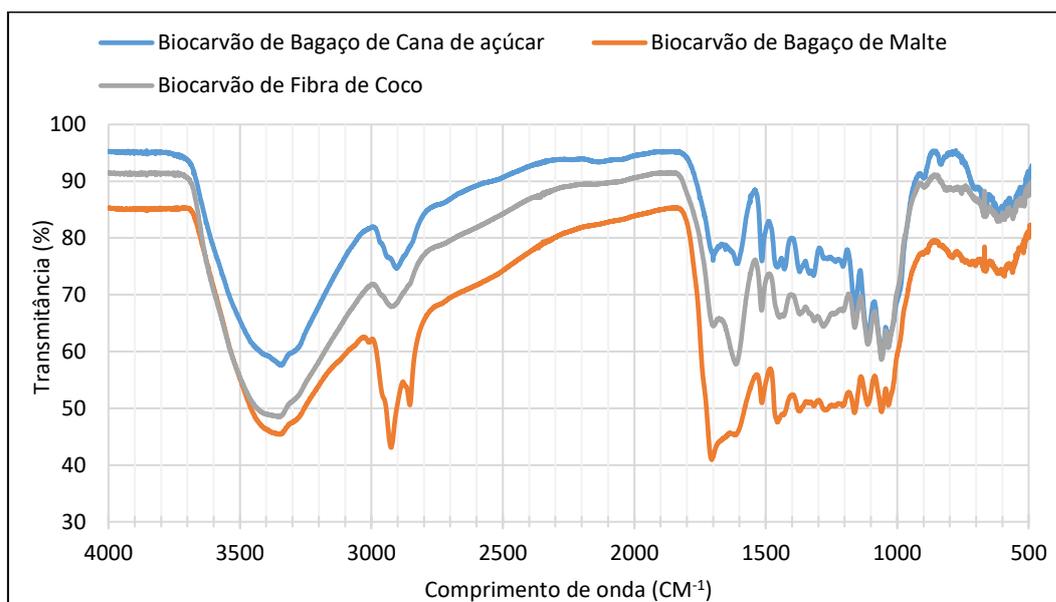


Figura 42 - Espectroscopia no infravermelho dos biocarvões produzidos a 200°C e 180 min como temperatura e tempo de operação respectivamente

As três amostras de biocarvões apresentam o pico presente na banda de 3600 a 3000 cm^{-1} , também identificado nas amostras a qual é associada ao grupo hidroxila (Silverstein, 2007; Zugermaier, 2008). Este pico também estava presente nas amostras das biomassas.

O pico presente na região de 3000 a 2850 cm^{-1} , típico de ligações C-H, se manteve, permanecendo, assim como nas biomassas, mais acentuado na amostra de biocarvão de bagaço de malte, em comparação às outras amostras de biocarvão (Moura, 2014; Kargarzadeh *et al.*, 2012; Fahma *et al.*, 2011; Silverstein, 2007).

O pico na região de 1750 a 1700 cm^{-1} , está associado a ligações C=O, permanece de forma bastante semelhante ao observado nas biomassas, o que demonstra que a biomassa possivelmente não foi completamente degradada (Ferreira *et al.*, 2015; Moura, 2014; Kargarzadeh *et al.*, 2012).

Próximo a 1500 cm^{-1} , associado a presença da lignina e a hemicelulose, com picos mais semelhantes entre as amostras de biocarvões, do que das biomassas, as

ligações C=C do grupo aromático permanecem presentes após o tratamento térmico (Ferreira *et al.*, 2015; Moura, 2014; Rosa *et al.*, 2010; Fengel & Wegener, 2003).

O pico mais intenso presente em 1000 cm^{-1} , identificado nas biomassas, não está presente nas amostras dos três biocarvões, possivelmente devido ao tratamento térmico.

O pico identificado na região de $819\text{ a }768\text{ cm}^{-1}$ na amostra de casca de coco, associado a ligações C-H de celulose e hemicelulose, não está aparente na amostra de biocarvão de casca de coco (Moura, 2014; Rosa *et al.*, 2010).

6.4.6.

Determinação do pH e condutividade

Na Tabela 49 estão apresentados os valores de pH e condutividade dos biocarvões produzidos a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 180 min como temperatura e tempo de operação, respectivamente.

Diferente das biomassas, os valores de condutividade não tendem a aumentar com o tempo decorrido de ensaio, para as condições aplicadas, é possível identificar que as amostras apresentaram valores bastante próximos de condutividade nos tempos de medição, além de serem inferiores aos identificados nas biomassas, vide Tabela 23. Isso indica que o processo térmico aplicado nas amostras afetou essa característica, reduzindo seu valor. Desta forma pode-se considerar que as biomassas possuem mais íons disponíveis para alterar o solo, por exemplo, do que os biocarvões produzidos, considerando as condições aplicadas neste ensaio. A extração do óleo presente no produto sólido da carbonização hidrotérmica também afetou negativamente na condutividade do material, tendo seu valor reduzido ainda mais, de forma variada para cada tipo de biocarvão.

Considerando o pH das amostras, a remoção do óleo presente impactou no aumento do valor, para todas as amostras e os biocarvões com e sem óleo apresentaram essa característica bastante estável ao longo do ensaio.

Comparando com as amostras de biomassas, Tabela 23, observa-se que para o bagaço de malte e o respectivo biocarvão com óleo não ocorreram alterações no valor de pH, se mantendo em 4,5. Para a casca de coco, no tempo de 72 h, ocorreu um aumento de 4 para 4,5 no biocarvão com óleo. Para o bagaço de cana-de-

açúcar ocorreu um pequeno aumento do pH ao longo do ensaio, em comparação ao biocarvão com óleo.

Embora os valores de pH dos biocarvões não sejam elevados, sua aparente estabilidade pode ser de interesse para a aplicação no solo, após estudos mais aprofundados.

Tabela 49 - Valores de pH e condutividade dos biocarvões

Medição		Biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar		Biocarvão de bagaço de malte		Biocarvão de casca de coco	
		Com óleo	Sem óleo	Com óleo	Sem óleo	Com óleo	Sem óleo
10 min	pH	4	5,5	4,5	5	4,5	5
	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	35	17	63	44	113	69
24 h	pH	3,5	5	4,5	5	4,5	5
	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	42	19	80	55	119	77
48 h	pH	3,5	5	4,5	5	4,5	5
	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	55	16	61	52	112	64
72 h	pH	4	5	4,5	5	4,5	5
	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	44	18	60	54	113	72

6.4.7. Densidade aparente

Quando expostas ao tratamento térmico, a densidade aparente de todas as biomassas é modificada, o que indica que ocorre alteração na estrutura do material, mesmo em curtos períodos de processo. Os resultados da densidade aparente para os biocarvões produzidos a 200 °C e 180 min como temperatura e tempo de operação, respectivamente, estão apresentados na Tabela 50. Os resultados dos demais biocarvões produzidos se encontram no Anexo 13.

Tabela 50 - Densidade aparente dos biocarvões

Biocarvões	Densidade aparente (g.L ⁻¹)
Bagaço de cana-de-açúcar	132,56 ± 1,99
Bagaço de malte	130,42 ± 0,42
Casca de coco	137,75 ± 0,25

Na Tabela 50 é possível verificar que os biocarvões produzidos para as três biomassas distintas apresentaram valores mais semelhantes. O biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar aumentou seu valor, em comparação a biomassa (116,40 ± 1,73 g.L⁻¹), e o biocarvão de bagaço de malte e da casca de coco reduziram seus valores em comparação as biomassas, 302,78 ± 1,83 e 145,10 ± 2,10 g.L⁻¹ respectivamente, apresentados na Tabela 24. Portanto, identificou-se que, independente do valor da densidade aparente da biomassa, o valor para o biocarvão fica na faixa de 135 ± 3 g.L⁻¹, considerando os materiais estudados neste trabalho.

O biocarvão de bagaço de malte possivelmente possui uma área superficial superior ao bagaço de malte, favorecendo a capacidade sortiva do material, devido a redução da densidade aparente (Ciola, 1981).

Considerando os resultados para os demais biocarvões produzidos, disponíveis no Anexo 12, é possível observar alguns pontos. Na Figura 46 observa-se que mesmo com pequenos tempos de operação, ocorre uma significativa diminuição do valor da densidade aparente do bagaço de cana-de-açúcar quando comparado aos biocarvões produzidos. Sendo possível de observar que com a maior temperatura e tempo de operação realizado, o valor da densidade aparente do biocarvão supera o valor da amostra inicial.

Observando a Figura 46, identifica-se também que as densidades aparentes dos biocarvões do bagaço de cana-de-açúcar produzidos em baixas temperaturas de operação possuem valores relativamente estáveis ao longo do aumento do tempo de operação. Entretanto, com o aumento da temperatura de operação, de 160 a 200 °C, observa-se um aumento das densidades aparentes dos biocarvões, sendo intensificado com o aumento do tempo de operação.

De modo geral, identifica-se um aumento da densidade aparente nas amostras de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar com o aumento da temperatura de operação, independentemente do aumento do tempo de operação, como identificado na Figura 47. Assim, ao considerar a temperatura de operação, o comportamento do aumento das densidades aparentes dos biocarvões é bastante semelhante, com exceção dos produzidos com 180 min, o qual sofre um aumento mais intenso com o aumento da temperatura.

Da mesma forma que ocorre com o bagaço de cana-de-açúcar, a densidade aparente do bagaço de malte sofre uma redução, quando exposto ao processo de conversão térmica, como observado na Figura 48, porém menos intensa.

Diferentemente dos biocarvões do bagaço de cana-de-açúcar, os biocarvões de bagaço de malte possuem seus valores de densidade aparente reduzidos, com o aumento da temperatura. Este fato ocorre em todas as temperaturas empregadas no processo, entretanto, observa-se que há uma maior variação nos valores de 160, 180 e 200 °C.

Ressalta-se que os valores das densidades dos biocarvões do bagaço de malte são superiores aos dos biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar, variando de 220 a 120 g.L⁻¹ e de 50 a 135 g.L⁻¹ respectivamente.

Essa redução da densidade aparente dos biocarvões de bagaço de malte está intimamente ligada tanto na temperatura de operação quanto no tempo de operação, como observado na Figura 48 e na Figura 49. Entretanto, o tempo de 10 min sofre uma menor influência da temperatura, em comparação aos demais tempos de operação.

Os biocarvões de casca de coco apresentaram variações nas densidades aparentes de forma irregular, não permitindo uma identificação do padrão do comportamento, como foi possível para os biocarvões das outras duas biomassas.

6.4.8. Poder calorífico

Os resultados do poder calorífico para os biocarvões produzidos a 200 °C e 180 min como temperatura e tempo de operação, respectivamente, estão apresentados na Tabela 51.

Tabela 51 - Resultados de poder calorífico dos biocarvões

Biomassa	Poder calorífico (MJ.kg ⁻¹)		
	Biocarvão com óleo	Biocarvão após extração de óleo	Óleo
Bagaço de cana-de-açúcar	21,8	23,0	17,7
Bagaço de malte	28,4	25,9	33,8
Casca de coco	25,8	22,3	54,0

Como observado nos resultados de análise imediata, era previsto que o biocarvão a partir do bagaço de malte resultaria em um poder calorífico superior aos demais devido ao menor teor de material volátil e maior teor de carbono fixo, seguido do biocarvão da casca de coco e o biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar. Lembrando que o material volátil estimula uma queima rápida, porém com pouca geração de calor. Observando os resultados obtidos na Tabela 51, identificado como antes da extração do óleo impregnado no biocarvão, pode-se identificar que os valores estão coerentes com os previstos.

Esse aumento no teor de carbono fixo e redução do material volátil e de cinzas, em relação as biomassas também refletiu nos valores encontrados de poder calorífico superior, onde os biocarvões apresentam valores mais elevados do que as biomassas.

Após a extração do óleo impregnado nos biocarvões, Tabela 51, ocorre a alteração do valor do poder calorífico superior das amostras, o que indica a influência do óleo impregnado nas amostras.

Em comparação as biomassas, apresentadas na Tabela 25, os biocarvões possuem poder calorífico superior mais elevado, sendo identificado um aumento de 32,36 % e 39,65 % para o bagaço de cana-de-açúcar antes e depois da extração do óleo impregnado, respectivamente.

Para o bagaço de malte foram identificados os maiores aumentos entre os materiais estudados, sendo de 45,79 % e 32,96 % antes e depois da extração do óleo impregnado, respectivamente. A casca de coco apresentou os menores aumentos, 31,77 % para antes e 13,89 % depois da extração.

7. Conclusões

A presença dos elementos carbono e hidrogênio são fatores que contribuem com o poder calorífico superior de um material. Observando os resultados do ensaio da análise elementar, o bagaço de malte, seguido do bagaço de cana-de-açúcar e a casca de coco, o poder calorífico é favorecido nesta ordem, considerando apenas os dois elementos. Durante a análise imediata, identificou-se que o bagaço de malte apresenta maior teor de cinzas, o que não é interessante em processos de combustão, devido ao aumento de resíduos sólidos. Dentre as biomassas, a casca de coco possui o teor de carbono fixo mais elevado, o que aumenta o poder calorífico do material.

A termogravimetria em atmosfera oxidante mostrou que o bagaço de cana-de-açúcar é a biomassa mais recalcitrante termicamente, dentre as estudadas. Enquanto que a termogravimetria em atmosfera inerte permitiu identificar que essa biomassa possui maior porcentagem de perda de massa na região predominante da decomposição da hemicelulose, em comparação as outras duas.

A microscopia mostrou que as biomassas apresentam superfície irregular, pouco definida e com a presença de poros, o que é benéfico para o crescimento microbiano e aumenta a superfície de contato.

Na determinação da condutividade elétrica ao longo do tempo, identificou-se que a casca de coco apresenta a liberação de íons mais rapidamente, sendo identificada como a biomassa com maior condutividade elétrica. De forma oposta, o bagaço de cana-de-açúcar apresenta uma liberação de íons mais lenta, favorecendo a biota e reduzindo os riscos de perda de íons por lixiviação quando aplicado ao solo, por exemplo.

O bagaço de cana-de-açúcar possui o menor valor de densidade aparente e poder calorífico superior. Portanto, é a biomassa com menor interesse energético. O poder calorífico superior das outras duas biomassas são semelhantes. Entretanto, como o bagaço de malte possui maior densidade aparente, torna-se mais interessante como combustível sólido, considerando a necessidade de espaço de armazenamento e transporte do material.

Do ponto de vista da análise da cinética, no método de Kissinger, identificou-se, através das energias de ativação, que o bagaço de malte é mais suscetível à

pirólise, comparado as outras biomassas. Observando os resultados da termodinâmica do estado de transição, identifica-se uma baixa variação em relação à taxa de aquecimento. Portanto, esta não possui grande influência nesses parâmetros.

O bagaço de cana-de-açúcar não se adequou a uma modelagem pelos métodos de KAS e FWO, em nenhuma faixa de conversão da respectiva pirólise. Por outro lado, os resultados para o método de KAS e FWO para o bagaço de malte se ajustaram bem aos mesmos mecanismos reacionais, sendo eles: por reação química de terceira ordem e reação por controle difusional tridimensional. A casca de coco não teve um ajuste tão adequado para o método KAS quanto para o FWO, mesmo assim, foi possível observar em ambos um aumento da energia de ativação, seguida de uma redução da mesma, ao longo do processo de pirólise.

Para o modelo de Coats-Redfern, a biomassa de bagaço de cana-de-açúcar apresentou maior ajuste para o mecanismo reacional por controle difusional, unidimensional (G5). O bagaço de malte apresentou maior adequação para o mecanismo de reação de ordem 1,5 (G2) e de ordem 3,0 (G4). A casca de coco variou o mecanismo de acordo com a taxa de aquecimento.

O processo de simulação da pirólise através da modelagem do reator apresentou resultados promissores. A evaporação completa da água presente na biomassa ocorreu próximo de 588 s decorridos, em torno de 120 °C. Em seguida é iniciada a pirólise, contemplando de 1154 a 2168 s do processo, entre 200 e 400 °C. Portanto, a simplificação do processo de pirólise para uma única reação é interessante, mas um esquema reacional diferente precisa ser proposto para representar mais fielmente a decomposição da lignina contida na biomassa

O estudo da carbonização hidrotermal empregando o modelo apresentado na literatura apresentou valores semelhantes aos encontrados por outros autores, com uma ordem aparente média variando de 3 a 3,49. O ajuste adequado do modelo de ordem zero indica que o processo não é necessariamente controlado pela reação química, mas possivelmente por ativação térmica.

Na análise imediata dos biocarvões, observou-se o aumento na porcentagem de carbono fixo, aumentando o poder calorífico superior dos produtos sólidos, em comparação as biomassas.

A degradação térmica causada pelo processo de carbonização hidrotermal, identificada pelas imagens de MEV, impactou na estrutura dos biocarvão, apresentando poros, superfície irregular e degradada. A possível maior área superficial favorece a capacidade sortiva dos materiais.

O FTIR identificou a presença de picos relacionados ainda às fibras lignocelulósicas, entretanto, alguns destes picos observados nas biomassas não foram identificados nos biocarvões, comprovando uma alteração da estrutura.

A condutividade dos biocarvões é inferior aos das respectivas biomassas. Desta forma, pode-se considerar que as biomassas possuem mais íons disponíveis para alterar o solo, do que os biocarvões produzidos, considerando as condições aplicadas neste ensaio. A extração do óleo presente no produto sólido também afetou negativamente na condutividade do material, tendo seu valor reduzido de forma variada para cada tipo de biocarvão.

Os resultados das densidades aparentes dos biocarvões produzidos são próximos. O poder calorífico superior aumentou, em comparação as biomassas, sendo que o biocarvão do bagaço de malte possui o valor mais elevado, seguido do biocarvão da casca de coco e do biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar.

8. Recomendações

Os resultados obtidos neste trabalho permitem destacar pistas de continuação do estudo poderiam ser implementados em trabalhos futuros, a saber:

- Avaliação da capacidade sortiva, da liberação dos íons em contato com o solo, além da determinação do volume e tamanho de poros e da medição da área superficial para as biomassas e respectivos biocarvões. Com mais características físico-químicas pode-se avaliar com mais precisão a aplicabilidade dos materiais;
- Refinar a modelagem do reator de pirólise, permitindo a avaliação de outras biomassas, permitindo uma consolidação dos resultados considerando a repetibilidade e sensibilidade para cada material. Adicionalmente, acrescentar a caracterização das fases gasosas e líquidas, incluindo o óleo impregnado no produto sólido;
- Avaliação dos processos de pirólise e de carbonização hidrotermal através de outros tipos de softwares disponíveis, para identificar e estudar novas áreas de estudo dentro dos processos de conversão térmica.

9. Referência bibliográfica

ACEMIOGLU, B.; ALMA, M.H. Kinetics of wood phenolysis in the presence of HCl as catalyst. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 85, p.1098-1103. 2002.

ADAMIAN, R.; ALMENDRA, E. **Físico química: uma aplicação aos materiais**. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2002. 640p. ISBN 85-285-0057-8.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA - ANEEL. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. 2. ed - Brasília, ANEEL, 2005.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA - ANEEL. **Boletim de Informações Gerenciais**. Brasília, ANEEL. Março de 2019.

AHMAD, M. *et al.* Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19-33. 2014.

AHMAD, M. S. *et al.* Kinetic analyses and pyrolytic behavior of Para grass (*Urochloa mutica*) for its bioenergy potential. **Bioresource Technology**, v.224, p.708–713. 2017. doi:10.1016/j.biortech.2016.10.090

ALMA, M. H. e ACEMIOGLU, B. A kinetic study of sulfuric acid-catalyzed liquefaction of wood into phenol. **Chemical engineering communications**, v.191:7, p.968-980, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL - ASTM. **D 1762 - 84**. Standart Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. (Reapproved 2013). West Conshohocken, PA 19428 - 2959. United States.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL - ASTM. **D 2854 - 09**. Standart Test Method for Apparent Density of Activated Carbon. West Conshohocken. United States.

ARANTES, M. D. C. **Varição das características da madeira e do carvão de um clone de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden x *Eucalyptus urophylla* S. T.** Lavras, 200. Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Lavras.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT **NBR 11956:1990**. Coque- Determinação do poder calorífico superior – Método de Ensino. Brasil.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Physical Chemistry for the Life Sciences**. W.H. Freeman and Company. 2006.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Oxford University and University of Northern Colorado. Bookman, Porto Alegre, 2001. 354p.

AZEVEDO, B. S. M; *et al.* **Utilização de fibra da casca do coco verde como suporte para a formação de biofilme visando o tratamento de efluente**. Iniciação Científica. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. CETEM/ MCT. Rio de Janeiro - RJ, 2008.

BALAT, M. Gasification of Biomass to Produce Gaseous Product. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v.31, p. 516-526. 2009.

BALAT, M.; BALAT, H.; OZ, C. Progress in bioethanol processing. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, p. 551-573. 2008.

BARGMANN, I. *et al.* Initial and subsequent effects of hydrochar amendment on germination and nitrogen uptake of spring barley. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 177, issue 1, p. 68-74. 2014.

BATISTA, M.C.T. **Produção de dextranases a partir de bagaço de malte: caracterização e avaliação do potencial de aplicação em indústria sucroalcooleira**. Curitiba, 2014. Tese de doutorado, UFPR.

BECK, D.A.; JOHNSON, G.R.; SPOLEK, G.A. Amending greenroof soil with biochar to affect runoff water quantity and quality. **Environmental Pollution**, v.159, p.211-2118. 2011.

BÓREL, L. D. M. S. **Estudo de aplicação da pirólise rápida em leito de jorro para valorização de resíduos agroindustriais**. Uberlândia, 2018. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.502>

BOUNDY, R. G. *et al.* **Biomass Energy Data Book: Edition 4. Technical report**. Oak Ridge National Laboratory (ORNL), 2011.

LINAN-MONTES, A. *et al.* Characterization and thermal analysis of agave bagasse and malt spent grain. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.115(1), p.751-758. 2014.

BRUUN, S.; JENSEN, E.S.; JENSEN, L.S. Microbial mineralization and assimilation of black carbon: dependency on degree of thermal alteration. **Organic Geochemistry**, v.39, p.839-845. 2008.

BRYDEN, K. M.; RAGLAND, K. W.; RUTLAND, C. J. Modeling thermally thick pyrolysis of wood. **Biomass & Bioenergy**, v. 22, p.41-53. 2002.

MANDL, C.; OBERNBERGER, I.; BIEDERMANN, F. Modelling of a updraft fixed-bed gasifier operated with softwood pellets. **Fuel**, v. 89, n. 12, p.3795-3806. 2010.

VAN WYLEN, G. J., BORGNACKE C., SONNTAG, R. E. **Fundamentos da Termodinâmica**. 7. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2009.

BUDRUGEAC, P.; HOMETCOVSCHI, D.; SEGAL, E. Critical considerations on the isoconversional methods III. On the evaluation of the activation energy from non-isothermal data. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.66, p.557-565. 2001.

BURKE, J. **The Kinetics of phase transformations in metals**. Pergamon Press Ltd. First Edition. Library Congress Catalog Card No. 65-26345. 1965.

CARVALHO, F.B.P. **Pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar por autohidrólise, com ênfase na reutilização de água**. Brasília, 2018. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Química e Biológica. Universidade de Brasília.

CASTRO, A.F.N.M. **Efeito da idade e de materiais genéticos de *Eucalyptus sp.* na madeira e carvão vegetal**. Viçosa, MG, 2011. Universidade Federal de Viçosa.

- CENGİZ, N.Ü. *et al.* Influence of temperature and pressure on hydrogen and methane production in the hydrothermal gasification of wood residues. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 107, p.243-249. 2016.
- CERVBRASIL – Associação Brasileira da Indústria da Cerveja. **Anuário da Cerveja 2016**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Brasília. 2016.
- CERVBRASIL – Associação Brasileira da Indústria da Cerveja. **Anuário da Cerveja 2019**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Brasília. 2020.
- CETEM. **Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais**. CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro, RJ. Universidade Federal do Rio de Janeiro UFRJ. ISBN 978-85-61121-02-0. CDD 622.7. 2007.
- CHANG, R. **Physical Chemistry for the Biosciences**. Sausalito, CA: University Science, 2005.
- CHERUBINI, F. *et al.* Toward a common classification approach for biorefinery systems. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 3, p. 534–546. 2009.
- CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. Editora Moderna: Editora da Universidade de São Paulo, SP, 1981. p.377.
- COATS, A.W. REDFERN, J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. **Nature Publishing Group**. Vol 201, pag 68-69. Department of Chemistry Battersea College of Technology, London S.W.11. 4 de Janeiro, 1964.
- CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira**. Cana-de-açúcar. V.6 – SAFRA 2019/20 – N. 1- Primeiro levantamento. P. 1-58, Brasília. 2019.
- CONNOR, M.A.; PISKORZ, J. **Advances in thermochemical biomass conversion**, p.1502. 1994.
- CORRADINI, E. *et al.* Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 31, n. 3, p. 837-846. 2009.
- DA SILVA, L. F. **Viabilidade técnica da produção de briquetes a partir do bagaço de malte de cevada**. Brasília – DF, 2018. Universidade de Brasília – UnB, Faculdade de Tecnologia – FT, Departamento de Engenharia Florestal – EFL.
- DE MEDEIROS, V.C.A. **Liquefação hidrotérmica da biomassa de bagaço de malte para a produção de bio-óleo e biocarvão**. Rio de Janeiro, 2019. Dissertação de mestrado. Pontifícia Universidade Católica – PUC-Rio. Departamento de Engenharia Química e de Materiais.
- DE OLIVEIRA, C.F.D. *et al.* Bagaço de malte como substrato para produção de biopigmentos produzidos por *Monascus ruber* CCT 3802. **Revista de Agricultura Neotropical**, v.3 (3), p.6-9. 2016.
- DELMER, D.P.; AMOR, Y. Cellulose biosynthesis. **Am Soc Plant Physiol**; v.7, p.987–1000. 1995.
- DEMIRBAS, A. Adsorption of Co(II) and Hg(II) from Water and Wastewater onto Modified Lignin. **Energy Sources Part A: Recovery Utilization, and Environmental Effects**, v. 29, p. 117-123, fev. 2007.

DÉNIEL, M. *et al.* Energy valorization of food processing residues and model compounds by hydrothermal liquefaction. **Renewable and sustainable energy reviews**, v.54, p.1632-1652. 2016.

DI BLASI, C. Modeling Wood Gasification in a Countercurrent Fixed-Bed Reactor. **Environmental and Energy Engineering**, v. 50, n. 9. 2004.

DI BLASI, C. Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 2931-2944. 2000.

ELLIOTT, D.C. *et al.* Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch to continuous process. **Bioresource Technology**, v. 178, p. 147-156. 2015.

EMBRAPA. **Biorrefinarias**. Unidade Embrapa Agroenergia. Cartilha. Brasília, DF. 2011.

Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste – ETENE. Produção de Coco: O Nordeste é Destaque Nacional. **Caderno Setorial ETENE**. Banco do Nordeste. Ano 3, nº61, dezembro 2018.

FAHMA, F. *et al.* Effect of pre-acid-hydrolysis treatment on morphology na properties of cellulose nanowhiskersfron coconut husk. **Cellulose**, v.18, p.443-450. 2011. DOI: 10.1007/s10570-010-9480-0.

FANG, J. *et al.* Hydrochars derived from plant biomass under various conditions: Characterization and potential applications and impacts. **Chemical Engineering Journal**, v. 267, p.253-259. 2015.

FANG, J. *et al.* Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, vol. 57, p. 15-21. 2018.

FARIAS, J. G. G. **Modificação superficial de fibras de coco por tratamento a plasma para utilização como fase de reforço em amido termoplástico**. Rio de Janeiro, 2012. UFRJ/ Escola Politécnica.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Germany: Walter de Gruyter; 2003. p.612.

FERREIRA, N. L. **Pirólise de biomassa lignocelulósica utilizando diferentes catalizadores para produção de bio-óleo**. Belo Horizonte, 2014. Universidade Federal de Minas Gerais. Instituto de Ciências Exatas. Departamento de Química.

FERREIRA, S.R. *et al.* Effect of fiber treatments on the sisal fiber properties and fiber-matrix bond in cement based systems. **Construction and Building Materials**. v. 101, p.30-740. 2015.

FERREIRA, V. **Produção De B-Glucosidase Em Saccharomyces Cerevisiae Recombinante E Avaliação De Seu Emprego No Processo De Hidrólise Enzimática Simultânea À Fermentação Para A Produção De Etanol De Segunda Geração**. Rio de Janeiro, 2010. Tese de Doutorado. Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

FOCER. **“Manuales sobre energía renovable: Biomasa/ Biomass”** – 1ª edição, Users Network (BUN-CA) San José, C.R. 2002.

FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. 2nd Edition. Prentice Hall PTR. United States of America, 1992.

FROEHLICH, P.L.; MOURA, A.B.D. Carvão vegetal: Propriedades físico-químicas e principais aplicações. **Tecnologia e Tendências**. Ano 13, v. 9. 2014.

GAO, W. *et al.* Kinetic study on pyrolysis of tobacco residues from the cigarette industry, **Industrial Crops and Products**, v. 44, p.152– 157. 2013.

GARGUREVICH, I.A. Chemical Reaction Thermodynamics and Reaction Rate Theory. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v.7: 2. 2016. doi:10.4172/2157-7048.1000287

GERON, L.J.V.; ZEOULA, L.M. Silagem do resíduo úmido de cervejaria: uma alternativa na alimentação de vacas leiteiras. **Pubvet**, v. 1(8), p. 1982-1263. 2007.

GIRISUTA, B. *et al.* Hayes, A kinetic study of acid catalysed hydrolysis of sugar cane bagasse to levulinic acid. **Chemical Engineering Journal**, v.217, p. 61–70. 2013.

GLASER, B.; LEHMANN, J.; ZECH, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – a review. **Biology and Fertility of Soils**, v. 35, p. 219–230. 2002.

GOLLAKOTA, A.R.K.; KISHORE, N.; GU, S. A review on hydrothermal liquefaction of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 1378–1392. 2018. conhttp://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.178.

GONÇALVES, F. de DE M. **Caracterização de biocarvões e suas capacidades de retenção de nutrientes**. Rio de Janeiro, 2016. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais.

HOSSAIN, M. *et al.* Biochar for crop production: Potential benefits and risks. **Journal Soils Sediments**, v.17, p.685-716. 2016.

HU, M. *et al.* Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser–Suzuki deconvolution, and iso-conversional method. **Energy Conversion and Management**, v. 118, p. 1–11. 2016. doi:10.1016/j.enconman.2016.03.058

HUANG, X. *et al.* Pyrolysis kinetics of soybean straw using thermogravimetric analysis. **Fuel**, v.169, p. 93-98. 2016.

JONG, E. DE; JUNGMEIER, G. Biorefinery Concepts in Comparison to Petrochemical Refineries. **Industrial Biorefineries and White Biotechnology, Elsevier B.V.** 2015.

JOSEPH, S. D. *et al.* An investigation into the reactions of biochar in soil. **Victoria**, v. 48, n. 7, p. 501-515. 2010.

KAMM, B.; KAMM, M. Principles of biorefineries. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.64, p.137-145. 2004.

KARAMPINIS, E. *et al.* BISIPLAN: The Bioenergy System Planners Handbook. **Proceedings of the 20th European biomass conference and exhibition**. Bisyplan, Milan, p. 2462-2464. 2012.

KARGARZADEH, H. *et al.* Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals

extracted from kenaf bast fibers. **Cellulose**, v.19, p.855-866. 2012. DOI: 10.1007/s 10570-012-9684-6.

KAUR, R. *et al.* Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor (*Ricinus communis*) residue using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 250, p. 422–428. 2018. doi:10.1016/j.biortech.2017.11.077

KONG, S. H. *et al.* Biochar from oil palm biomass: A review of its potential and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.39, p.729-739. 2014.

KREITH, F.G.Y. **Handbook of energy efficiency and renewable energy**. Boca Raton, Florida: Taylor and Francis; 2007.

KUMAR, S.; GUPTA, R. B. Hydrolysis of microcrystalline cellulose in subcritical and supercritical water in a continuous flow reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.47, p.9321–9329. 2008.

KUNZE, W. **Technology Brewing and Malting**. VLB Berlin, 2004. 3rd International Edition, 2004.

LEHMANN, J. *et al.* Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. **Plant and Soil**, v. 249, n. 3, p. 343-357. 2003.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management science and technology**. London, Sterling, VA. Earthscan, 2009. p. 107-126.

LEWIN, C.S. **Modelagem, simulação e otimização de um gaseificador de resíduos sólidos em operação cocorrente**. Rio de Janeiro, 2020. Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica.

LIBRA, J.A. *et al.* Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. **Biofuels**, v. 2, p. 71-106. 2011.

MAKELA, M.; BENAVENTE, V.; FULLANA, A. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass: Effect of process conditions on hydrochar properties. **Applied Energy**, v.155, p.576-584. 2015.

MANDAL, S. *et al.* Designing advanced biochar products for maximizing greenhouse gas mitigation potential. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v.46:17, p.1367-1401. 2016. DOI: 10.1080/10643389.2016.1239975

MARINELLI, A.L. *et al.* Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.18. 2008.

MARY, G.S. *et al.* Production, characterization and evaluation of biochar from pod (*Pisum sativum*), leaf (*Brassica oleracea*) and peel (*Citrus sinensis*) wastes. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**. New York, v. 5, p. 43-53. 2016.

MASSARDI, M. M.; MASSINI, R. M. M.; SILVA, D. DE J. Caracterização química do bagaço de malte e avaliação do seu potencial para obtenção de

produtos de valor agregado. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 6, n. 1, p. 0083-0091. 2020.

MCKENDRY P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v.83, p. 37–46. 2002.

MIRANDA, M. R. S. **Bagaço do sogro: estimativa de parâmetros cinéticos e pirólise analítica**. Minas Gerais, 2011. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

MODENBACH, A. A.; NOKES, S. E.; Enzymatic hydrolysis of biomass at highsolids loadings - A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 56, p. 526-544. 2013.

MONCADA, B.J. et al. Design strategies for sustainable biorefineries. **Biochemical Engineering Journal**, v.116, p.122-134. 2016.

MOURA, A. S. (2014). **Estudo Comparativo das Propriedades Mecânicas e Térmicas entre os Compósitos de PHB (polihidroxibutirato) Reforça dos com Casca de Arroz ou Casca de coco**. Brasília, 2014. Dissertação de Mestrado em Integridade de Materiais, Faculdade UnB Gama/FT/Universidade de Brasília, DF, n^o.p 90.

MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C. Chemical characterization and liberation of pentose sugars from brewer's spent grain. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 81, n. 3, p. 268–274. 2006.

NAVARRO, C.I.T. **Caracterização Microestrutural das Fibras Naturais: Etligera elatior, Costus e Helicônia bihai**. Rio de Janeiro, 2011. Pontifícia Universidade Católica - PUC-Rio.

NUNES, A.S. **Produção de adsorventes a partir da casca de amendoim visando a aplicação na remoção de corantes orgânicos**. Itapetinga, UESB, 2014.

OLIVEIRA, B.C. **Complexidade em biorrefinarias**. Rio de Janeiro, 2016. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro UFRJ. Escola de Química.

OLIVEIRA, J. B.; GOMES, P. A.; ALMEIDA, M. R. Estudos preliminares de normatização de testes de controle de qualidade do carvão vegetal. In: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (Ed.). **Carvão vegetal: destilação, propriedades e controle de qualidade**. Belo Horizonte: CETEC, 1982. p.7-38. (Série de Publicações Técnicas, 6).

PAN, Y.G. *et al.* Fluidized-bed co-gasification of residual biomass/poor coal blends for fuel gas production. **Fuel**, v.79, p.1317-1326. 2000.

PEREIRA JR.N.; COUTO, M.A.P.G.; SANTA ANNA, L.M.M.; Biomass of Lignocellulosic Composition for Fuel Ethanol Production and the Context of Biorefinery. **Series on Biotechnology**. Rio de Janeiro: Amiga Digital UFRJ, v.2, p.45. 2008.

PEREIRA, C.L. **Aproveitamento do resíduo do coco verde para produção de compósitos destinados à construção rural**. Pirassununga, 2012. Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos. Universidade de São Paulo.

PÉREZ A. T. E. *et al.* Key challenges and requirements for sustainable and industrialized biorefinery supply chain design and management: A

bibliographic analysis. **Renewable and Sustainable Energy Review**, v. 69, p. 350-359. março 2017.

PINTO, F. *et al.* Gasification improvement of a poor quality solid recovered fuel (SRF): Effect of using natural minerals and biomass wastes blends. **Fuel**, v. 117, p. 1034-1044. 2014.

PLANTE, A.F.; FERNÁNDEZ, J.M.; LEIFELD, J. Application of thermal analysis techniques in soil science. **Geoderma**, v. 153, p. 1-10. 2009.

QIN, F.; JOHANSEN, A. Z.; MUSSATTO, S. I. Evaluation of different pretreatment strategies for protein extraction from brewer's spent grains. **Industrial Crops and Products**, v. 125, n. June, p. 443–453. 2018.

QUAN, C.; GAO, N.; SONG, Q. Pyrolysis of biomass componentes in a TGA and fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.121, p.84-92. 2016.

RAMBO, M.K.D.; SCHIMIDT, F.L.; FERREIRA, M.M.C. Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. **Talanta**, v.144, p.696-703. 2015.

RIBEIRO, P. G.; VALE, A. T. Qualidade do carvão vegetal de resíduos de serraria para o uso doméstico. **Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência**, 58., Florianópolis, Anais. São Paulo: SBPC/UFSC. 2006.

ROBBINS, M.P. *et al.* New opportunities for the exploitation of energy crops by thermochemical conversion in northern Europe and the UK. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.38, p.138–155. 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2011.08.001>.

ROCHA, J.D. ; MESA PÉREZ, J.M. e CORTEZ, L.A.B. **Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa**. Curso "Energia na Indústria de Açúcar e Alcool". UNIFEI, Itajubá, 12-16 de julho de 2004.

RONDON, M.A. *et al.* Biological nitrogen fixation by common beans (*Phaseolus vulgaris* L.) increases with bio-char additions. **Biology and Fertility of Soils**, v.43, p. 699-708. 2007. DOI: 10.1007/s00374-006-0152-z

RONY, A. H. *et al.* Kinetics, thermodynamics, and physical characterization of corn stover (*Zea mays*) for solar biomass pyrolysis potential analysis. **Bioresource Technology**. 2019. doi:10.1016/j.biortech.2019.03.049

ROSA, M.F. *et al.* Cellulose nanowhiskers from coconut husk fiber: effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, v.81, p.83-92. 2010

RUIZ, H. A. *et al.* Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 35–51. 2013.

SÁNCHEZ, C. G. **Tecnologia da gaseificação de biomassa**. Editora Átomo. Primeira edição. Novembro 2010.

SANTOS, C.E. dos. **Potencial de desenvolvimento de biocombustível produzido a partir de bio-óleo da pirólise de papel moeda descartado**.

São Leopoldo, 2014. Dissertação de mestrado. Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

SANTOS, D. S. **Produção de etanol de segunda geração por *Zymomonas mobilis* naturalmente ocorrente e recombinante, empregando biomassa lignocelulósica.** Rio de Janeiro, 2012. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química.

SANTOS, V.O. *et al.* Pyrolysis of acai seed biomass: Kinetics and thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology Reports**, v. 12. 2020.

SAVASTANO JUNIOR, H. **Materiais à base de cimento reforçados com fibra vegetal: reciclagem de resíduos para a construção de baixo custo.** São Paulo, 2000. Tese (Livre-Docência em Materiais e Componentes de Construção). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

SCHIMMELPFENNIG, S. *et al.* Changes in macro- and micronutrient contents of grasses and forbs following *M. iscanthus x giganteus* feedstock, hydrochar and biochar application to temperate grassland. **Grass and Forage Science**, v.70, issue 4, p. 582-599. 2015.

SERVIÇO BRASILEIRO DE RESPOSTAS TÉCNICAS – SBRT. **Aproveitamento da casca de coco.** Dossiê técnico. Instituto de Tecnologia do Paraná-TECPAR. 2011.

SEYE, O.; CORTEZ, L.A.B.; GÓMEZ, E.O. **Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos.** An.3. Enc. Energ. Meio Rural. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2003.

SIEBENEICHLER, E.A. *et al.* Recalcitrância do carbono em carvões produzidos com madeira de Eucalyptus cloeziana. XXXIV **Congresso Brasileiro de Ciência do Solo.** 28 Junho a 2 Agosto de 2013. Costão do Santinho Resort. Florianópolis/SC.

SILVA, A. A. *et al.* **Aproveitamento de resíduos de madeira de pinus e Bagaço de cana-de-açúcar para produção de chapas de madeira aglomerado.** XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, COBEQ. Florianópolis, SC. Outubro de 2014.

SILVA, K. M. D. *et al.* Caracterização físico-química da casca de coco verde para a adsorção de metais pesados em efluente de indústria de tintas, **Engevista**, v. 15, n. 1. p. 43-50. 2013.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F.X., KIEMLE, D.J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** 7.ed. Rio de Janeiro, LTC, 2007. p. 490.

SMITH, A.M.; SINGH,S.; ROSS, A.B. Fate of inorganic material during hydrothermal carbonisation of biomass: Influence of feedstock on combustion behaviour of hydrochar. **Fuel**, v. 169, p.135-145. 2016.

SOARES, L.A. *et al.* **Caracterização do bagaço da cana-de-açúcar visando a produção de carvão ativado.** 54º Congresso Brasileiro de Química, CBQ. Natal, RN. Novembro de 2014.

SOHI, S.P. *et al.* A review of biochar and its use and function in soil. **Advances in Agronomy**, v.105, p.47-82. 2010.

SOUZA, A.C. *et al.* Estudo das aplicações do bagaço da cana-de-açúcar dentro e fora das indústrias sucroalcooleiras. **Revista Brasileira de Energia**, v. 21, nº1. 2015.

SUN, Y. *et al.* Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 574-578. 2014.

TAGHIZADEH-TOOSI, A. *et al.* Biochar adsorbed ammonia is bioavailable. **Plant and Soil**, v. 350(1), p.57-69. 2012. DOI: 10.1007/s11104-011-0870-3

TAKAYA, C.A. *et al.* Phosphate and ammonium sorption capacity of biochar and hydrochar from different wastes. **Chemosphere**, vol. 145, p. 518-527. 2016.

TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v.76(1-2), p.230-237. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.11.007>

VALIX, M.; KATYAL, S.; CHEUNG, W. H. Combustion of thermochemically torrefied sugar cane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 223, p. 202-209. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.053>

VALLERO, D. **Fundamentals of air pollution**. 4th ed. San Diego: Elsevier Inc; 2008.

VASSILEV, S V. *et al.* An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913-933. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>

VERHEIJEN, F. *et al.* **Biochar application to soils – a critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions**. EUR 24099 EN, Office for the Official Publications of the European Communities, Luxemburg. 2009.

VIEIRA, G. E. G. *et al.* Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, n. 24, v. 15, p. 105-212. jul./dez. 2014.

WAHYUDIONO; SASAKI, M. GOTO, M. Conversion of biomass model compound under hydrothermal conditions using batch reactor. **Fuel**, v.88, p.1656-1664. 2009.

WAN, S. *et al.* Functionalizing biochar with Mg-Al and Mg-Fe layered double hydroxides for removal of phosphate from aqueous solutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, vol. 47, p. 246-253. 2017.

WANG W, KUANG Y, HUANG N. Study on the decomposition of factors affecting energy-related carbon emissions in Guangdong province, China. **Energies**, v.4:22, p. 49–72. 2011. <http://dx.doi.org/10.3390/en4122249>.

WEINGÄRTNER, H. FRANCK, E.U. Supercritical water as a solvent. **Angewandte Chemie International Edition**, v.44, p.2672-2692. 2005.

WHITE, J.E. CATALLO, W.J. LEGENDRE, B.L. Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. 2011.

WILKINSON, S.; SMART, K. A.; COOK, D. J. A comparison of dilute acid- and alkali-catalyzed hydrothermal pretreatments for bioethanol production

from brewers' spent grains. **Journal of the American Society of Brewing Chemists**, v. 72, n. 2, p. 143–153. 2014.

XU, Y.; CHEN, B. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis, **Bioresource Technology**, v.146, p.485–493. 2013.

XUE, L.H. *et al.* High efficiency and selectivity of MgFe-LDH modified wheat-straw biochar in the removal of nitrate from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemistry Engineers**, vol. 63, p. 312-317. 2016.

YAMAN, S. Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemicals Feedstocks. **Energy Conversion and Management**, v.45, p.651-671. 2004.

YAN, Y.; HO, M.; WANG, Z. Kinetic study in the liquefaction of cornstalk in polyhydric alcohols. **Industrial crops and products**, v.32, p. 349-352. 2010.

YANG, H. *et al.* Characteristics of hemicelluloses, cellulose, and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781-1788. 2007.

YANG, W. *et al.* Fuel properties and combustion kinetics of hydrochar prepared by hydrothermal carbonization of bamboo. **Bioresource Technology**, v. 205, p.199-204. 2016.

YAO, Y. *et al.* Biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings: Characterization and phosphate removal potential. **Bioresource Technology**, vol. 102, issue 10, p. 6273-6278. 2011.

YAO, Y. *et al.* Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. **Chemosphere**, v.89, p. 1467-1471. 2012.

YAO, Y. *et al.* Engineered Biochar Reclaiming Phosphate from Aqueous Solutions: Mechanisms and Potential Application as a Slow-Release Fertilizer. **Environmental Science & Technology**, v.47, p. 8700-8708. 2013.

ZHANG, H. *et al.* Kinetic study on the liquefaction of wood and its three wall component in polyhydric alcohols. **Applied energy**, v.113, p.1596-1600. 2014.

ZHANG, M.; OK, Y.S. Biochar soil amendment for sustainable agriculture with carbon and contaminant sequestration. **Carbon Management**, v.5:3, p.255-257. 2014. DOI: 10.1080/17583004.2014.973684

ZHU, F. *et al.* Kinetics of pyrolysis of ramie fabric wastes from thermogravimetric data. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.119, p.651–657. 2015.

ZUGERNMAIER, P. Crystalline Cellulose and Derivatives: Characterization and Structures. **Springer Series in Wood Science**, Springer. 2008.

Anexo 1 – Interpolação

Código do MATLAB ® para fazer a interpolação dos resultados da termogravimetria, em atmosfera inerte, para a aplicação dos modelos cinéticos da pirólise.

```

clc;
clear all;
close all;

% Pegando os dados do TG
filename = 'Teste interpolação.xlsx';
sheet = 4;

% Cana-de-açúcar 10k/min
xlRangetca10 = 'A3:A11252';
tca10 = xlsread(filename,sheet,xlRangetca10);

xlRangepca10 = 'B3:B11252';
pca10 = xlsread(filename,sheet,xlRangepca10);

% Cana-de-açúcar 13k/min
xlRangetca13 = 'C3:C302';
tca13 = xlsread(filename,sheet,xlRangetca13);

xlRangepca13 = 'D3:D302';
pca13 = xlsread(filename,sheet,xlRangepca13);

% Cana-de-açúcar 15k/min
xlRangetca15 = 'E3:E263';
tca15 = xlsread(filename,sheet,xlRangetca15);

xlRangepca15 = 'F3:F263';
pca15 = xlsread(filename,sheet,xlRangepca15);

% Cana-de-açúcar 17k/min
xlRangetca17 = 'G3:G232';
tca17 = xlsread(filename,sheet,xlRangetca17);

xlRangepca17 = 'H3:H232';
pca17 = xlsread(filename,sheet,xlRangepca17);

% Cana-de-açúcar 20k/min
xlRangetca20 = 'I3:I198';
tca20 = xlsread(filename,sheet,xlRangetca20);

xlRangepca20 = 'J3:J198';
pca20 = xlsread(filename,sheet,xlRangepca20);

% Malte 10k/min
xlRangetm10 = 'K3:K9752';
tm10 = xlsread(filename,sheet,xlRangetm10);

xlRangepm10 = 'L3:L9752';

```

```
pm10 = xlsread(filename, sheet, xlRangepm10);

% Malte 13k/min
xlRangetm13 = 'M3:M11253';
tm13 = xlsread(filename, sheet, xlRangetm13);

xlRangepm13 = 'N3:N11253';
pm13 = xlsread(filename, sheet, xlRangepm13);

% Malte 15k/min
xlRangetm15 = 'O3:O9752';
tm15 = xlsread(filename, sheet, xlRangetm15);

xlRangepm15 = 'P3:P9752';
pm15 = xlsread(filename, sheet, xlRangepm15);

% Malte 17k/min
xlRangetm17 = 'Q3:Q11473';
tm17 = xlsread(filename, sheet, xlRangetm17);

xlRangepm17 = 'R3:R11473';
pm17 = xlsread(filename, sheet, xlRangepm17);

% Malte 20k/min
xlRangetm20 = 'S3:S9752';
tm20 = xlsread(filename, sheet, xlRangetm20);

xlRangepm20 = 'T3:T9752';
pm20 = xlsread(filename, sheet, xlRangepm20);

% Coco 10k/min
xlRangetc10 = 'U3:U9752';
tc10 = xlsread(filename, sheet, xlRangetc10);

xlRangepc10 = 'V3:V9752';
pc10 = xlsread(filename, sheet, xlRangepc10);

% Coco 13k/min
xlRangetc13 = 'W3:W11252';
tc13 = xlsread(filename, sheet, xlRangetc13);

xlRangepc13 = 'X3:X11252';
pc13 = xlsread(filename, sheet, xlRangepc13);

% Coco 15k/min
xlRangetc15 = 'Y3:Y9752';
tc15 = xlsread(filename, sheet, xlRangetc15);

xlRangepc15 = 'Z3:Z9752';
pc15 = xlsread(filename, sheet, xlRangepc15);

% Coco 17k/min
xlRangetc17 = 'AA3:AA11473';
tc17 = xlsread(filename, sheet, xlRangetc17);

xlRangepc17 = 'AB3:AB11473';
pc17 = xlsread(filename, sheet, xlRangepc17);
```

```

% Coco 20k/min
xlRangetc20 = 'AC3:AC9752';
tc20 = xlsread(filename,sheet,xlRangetc20);

xlRangepc20 = 'AD3:AD9752';
pc20 = xlsread(filename,sheet,xlRangepc20);

%Fazendo agora a interpolação para cada porcentagem de perda para
cada taxa
%de aquecimento

%Cana
[pca10,index] = unique(pca10);

i = 10:10:100;
j=1;
while j<=i
    ca10(j) = interp1(pca10,tca10(index),i(j))
    j = j +1;
end

[pca13,index] = unique(pca13);
j=1;
while j<=i
    ca13(j) = interp1(pca13,tca13(index),i(j))
    j = j +1;
end

[pca15,index] = unique(pca15);
j=1;
while j<=i
    ca15(j) = interp1(pca15,tca15(index),i(j))
    j = j +1;
end

[pca17,index] = unique(pca17);
j=1;
while j<=i
    ca17(j) = interp1(pca17,tca17(index),i(j))
    j = j +1;
end

[pca20,index] = unique(pca20);
j=1;
while j<=i
    ca20(j) = interp1(pca20,tca20(index),i(j))
    j = j +1;
end

%Malte
[pm10,index] = unique(pm10);

j=1;
while j<=i
    m10(j) = interp1(pm10,tm10(index),i(j))

```

```

        j = j +1;
end

[pm13,index] = unique(pm13);
j=1;
while j<=i
    m13(j) = interp1(pm13,tm13(index),i(j))
    j = j +1;
end

[pm15,index] = unique(pm15);
j=1;
while j<=i
    m15(j) = interp1(pm15,tm15(index),i(j))
    j = j +1;
end

[pm17,index] = unique(pm17);
j=1;
while j<=i
    m17(j) = interp1(pm17,tm17(index),i(j))
    j = j +1;
end

[pm20,index] = unique(pm20);
j=1;
while j<=i
    m20(j) = interp1(pm20,tm20(index),i(j))
    j = j +1;
end

% Coco
[pc10,index] = unique(pc10);

j=1;
while j<=i
    c10(j) = interp1(pc10,tc10(index),i(j))
    j = j +1;
end

[pc13,index] = unique(pc13);
j=1;
while j<=i
    c13(j) = interp1(pc13,tc13(index),i(j))
    j = j +1;
end

[pc15,index] = unique(pc15);
j=1;
while j<=i
    c15(j) = interp1(pc15,tc15(index),i(j))
    j = j +1;
end

[pc17,index] = unique(pc17);
j=1;
while j<=i
    c17(j) = interp1(pc17,tc17(index),i(j))
    j = j +1;
end

```

```

[pc20,index] = unique(pc20);
j=1;
while j<=i
    c20(j) = interp1(pc20,tc20(index),i(j))
    j = j +1;
end

%AQUI EU QUERO COLOCAR OS RESULTADOS EM UM EXCEL
% Colocando os resultados em um excel
filename2='Pirolise.xlsx';
Titulo1 = {'Cana'}
xlswrite(filename2,Titulo1,1,'A1');

Coluna1 = {'10'};
xlswrite(filename2, Coluna1,1,'A2');
xlswrite(filename2, ca10,1,'B2:K2');

Coluna2 = {'13'};
xlswrite(filename2, Coluna2,1,'A3');
xlswrite(filename2, ca13,1,'B3:K3');

Coluna3 = {'15'};
xlswrite(filename2, Coluna3,1,'A4');
xlswrite(filename2, ca15,1,'B4:K4');

Coluna4 = {'17'};
xlswrite(filename2, Coluna4,1,'A5');
xlswrite(filename2, ca17,1,'B5:K5');

Coluna5 = {'20'};
xlswrite(filename2, Coluna5,1,'A6');
xlswrite(filename2, ca20,1,'B6:K6');

Titulo2 = {'Malte'}
xlswrite(filename2,Titulo2,2,'A1');

Coluna6 = {'10'};
xlswrite(filename2, Coluna6,2,'A2');
xlswrite(filename2, m10,2,'B2:K2');

Coluna7 = {'13'};
xlswrite(filename2, Coluna7,2,'A3');
xlswrite(filename2, m13,2,'B3:K3');

Coluna8 = {'15'};
xlswrite(filename2, Coluna8,2,'A4');
xlswrite(filename2, m15,2,'B4:K4');

Coluna9 = {'17'};
xlswrite(filename2, Coluna9,2,'A5');
xlswrite(filename2, m17,2,'B5:K5');

Coluna10 = {'20'};
xlswrite(filename2, Coluna10,2,'A6');
xlswrite(filename2, m20,2,'B6:K6');

```

```
Titulo3 = {'Coco'}
xlswrite(filename2, Titulo3, 3, 'A1');

Coluna11 = {'10'};
xlswrite(filename2, Coluna11, 3, 'A2');
xlswrite(filename2, c10, 3, 'B2:K2');

Coluna12 = {'13'};
xlswrite(filename2, Coluna12, 3, 'A3');
xlswrite(filename2, c13, 3, 'B3:K3');

Coluna13 = {'15'};
xlswrite(filename2, Coluna13, 3, 'A4');
xlswrite(filename2, c15, 3, 'B4:K4');

Coluna14 = {'17'};
xlswrite(filename2, Coluna14, 3, 'A5');
xlswrite(filename2, c17, 3, 'B5:K5');

Coluna15 = {'20'};
xlswrite(filename2, Coluna15, 3, 'A6');
xlswrite(filename2, c20, 3, 'B6:K6');
```

Anexo 2 – Kissinger

Código do MATLAB ® para aplicar o modelo cinético de Kissinger, onde Kissinger.mat estava importado os valores de y e x de cada ponto de máxima perda de massa, para cada taxa de aquecimento.

```

clc;
clear;
close all;

load('Kissinger.mat');

% Primeiro ponto de perda de massa

f1=fit(x1,y1,'poly1')

p11=f1.p1;
p12=f1.p2;

figure(1)
plot(f1,x1,y1,'*b')

r21=fitlm(x1,y1);

r21o = r21.Rsquared.Ordinary;
r21a = r21.Rsquared.Adjusted;

filename='Kissingergrafico.xlsx';
Titulo1 = {'Primeiro ponto de perda de massa'}
Colunas1 = {'1000/Tm', 'Ln(beta/Tm^2)', 'Coeficiente
angular', 'Coeficiente linear', 'R2 Ordinário', 'R2 Ajustado'};
A1 = [x1,y1];
xlswrite(filename,Titulo1,'Primeiro Ponto','A1')
xlswrite(filename,Colunas1,'Primeiro Ponto','A2')
xlswrite(filename,A1,'Primeiro Ponto','A3')
xlswrite(filename,p11,'Primeiro Ponto','C3')
xlswrite(filename,p12,'Primeiro Ponto','D3')
xlswrite(filename,r21o,'Primeiro Ponto','E3')
xlswrite(filename,r21a,'Primeiro Ponto','F3')

%Segundo ponto de perda de massa

f2=fit(x2,y2,'poly1')

p21=f2.p1;
p22=f2.p2;

figure(2)
plot(f2,x2,y2,'*b');

r22=fitlm(x2,y2);

r22o = r22.Rsquared.Ordinary;
r22a = r22.Rsquared.Adjusted;

```

```

filename='Kissingergrafico.xlsx';
Titulo2 = {'Segundo ponto de perda de massa'}
Colunas2 = {'1000/Tm', 'Ln(beta/Tm^2)', 'Coeficiente
angular', 'Coeficiente linear', 'R2 Ordinário', 'R2 Ajustado'};
A2 = [x2,y2];
xlswrite(filename,Titulo2,'Primeiro Ponto','A9')
xlswrite(filename,Colunas2,'Primeiro Ponto','A10')
xlswrite(filename,A2,'Primeiro Ponto','A11')
xlswrite(filename,p21,'Primeiro Ponto','C11')
xlswrite(filename,p22,'Primeiro Ponto','D11')
xlswrite(filename,r22o,'Primeiro Ponto','E11')
xlswrite(filename,r22a,'Primeiro Ponto','F11')

```

```
%Terceiro ponto de perda de massa
```

```
f3=fit(x3,y3,'poly1')
```

```
p31=f3.p1;
```

```
p32=f3.p2;
```

```
figure(3)
```

```
plot(f3,x3,y3,'*b');
```

```
r23=fitlm(x3,y3);
```

```
r23o = r23.Rsquared.Ordinary;
```

```
r23a = r23.Rsquared.Adjusted;
```

```
filename='Kissingergrafico.xlsx';
```

```
Titulo3 = {'Terceiro ponto de perda de massa'}
```

```
Colunas3 = {'1000/Tm', 'Ln(beta/Tm^2)', 'Coeficiente
angular', 'Coeficiente linear', 'R2 Ordinário', 'R2 Ajustado'};
```

```
A3 = [x3,y3];
```

```
xlswrite(filename,Titulo3,'Primeiro Ponto','A17')
```

```
xlswrite(filename,Colunas3,'Primeiro Ponto','A18')
```

```
xlswrite(filename,A3,'Primeiro Ponto','A19')
```

```
xlswrite(filename,p31,'Primeiro Ponto','C19')
```

```
xlswrite(filename,p32,'Primeiro Ponto','D19')
```

```
xlswrite(filename,r23o,'Primeiro Ponto','E19')
```

```
xlswrite(filename,r23a,'Primeiro Ponto','F19')
```

```
%Processo completo da perda de massa
```

```
f4=fit(x4,y4,'poly1')
```

```
p41=f4.p1;
```

```
p42=f4.p2;
```

```
figure(4)
```

```
plot(f4,x4,y4,'*b');
```

```
r24=fitlm(x4,y4);
```

```
r24o = r24.Rsquared.Ordinary;
```

```
r24a = r24.Rsquared.Adjusted;
```

```

filename='Kissingergrafico.xlsx';
Titulo4 = {'Processo completo da perda de massa'}
Colunas4 = {'1000/Tm', 'Ln(beta/Tm^2)', 'Coeficiente
angular', 'Coeficiente linear', 'R2 Ordinário', 'R2 Ajustado'};
A4 = [x4,y4];
xlswrite(filename,Titulo4,'Primeiro Ponto','A25')
xlswrite(filename,Colunas4,'Primeiro Ponto','A26')
xlswrite(filename,A4,'Primeiro Ponto','A27')
xlswrite(filename,p41,'Primeiro Ponto','C27')
xlswrite(filename,p42,'Primeiro Ponto','D27')
xlswrite(filename,r24o,'Primeiro Ponto','E27')
xlswrite(filename,r24a,'Primeiro Ponto','F27')

%Tabela com todos os coeficientes e R2

EA1 = -8.314*p11*1000;
EA2 = -8.314*p21*1000;
EA3 = -8.314*p31*1000;
EA4 = -8.314*p41*1000;

Fator1 = (exp(p12)*EA1)/8.314;
Fator2 = (exp(p22)*EA2)/8.314;
Fator3 = (exp(p32)*EA3)/8.314;
Fator4 = (exp(p42)*EA4)/8.314;

Colunas5 = {'Coeficiente angular', 'Coeficiente linear', 'R2
Ordinário', 'R2 Ajustado', 'Energia de Ativação (J/mol)', 'Fator
de frequência'}

CA = [p11;p21;p31;p41];
CL = [p12;p22;p32;p42];
R2O = [r21o;r22o;r23o;r24o];
R2A = [r21a;r22a;r23a;r24a];
EA = [EA1;EA2;EA3;EA4];
Fator = [Fator1;Fator2;Fator3;Fator4]

Titulo5 = {'Cinética'}

xlswrite(filename,Titulo5,'Cinética','A1')
xlswrite(filename,Colunas5,'Cinética','A2')
xlswrite(filename,CA,'Cinética','A3')
xlswrite(filename,CL,'Cinética','B3')
xlswrite(filename,R2O,'Cinética','C3')
xlswrite(filename,R2A,'Cinética','D3')
xlswrite(filename,EA,'Cinética','E3')
xlswrite(filename,Fator,'Cinética','F3')

%Termodinâmica

%Energia de Gibbs, Entalpia e Entropia para cada ponto de perda de
massa + o total

%Primeiro Ponto
Gibbs11 = EA1+8.314*1000/x1(1)*log((1.3806505*10^(-
23)*1000/x1(1))/(6.63*10^(-34)*Fator1));
Gibbs12 = EA1+8.314*1000/x1(2)*log((1.3806505*10^(-
23)*1000/x1(2))/(6.63*10^(-34)*Fator1));

```

```
Gibbs13 = EA1+8.314*1000/x1(3)*log((1.3806505*10^(-
23)*1000/x1(3))/(6.63*10^(-34)*Fator1));
Gibbs14 = EA1+8.314*1000/x1(4)*log((1.3806505*10^(-
23)*1000/x1(4))/(6.63*10^(-34)*Fator1));
Gibbs15 = EA1+8.314*1000/x1(5)*log((1.3806505*10^(-
23)*1000/x1(5))/(6.63*10^(-34)*Fator1));
```

```
Entalpia11 = EA1-8.314*1000/x1(1)
Entalpia12 = EA1-8.314*1000/x1(2)
Entalpia13 = EA1-8.314*1000/x1(3)
Entalpia14 = EA1-8.314*1000/x1(4)
Entalpia15 = EA1-8.314*1000/x1(5)
```

```
Entropia11 = (Entalpia11-Gibbs11)/(1000/x1(1))
Entropia12 = (Entalpia12-Gibbs12)/(1000/x1(2))
Entropia13 = (Entalpia13-Gibbs13)/(1000/x1(3))
Entropia14 = (Entalpia14-Gibbs14)/(1000/x1(4))
Entropia15 = (Entalpia15-Gibbs15)/(1000/x1(5))
```

```
Gibbs1 = [Gibbs11;Gibbs12;Gibbs13;Gibbs14;Gibbs15]
Entalpia1 =
[Entalpia11;Entalpia12;Entalpia13;Entalpia14;Entalpia15]
Entropia1 =
[Entropia11;Entropia12;Entropia13;Entropia14;Entropia15]
```

%Segundo Ponto

```
Gibbs21 = EA2+8.314*1000/x2(1)*log((1.3806505*10^(-
23)*1000/x2(1))/(6.63*10^(-34)*Fator2));
Gibbs22 = EA2+8.314*1000/x2(2)*log((1.3806505*10^(-
23)*1000/x2(2))/(6.63*10^(-34)*Fator2));
Gibbs23 = EA2+8.314*1000/x2(3)*log((1.3806505*10^(-
23)*1000/x2(3))/(6.63*10^(-34)*Fator2));
Gibbs24 = EA2+8.314*1000/x2(4)*log((1.3806505*10^(-
23)*1000/x2(4))/(6.63*10^(-34)*Fator2));
Gibbs25 = EA2+8.314*1000/x2(5)*log((1.3806505*10^(-
23)*1000/x2(5))/(6.63*10^(-34)*Fator2));
```

```
Entalpia21 = EA2-8.314*1000/x2(1)
Entalpia22 = EA2-8.314*1000/x2(2)
Entalpia23 = EA2-8.314*1000/x2(3)
Entalpia24 = EA2-8.314*1000/x2(4)
Entalpia25 = EA2-8.314*1000/x2(5)
```

```
Entropia21 = (Entalpia21-Gibbs21)/(1000/x2(1))
Entropia22 = (Entalpia22-Gibbs22)/(1000/x2(2))
Entropia23 = (Entalpia23-Gibbs23)/(1000/x2(3))
Entropia24 = (Entalpia24-Gibbs24)/(1000/x2(4))
Entropia25 = (Entalpia25-Gibbs25)/(1000/x2(5))
```

```
Gibbs2 = [Gibbs21;Gibbs22;Gibbs23;Gibbs24;Gibbs25]
Entalpia2 =
[Entalpia21;Entalpia22;Entalpia23;Entalpia24;Entalpia25]
Entropia2 =
[Entropia21;Entropia22;Entropia23;Entropia24;Entropia25]
```

%Terceiro Ponto

```
Gibbs31 = EA3+8.314*1000/x3(1)*log((1.3806505*10^(-
23)*1000/x3(1))/(6.63*10^(-34)*Fator3));
Gibbs32 = EA3+8.314*1000/x3(2)*log((1.3806505*10^(-
23)*1000/x3(2))/(6.63*10^(-34)*Fator3));
```

```
Gibbs33 = EA3+8.314*1000/x3(3)*log((1.3806505*10^(-
23)*1000/x3(3))/(6.63*10^(-34)*Fator3));
Gibbs34 = EA3+8.314*1000/x3(4)*log((1.3806505*10^(-
23)*1000/x3(4))/(6.63*10^(-34)*Fator3));
Gibbs35 = EA3+8.314*1000/x3(5)*log((1.3806505*10^(-
23)*1000/x3(5))/(6.63*10^(-34)*Fator3));
```

```
Entalpia31 = EA3-8.314*1000/x3(1)
Entalpia32 = EA3-8.314*1000/x3(2)
Entalpia33 = EA3-8.314*1000/x3(3)
Entalpia34 = EA3-8.314*1000/x3(4)
Entalpia35 = EA3-8.314*1000/x3(5)
```

```
Entropia31 = (Entalpia31-Gibbs31)/(1000/x3(1))
Entropia32 = (Entalpia32-Gibbs32)/(1000/x3(2))
Entropia33 = (Entalpia33-Gibbs33)/(1000/x3(3))
Entropia34 = (Entalpia34-Gibbs34)/(1000/x3(4))
Entropia35 = (Entalpia35-Gibbs35)/(1000/x3(5))
```

```
Gibbs3 = [Gibbs31;Gibbs32;Gibbs33;Gibbs34;Gibbs35]
Entalpia3 =
[Entalpia31;Entalpia32;Entalpia33;Entalpia34;Entalpia35]
Entropia3 =
[Entropia31;Entropia32;Entropia33;Entropia34;Entropia35]
```

```
%Total
```

```
Gibbs41 = EA4+8.314*1000/x4(1)*log((1.3806505*10^(-
23)*1000/x4(1))/(6.63*10^(-34)*Fator4));
Gibbs42 = EA4+8.314*1000/x4(2)*log((1.3806505*10^(-
23)*1000/x4(2))/(6.63*10^(-34)*Fator4));
Gibbs43 = EA4+8.314*1000/x4(3)*log((1.3806505*10^(-
23)*1000/x4(3))/(6.63*10^(-34)*Fator4));
Gibbs44 = EA4+8.314*1000/x4(4)*log((1.3806505*10^(-
23)*1000/x4(4))/(6.63*10^(-34)*Fator4));
Gibbs45 = EA4+8.314*1000/x4(5)*log((1.3806505*10^(-
23)*1000/x4(5))/(6.63*10^(-34)*Fator4));
```

```
Entalpia41 = EA4-8.314*1000/x4(1)
Entalpia42 = EA4-8.314*1000/x4(2)
Entalpia43 = EA4-8.314*1000/x4(3)
Entalpia44 = EA4-8.314*1000/x4(4)
Entalpia45 = EA4-8.314*1000/x4(5)
```

```
Entropia41 = (Entalpia41-Gibbs41)/(1000/x4(1))
Entropia42 = (Entalpia42-Gibbs42)/(1000/x4(2))
Entropia43 = (Entalpia43-Gibbs43)/(1000/x4(3))
Entropia44 = (Entalpia44-Gibbs44)/(1000/x4(4))
Entropia45 = (Entalpia45-Gibbs45)/(1000/x4(5))
```

```
Gibbs4 = [Gibbs41;Gibbs42;Gibbs43;Gibbs44;Gibbs45]
Entalpia4 =
[Entalpia41;Entalpia42;Entalpia43;Entalpia44;Entalpia45]
Entropia4 =
[Entropia41;Entropia42;Entropia43;Entropia44;Entropia45]
```

```
Colunas = { 'Energia de Ativação (J/mol)', 'Fator de  
frequência', 'Taxa de aquecimento', 'Energia de  
Gibbs', 'Entalpia', 'Entropia' }
```

```
Linhas = [10;13;15;17;20]
```

```
Titulo6 = {'Primeiro ponto de perda de massa'}
```

```
xlswrite(filename, Titulo6, 'Termodinâmica', 'A1')  
xlswrite(filename, Colunas, 'Termodinâmica', 'A2')  
xlswrite(filename, EA1, 'Termodinâmica', 'A3')  
xlswrite(filename, Fator1, 'Termodinâmica', 'B3')  
xlswrite(filename, Linhas, 'Termodinâmica', 'C3')  
xlswrite(filename, Gibbs1, 'Termodinâmica', 'D3')  
xlswrite(filename, Entalpia1, 'Termodinâmica', 'E3')  
xlswrite(filename, Entropia1, 'Termodinâmica', 'F3')
```

```
Titulo7 = {'Segundo ponto de perda de massa'}
```

```
xlswrite(filename, Titulo7, 'Termodinâmica', 'A9')  
xlswrite(filename, Colunas, 'Termodinâmica', 'A10')  
xlswrite(filename, EA2, 'Termodinâmica', 'A11')  
xlswrite(filename, Fator2, 'Termodinâmica', 'B11')  
xlswrite(filename, Linhas, 'Termodinâmica', 'C11')  
xlswrite(filename, Gibbs2, 'Termodinâmica', 'D11')  
xlswrite(filename, Entalpia2, 'Termodinâmica', 'E11')  
xlswrite(filename, Entropia2, 'Termodinâmica', 'F11')
```

```
Titulo8 = {'Terceiro ponto de perda de massa'}
```

```
xlswrite(filename, Titulo8, 'Termodinâmica', 'A17')  
xlswrite(filename, Colunas, 'Termodinâmica', 'A18')  
xlswrite(filename, EA3, 'Termodinâmica', 'A19')  
xlswrite(filename, Fator3, 'Termodinâmica', 'B19')  
xlswrite(filename, Linhas, 'Termodinâmica', 'C19')  
xlswrite(filename, Gibbs3, 'Termodinâmica', 'D19')  
xlswrite(filename, Entalpia3, 'Termodinâmica', 'E19')  
xlswrite(filename, Entropia3, 'Termodinâmica', 'F19')
```

```
Titulo9 = {'Processo completo de perda de massa'}
```

```
xlswrite(filename, Titulo9, 'Termodinâmica', 'A25')  
xlswrite(filename, Colunas, 'Termodinâmica', 'A26')  
xlswrite(filename, EA4, 'Termodinâmica', 'A27')  
xlswrite(filename, Fator4, 'Termodinâmica', 'B27')  
xlswrite(filename, Linhas, 'Termodinâmica', 'C27')  
xlswrite(filename, Gibbs4, 'Termodinâmica', 'D27')  
xlswrite(filename, Entalpia4, 'Termodinâmica', 'E27')  
xlswrite(filename, Entropia4, 'Termodinâmica', 'F27')
```

Anexo 3 – Resultados Kissinger

Os resultados do modelo de Kissinger estão apresentados na Tabela 52, Tabela 53 e Tabela 54.

Tabela 52 - Resultados com modelo de Kissinger para o bagaço de cana-de-açúcar

Taxa de aquecimento (K.min⁻¹)	Energia de Gibbs (J.mol⁻¹)	Entalpia (J.mol⁻¹)	Entropia (J.mol⁻¹.K⁻¹)
13	156.982,97	107.236,69	-81,55
15	157.554,16	107.178,49	-81,65
20	157.799,16	107.153,55	-81,69

Tabela 53 - Resultados com modelo de Kissinger para o bagaço de malte

Taxa de aquecimento (K.min⁻¹)	Energia de Gibbs (J.mol⁻¹)	Entalpia (J.mol⁻¹)	Entropia (J.mol⁻¹.K⁻¹)
10	145.380,01	81.434,30	-114,12
13	146.231,07	81.372,33	-114,23
15	146.804,92	81.330,58	-114,30
20	147.584,35	81.273,91	-114,40

Tabela 54 - Resultados com modelo de Kissinger para a casca de coco

Taxa de aquecimento (K.min⁻¹)	Energia de Gibbs (J.mol⁻¹)	Entalpia (J.mol⁻¹)	Entropia (J.mol⁻¹.K⁻¹)
10	148.737,72	194.959,20	78,80
15	148.268,48	194.909,66	78,72
20	147.986,53	194.879,87	78,67

Anexo 4 – KAS

Código do MATLAB ® para aplicar o modelo cinético de KAS, onde foram importados os dados após a interpolação. A aplicação do modelo foi feita para as três biomassas diferentes, sendo alterado o sheet para cada uma delas, como apresentado no código do Anexo 1.

```

clc;
clear all;
close all;

% Pegando os dados do TG
filename = 'Pirolise.xlsx';
sheet = 2;

% Determinando a matriz Beta - taxa de aquecimento
xlRangebeta = 'A2:A6';
beta = xlsread(filename,sheet,xlRangebeta);

% Determinando a matriz de temperatura em cada taxa de
aquecimento(linhas),
% em cada % de perda de massa (colunas)
xlRangetemperatura = 'B2:K6';
temperatura = xlsread(filename,sheet,xlRangetemperatura);

%Criando a matriz de 1/temperatura
i=1;
j=1;

while i<=5
    while j<=10
        temp(i,j)=1000/(temperatura(i,j)+273);
        j=j+1;
    end
    j=1;
    i=i+1;
end

%Criando a matriz que relaciona a taxa de aquecimento com a
temperatura ,
%que será utilizada no eixo Y dos graficos do modelo KAS
i=1;
j=1;

while i<=5
    while j<=10
        kas(i,j)= log(beta(i,1)/((temperatura(i,j)+273)^2))
        j=j+1;
    end
    j=1;
    i=i+1;
end

%Criando um vetor, o ' no final faz com que seja na
%vertical, sem ele, seria uma única linha com várias colunas

```

```

porcentagem = (.1:.1:1)';

%Gráfico de cada % de perda de massa
figure(1)
plot(temp, kas)

%AQUI EU QUERO COLOCAR OS RESULTADOS DE KAS E TEMP EM UM EXCEL
% Colocando os resultados em um excel
filename='KASgrafico_tese_malte_.xlsx';
Titulo1 = {'KAS'}
xlswrite(filename, Titulo1, 'Gráficos', 'A1');
Coluna1 = {'Porcentagem de perda de massa'};
xlswrite(filename, Coluna1, 'Gráficos', 'A2');
xlswrite(filename, porcentagem, 'Gráficos', 'B2');
Coluna2 = {'Eixo X - 1000/Temperatura'}
xlswrite(filename, Coluna2, 'Gráficos', 'A3');
xlswrite(filename, temp, 'Gráficos', 'B3:K7');
Coluna3 = {'Eixo Y - Ln()'}
xlswrite(filename, Coluna3, 'Gráficos', 'A8');
xlswrite(filename, kas, 'Gráficos', 'B8:K12');

%Determinação da curva de cada % de perda de massa (Colunas)
j=1;
while j<=10
    f2=fit(temp(:,j), kas(:,j), 'poly1')
    %Coeficiente angular e Coeficiente linear
    p11=f2.p1
    p12=f2.p2

    r21=fitlm(temp(:,j), kas(:,j));

    %Determinando o R^2
    r21o = r21.Rsquared.Ordinary;
    r21a = r21.Rsquared.Adjusted;

    %Colocando os resultados em um excel
    filename='KASgrafico_tese_malte_.xlsx';
    Titulo1 = {'KAS'}
    Colunas1 = {'Porcentagem de perda de massa', 'Coeficiente
angular', 'Coeficiente linear', 'R2 Ordinário', 'R2 Ajustado'};
    xlswrite(filename, Titulo1, 'KAS', 'A1');
    xlswrite(filename, Colunas1, 'KAS', 'A2');
    xlswrite(filename, porcentagem, 'KAS', 'A3');
    xlRange1 = strcat('B', num2str(j+2));
    xlswrite(filename, p11, 'KAS', xlRange1);
    xlRange2 = strcat('C', num2str(j+2));
    xlswrite(filename, p12, 'KAS', xlRange2);
    xlRange3 = strcat('D', num2str(j+2));
    xlswrite(filename, r21o, 'KAS', xlRange3);
    xlRange4 = strcat('E', num2str(j+2));
    xlswrite(filename, r21a, 'KAS', xlRange4);

    j=j+1;
end

filename = 'KASgrafico_tese_malte_.xlsx';

sheet = 'KAS';

```

```

xlRangeca = 'B3:B12';

ca = xlsread(filename, sheet, xlRangeca);

xlRangecl = 'C3:C12';

cl = xlsread(filename, sheet, xlRangecl);

%Energia de Ativação
EA = -8.314*1000*ca

%Gráfico de cada % de perda de massa e respectiva energia de
ativação
figure(2)
plot (porcentagem, EA)

%Cálculo dos fatores de frequência para cada mecanismo reacional

%Reação de Primeira ordem
g1 = -log(1-porcentagem);
A1 = (exp(cl)).*EA.*g1./8.314;

%Reação de Ordem 1,5
g2 = 2*[(1-porcentagem).^(-1/2)-1];
A2 = (exp(cl)).*EA.*g2./8.314;

%Reação de Segunda ordem;
g3 = (1-porcentagem).^(-1);
A3 = (exp(cl)).*EA.*g3./8.314;

%Reação de Terceira ordem;
g4 = ((1-porcentagem).^(-2)-1)/2;
A4 = (exp(cl)).*EA.*g4./8.314;

%Difusão unidimensional
g5 = porcentagem.^2;
A5 = (exp(cl)).*EA.*g5./8.314;

%Difusão bidimensional
g6 = (1-porcentagem).*log(1-porcentagem).*porcentagem;
A6 = (exp(cl)).*EA.*g6./8.314;

%Difusão tridimensional
g7 = (1-(1-porcentagem)^(1/3)).^2;
A7 = (exp(cl)).*EA.*g7./8.314;

%Difusão Ginstling-Brounshtein
g8 = (1-(2/3)*porcentagem)-(1-porcentagem)^(2/3);
A8 = (exp(cl)).*EA.*g8./8.314;

%Nucleação A2
g9 = (-log(1-porcentagem)).^(1/2);
A9 = (exp(cl)).*EA.*g9./8.314;

%Nucleação A3
g10 = (-log(1-porcentagem)).^(1/3);
A10 = (exp(cl)).*EA.*g10./8.314;

%Nucleação A15
g11 = (-log(1-porcentagem)).^(2/3);
A11 = (exp(cl)).*EA.*g11./8.314;

```

```

%Nucleação A4
g12 = (-log(1-porcentagem)).^(1/4);
A12 = (exp(c1)).*EA.*g12./8.314;

%Contração geométrica unidimensional
g13 = porcentagem;
A13 = (exp(c1)).*EA.*g13./8.314;

%Contração geométrica bidimensional (area)
g14 = 1-(1-porcentagem).^(1/2);
A14 = (exp(c1)).*EA.*g14./8.314;

%Contração geométrica tridimensional (volume)
g15 = 1-(1-porcentagem).^(1/3);
A15 = (exp(c1)).*EA.*g15./8.314;

%Power law P23
g16 = porcentagem.^(3/2);
A16 = (exp(c1)).*EA.*g16./8.314;

%Power law P2
g17 = porcentagem.^(1/2);
A17 = (exp(c1)).*EA.*g17./8.314;

%Power law P3
g18 = porcentagem.^(1/3);
A18 = (exp(c1)).*EA.*g18./8.314;

%Power law P4
g19 = porcentagem.^(1/4);
A19 = (exp(c1)).*EA.*g19./8.314;

%Colocando os resultados em um excel
filename='KASgrafico_tese_malte_.xlsx';
Titulo1 = {'KAS'}
Colunas1 = {'Porcentagem de perda de massa','Ea','Primeira
ordem','A primeira','Ordem 1,5','A','Segunda ordem',
'A','Terceira ordem','A','Difusão unidimensional','A','Difusão
bidimensional','A','Difusão tridimensional','A','Difusão
Ginstling-Brounshtein','A','Nucleação A2','A','Nucleação A3',
'A','Nucleação A15','A','Nucleação A4','A','Contração
geométrica unidimensional','A','Contração geométrica
bidimensional (area)','A','Contração geométrica tridimensional
(volume)','A','Power law P23','A','Power law P2','A','Power
law P3','A','Power law P4','A'};
xlswrite(filename,Titulo1,1,'A1');
xlswrite(filename,Colunas1,1,'A2');
xlswrite(filename,porcentagem, 1,'A3');
xlswrite(filename,EA,1,'B3');
xlswrite(filename,g1,1,'C3');
xlswrite(filename,A1,1,'D3');
xlswrite(filename,g2,1,'E3');
xlswrite(filename,A2,1,'F3');
xlswrite(filename,g3,1,'G3');
xlswrite(filename,A3,1,'H3');
xlswrite(filename,g4,1,'I3');
xlswrite(filename,A4,1,'J3');
xlswrite(filename,g5,1,'K3');
xlswrite(filename,A5,1,'L3');
xlswrite(filename,g6,1,'M3');

```

```
xlswrite(filename,A6,1,'N3');  
xlswrite(filename,g7,1,'O3');  
xlswrite(filename,A7,1,'P3');  
xlswrite(filename,g8,1,'Q3');  
xlswrite(filename,A8,1,'R3');  
xlswrite(filename,g9,1,'S3');  
xlswrite(filename,A9,1,'T3');  
xlswrite(filename,g10,1,'U3');  
xlswrite(filename,A10,1,'V3');  
xlswrite(filename,g11,1,'W3');  
xlswrite(filename,A11,1,'X3');  
xlswrite(filename,g12,1,'Y3');  
xlswrite(filename,A12,1,'Z3');  
xlswrite(filename,g13,1,'AA3');  
xlswrite(filename,A13,1,'AB3');  
xlswrite(filename,g14,1,'AC3');  
xlswrite(filename,A14,1,'AD3');  
xlswrite(filename,g15,1,'AE3');  
xlswrite(filename,A15,1,'AF3');  
xlswrite(filename,g16,1,'AG3');  
xlswrite(filename,A16,1,'AH3');  
xlswrite(filename,g17,1,'AI3');  
xlswrite(filename,A17,1,'AJ3');  
xlswrite(filename,g18,1,'AK3');  
xlswrite(filename,A18,1,'AL3');  
xlswrite(filename,g19,1,'AM3');  
xlswrite(filename,A19,1,'AN3');
```

Anexo 5 – Resultados KAS

Os resultados dos parâmetros termodinâmicos para o modelo KAS estão apresentados na Tabela 55 e Tabela 56.

Tabela 55 - Resultados do KAS aplicando os mecanismos para o bagaço de malte

Modelo	Conversão												R ² de LnA x Ea
	0,2			0,3			0,4			0,5			
	A (min ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	A (min ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	A (min ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	A (min ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	
G1	3,26E-01	69,3	-260,30	1,29E+01	82,6	-230,90	5,94E+02	94,7	-199,80	1,03E+03	101,8	-195,96	0,9953
G2	3,45E-01	69,2	-259,83	1,41E+01	82,4	-230,15	6,77E+02	94,4	-198,71	1,23E+03	101,3	-194,48	0,9959
G3	1,83E+00	66,0	-245,97	5,16E+01	79,6	-219,36	1,94E+03	91,9	-189,97	2,97E+03	99,0	-187,15	0,9923
G4	4,11E-01	68,8	-258,38	1,88E+01	81,8	-227,76	1,03E+03	93,4	-195,19	2,23E+03	99,8	-189,54	0,9978
G5	5,85E-02	72,5	-274,59	3,25E+00	85,6	-242,35	1,86E+02	97,5	-209,45	3,72E+02	104,5	-204,44	0,9977
G6													
G7	7,51E-03	76,4	-291,65	4,54E-01	89,9	-258,72	2,85E+01	102,0	-225,05	6,33E+01	109,1	-219,16	0,9987
G8	7,16E-03	76,5	-292,06	4,20E-01	90,1	-259,36	2,55E+01	102,2	-225,96	5,46E+01	109,5	-220,39	0,9984
G9	6,91E-01	67,9	-254,06	2,16E+01	81,5	-226,61	8,32E+02	93,9	-197,01	1,24E+03	101,3	-194,43	0,9924
G10	8,87E-01	67,4	-251,99	2,56E+01	81,1	-225,18	9,30E+02	93,6	-196,08	1,32E+03	101,2	-193,93	0,9913
G11	5,38E-01	68,3	-256,14	1,82E+01	81,9	-228,04	7,44E+02	94,2	-197,94	1,16E+03	101,5	-194,94	0,9934
G12	1,01E+00	67,1	-250,95	2,79E+01	80,9	-224,47	9,84E+02	93,5	-195,61	1,36E+03	101,1	-193,67	0,9908
G13	2,92E-01	69,5	-261,21	1,08E+01	83,0	-232,34	4,65E+02	95,3	-201,83	7,43E+02	102,7	-198,67	0,994
G14	1,54E-01	70,7	-266,52	5,90E+00	84,3	-237,39	2,62E+02	96,7	-206,60	4,35E+02	104,1	-203,12	0,9946
G15	1,05E-01	71,4	-269,74	4,05E+00	85,2	-240,52	1,82E+02	97,5	-209,63	3,07E+02	105,0	-206,03	0,9948
G16	1,31E-01	71,0	-267,90	5,93E+00	84,3	-237,34	2,94E+02	96,4	-205,64	5,26E+02	103,6	-201,55	0,9961
G17	6,54E-01	68,0	-254,52	1,98E+01	81,7	-227,33	7,36E+02	94,2	-198,02	1,05E+03	101,8	-195,79	0,9917
G18	8,55E-01	67,5	-252,29	2,42E+01	81,3	-225,66	8,57E+02	93,8	-196,75	1,18E+03	101,5	-194,83	0,9908
G19	9,78E-01	67,2	-251,17	2,67E+01	81,0	-224,83	9,25E+02	93,7	-196,12	1,25E+03	101,3	-194,35	0,9904

Tabela 56 - Resultados do KAS aplicando os mecanismos para a casca de coco

Modelo	Perda de massa (%)												R ² da Equação 5
	30			40			60			70			
	A (min ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	A (min ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	A (min ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	A (min ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	
G1	3,36E+04	101,37	-166,02	7,59E+05	114,70	-141,00	8,57E+01	126,95	-219,14	2,30E-01	151,46	-270,28	0,9953
G2	3,68E+04	101,16	-165,26	8,65E+05	114,36	-139,91	1,09E+02	126,11	-217,16	3,15E-01	150,07	-267,65	0,9959
G3	1,35E+05	98,15	-154,48	2,48E+06	111,64	-131,17	2,34E+02	123,41	-210,79	6,35E-01	146,96	-261,81	0,9923
G4	4,90E+04	100,49	-162,88	1,32E+06	113,27	-136,39	2,46E+02	123,24	-210,38	9,64E-01	145,11	-258,35	0,9978
G5	8,48E+03	104,56	-177,46	2,38E+05	117,70	-150,65	3,37E+01	130,24	-226,90	9,34E-02	155,44	-277,75	0,9977
G6													
G7	1,18E+03	109,13	-193,83	3,64E+04	122,55	-166,25	6,48E+00	136,05	-240,60	2,08E-02	162,09	-290,23	0,9987
G8	1,09E+03	109,31	-194,48	3,26E+04	122,83	-167,16	5,34E+00	136,73	-242,21	1,62E-02	163,19	-292,30	0,9984
G9	5,62E+04	100,17	-161,73	1,06E+06	113,83	-138,21	8,96E+01	126,79	-218,77	2,09E-01	151,88	-271,05	0,9924
G10	6,68E+04	99,77	-160,30	1,19E+06	113,54	-137,28	9,09E+01	126,74	-218,65	2,03E-01	152,01	-271,30	0,9913
G11	4,74E+04	100,57	-163,16	9,49E+05	114,12	-139,14	8,83E+01	126,84	-218,89	2,16E-01	151,74	-270,79	0,9934
G12	7,28E+04	99,58	-159,59	1,26E+06	113,40	-136,81	9,16E+01	126,72	-218,59	2,00E-01	152,08	-271,43	0,9908
G13	2,83E+04	101,77	-167,45	5,94E+05	115,33	-143,03	5,61E+01	128,44	-222,66	1,33E-01	153,86	-274,78	0,994
G14	1,54E+04	103,18	-172,51	3,35E+05	116,81	-147,80	3,44E+01	130,17	-226,73	8,62E-02	155,80	-278,42	0,9946
G15	1,06E+04	104,05	-175,64	2,33E+05	117,76	-150,83	2,46E+01	131,34	-229,51	6,30E-02	157,19	-281,02	0,9948
G16	1,55E+04	103,17	-172,46	3,76E+05	116,52	-146,84	4,35E+01	129,34	-224,78	1,12E-01	154,65	-276,27	0,9961
G17	5,16E+04	100,37	-162,45	9,40E+05	114,15	-139,22	7,25E+01	127,54	-220,53	1,59E-01	153,08	-273,30	0,9917
G18	6,30E+04	99,91	-160,78	1,09E+06	113,75	-137,95	7,89E+01	127,24	-219,82	1,69E-01	152,81	-272,81	0,9908
G19	6,97E+04	99,68	-159,95	1,18E+06	113,55	-137,32	8,24E+01	127,09	-219,47	1,74E-01	152,68	-272,56	0,9904

Anexo 6 – FWO

Código do MATLAB ® para aplicar o modelo cinético de FWO, onde foram importados os dados após a interpolação. A aplicação do modelo foi feita para as três biomassas diferentes, sendo alterado o sheet para cada uma delas, como apresentado no código do Anexo 1.

```

clc;
clear all;
close all;

% Pegando os dados do TG
filename = 'Pirolise.xlsx';
sheet = 1;

% Determinando a matriz Beta - taxa de aquecimento
xlRangebeta = 'A2:A6';
beta = xlsread(filename,sheet,xlRangebeta);

% Determinando a matriz de temperatura em cada taxa de
aquecimento(linhas),
% em cada % de perda de massa (colunas)
xlRangetemperatura = 'B2:K6';
temperatura = xlsread(filename,sheet,xlRangetemperatura);

%Criando a matriz de 1/temperatura
i=1;
j=1;

while i<=5
    while j<=10
        temp(i,j)=1000/(temperatura(i,j)+273);
        j=j+1;
    end
    j=1;
    i=i+1;
end

%Criando um vetor de 2.5 em 2.5, até 82.5, o ' no final faz com
que seja na
%vertical, sem ele, seria uma única linha com várias colunas
porcentagem =(0.1:0.1:1)'

%Criando o eixo Y = log(beta)
i=1;

while i<=5
    fwo(i,1)= log(beta(i,1));
    i=i+1;
end

%Gráfico de cada % de perda de massa
plot(temp,fwo)

```

```

%AQUI EU QUERO COLOCAR OS RESULTADOS DE FWO E TEMP EM UM EXCEL
% Colocando os resultados em um excel
filename='FWOgrafico.xlsx';
Titulo1 = {'FWO'}
xlswrite(filename,Titulo1,2,'A1');
Coluna1 = {'Porcentagem de perda de massa'};
xlswrite(filename, Coluna1,2,'A2');
xlswrite(filename, porcentagem',2,'B2');
Coluna2 = {'Eixo X - 1/Temperatura'}
xlswrite(filename,Coluna2,2,'A3');
xlswrite(filename,temp,2,'B3:K7');
Coluna3 = {'Eixo Y - Ln(beta)'}
xlswrite(filename,Coluna3,2,'A8');
xlswrite(filename,fwo,2,'B8:B12');

%Determinação da curva de cada % de perda de massa
j=1;
while j<=10
    f2=fit(temp(:,j),fwo,'poly1');
    p11=f2.p1;
    p12=f2.p2;

    r21=fitlm(temp(:,j),fwo);

    r21o = r21.Rsquared.Ordinary;
    r21a = r21.Rsquared.Adjusted;

    filename='FWOgrafico.xlsx';
    Titulo1 = {'FWO'}
    Colunas1 = {'Porcentagem de perda de massa','Coeficiente
angular','Coeficiente linear', 'R2 Ordinário', 'R2 Ajustado'};
    xlswrite(filename,Titulo1,'FWO','A1')
    xlswrite(filename,Colunas1,'FWO','A2')
    xlswrite(filename,porcetagem, 'FWO','A3')
    xlRange1 = strcat('B',num2str(j+2));
    xlswrite(filename,p11,'FWO',xlRange1)
    xlRange2 = strcat('C',num2str(j+2));
    xlswrite(filename,p12,'FWO',xlRange2)
    xlRange3 = strcat('D',num2str(j+2));
    xlswrite(filename,r21o,'FWO',xlRange3)
    xlRange4 = strcat('E',num2str(j+2));
    xlswrite(filename,r21a,'FWO',xlRange4)

    j=j+1;
end

filename = 'FWOgrafico.xlsx';

sheet = 'FWO';

xlRangeca = 'B3:B12';

ca = xlsread(filename,sheet,xlRangeca)

xlRangecl = 'C3:C12';

cl = xlsread(filename,sheet,xlRangecl)

```

```
%Criando um vetor, o ' no final faz com que seja na
%vertical, sem ele, seria uma única linha com várias colunas
porcentagem = (.1:.1:1)';
```

```
%Energia de Ativação
EA = -1000*(8.314/0.457)*ca
```

```
%Reação de Primeira ordem
g1 = -log(1-porcentagem)
A1 = (exp(c1)+exp(-2.315)).*8.314.*g1./EA
```

```
%Reação de Ordem 1,5
g2 = 2*[(1-porcentagem).^(-1/2)-1];
A2 = (exp(c1)+exp(-2.315)).*8.314.*g2./EA
```

```
%Reação de Segunda ordem;
g3 = (1-porcentagem).^(-1);
A3 = (exp(c1)+exp(-2.315)).*8.314.*g3./EA
```

```
%Reação de Terceira ordem;
g4 = ((1-porcentagem).^(-2)-1)/2;
A4 = (exp(c1)+exp(-2.315)).*8.314.*g4./EA
```

```
%Difusão unidimensional
g5 = porcentagem.^2;
A5 = (exp(c1)+exp(-2.315)).*8.314.*g5./EA
```

```
%Difusão bidimensional
g6 = (1-porcentagem).*log(1-porcentagem).*porcentagem;
A6 = (exp(c1)+exp(-2.315)).*8.314.*g6./EA
```

```
%Difusão tridimensional
g7 = (1-(1-porcentagem).^(1/3)).^2;
A7 = (exp(c1)+exp(-2.315)).*8.314.*g7./EA
```

```
%Difusão Ginstling-Brounshtein
g8 = (1-(2/3)*porcentagem)-(1-porcentagem).^(2/3);
A8 = (exp(c1)+exp(-2.315)).*8.314.*g8./EA
```

```
%Nucleação A2
g9 = (-log(1-porcentagem)).^(1/2);
A9 = (exp(c1)+exp(-2.315)).*8.314.*g9./EA
```

```
%Nucleação A3
g10 = (-log(1-porcentagem)).^(1/3);
A10 = (exp(c1)+exp(-2.315)).*8.314.*g10./EA
```

```
%Nucleação A15
g11 = (-log(1-porcentagem)).^(2/3);
A11 = (exp(c1)+exp(-2.315)).*8.314.*g11./EA
```

```
%Nucleação A4
g12 = (-log(1-porcentagem)).^(1/4);
A12 = (exp(c1)+exp(-2.315)).*8.314.*g12./EA
```

```
%Contração geométrica unidimensional
g13 = porcentagem;
A13 = (exp(c1)+exp(-2.315)).*8.314.*g13./EA
```

```

%Contração geométrica bidimensional (area)
g14 = 1-(1-porcentagem).^(1/2);
A14 = (exp(c1)+exp(-2.315)).*8.314.*g14./EA

%Contração geométrica tridimensional (volume)
g15 = 1-(1-porcentagem).^(1/3);
A15 = (exp(c1)+exp(-2.315)).*8.314.*g15./EA

%Power law P23
g16 = porcentagem.^(3/2);
A16 = (exp(c1)+exp(-2.315)).*8.314.*g16./EA

%Power law P2
g17 = porcentagem.^(1/2);
A17 = (exp(c1)+exp(-2.315)).*8.314.*g17./EA

%Power law P3
g18 = porcentagem.^(1/3);
A18 = (exp(c1)+exp(-2.315)).*8.314.*g18./EA

%Power law P4
g19 = porcentagem.^(1/4);
A19 = (exp(c1)+exp(-2.315)).*8.314.*g19./EA

%Colocando os resultados em um excel
filename='FWOgrafico_alterado.xlsx';
Titulo1 = {'FWO'}
Colunas1 = {'Porcentagem de perda de massa','Ea','Primeira
ordem', 'A primeira','Ordem 1,5', 'A','Segunda ordem',
'A','Terceira ordem', 'A','Difusão unidimensional', 'A','Difusão
bidimensional', 'A','Difusão tridimensional', 'A','Difusão
Ginstling-Brounshtein', 'A', 'Nucleação A2','A','Nucleação A3',
'A', 'Nucleação A15', 'A', 'Nucleação A4', 'A','Contração
geométrica unidimensional', 'A', 'Contração geométrica
bidimensional (area)', 'A', 'Contração geométrica tridimensional
(volume)', 'A','Power law P23', 'A', 'Power law P2', 'A', 'Power
law P3', 'A', 'Power law P4', 'A'};
xlswrite(filename,Titulo1,1,'A1');
xlswrite(filename,Colunas1,1,'A2');
xlswrite(filename,porcentagem, 1,'A3');
xlswrite(filename,Ea,1,'B3');
xlswrite(filename,g1,1,'C3');
xlswrite(filename,A1,1,'D3');
xlswrite(filename,g2,1,'E3');
xlswrite(filename,A2,1,'F3');
xlswrite(filename,g3,1,'G3');
xlswrite(filename,A3,1,'H3');
xlswrite(filename,g4,1,'I3');
xlswrite(filename,A4,1,'J3');
xlswrite(filename,g5,1,'K3');
xlswrite(filename,A5,1,'L3');
xlswrite(filename,g6,1,'M3');
xlswrite(filename,A6,1,'N3');
xlswrite(filename,g7,1,'O3');
xlswrite(filename,A7,1,'P3');
xlswrite(filename,g8,1,'Q3');
xlswrite(filename,A8,1,'R3');
xlswrite(filename,g9,1,'S3');
xlswrite(filename,A9,1,'T3');
xlswrite(filename,g10,1,'U3');

```

```
xlswrite(filename,A10,1,'V3');  
xlswrite(filename,g11,1,'W3');  
xlswrite(filename,A11,1,'X3');  
xlswrite(filename,g12,1,'Y3');  
xlswrite(filename,A12,1,'Z3');  
xlswrite(filename,g13,1,'AA3');  
xlswrite(filename,A13,1,'AB3');  
xlswrite(filename,g14,1,'AC3');  
xlswrite(filename,A14,1,'AD3');  
xlswrite(filename,g15,1,'AE3');  
xlswrite(filename,A15,1,'AF3');  
xlswrite(filename,g16,1,'AG3');  
xlswrite(filename,A16,1,'AH3');  
xlswrite(filename,g17,1,'AI3');  
xlswrite(filename,A17,1,'AJ3');  
xlswrite(filename,g18,1,'AK3');  
xlswrite(filename,A18,1,'AL3');  
xlswrite(filename,g19,1,'AM3');  
xlswrite(filename,A19,1,'AN3');
```

Anexo 7 – Resultados FWO

Os resultados dos parâmetros termodinâmicos para o modelo FWO estão apresentados na Tabela 57 e Tabela 58.

Tabela 57 - Resultados do FWO aplicando os mecanismos para o bagaço de malte

Modelo	Perda de massa (%)												R ² da Equação 5
	20			30			40			50			
	A (min ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	A (min ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	A (min ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	A (min ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	
G1	8,44E-02	104,69	-271,55	1,10E+00	136,73	-251,34	2,29E+01	170,38	-226,87	3,74E+01	183,11	-223,53	0,9989
G2	8,93E-02	104,58	-271,08	1,21E+00	136,54	-250,58	2,61E+01	170,07	-225,79	4,47E+01	182,65	-222,05	0,9993
G3	4,73E-01	101,42	-257,22	4,41E+00	133,71	-239,80	7,47E+01	167,56	-217,04	1,08E+02	180,35	-214,72	0,9983
G4	1,06E-01	104,25	-269,62	1,61E+00	135,91	-248,20	3,98E+01	169,06	-222,27	8,09E+01	181,10	-217,12	0,9999
G5	1,51E-02	107,95	-285,84	2,78E-01	139,73	-262,79	7,17E+00	173,15	-236,53	1,35E+01	185,77	-232,01	0,9991
G6													-
G7	1,94E-03	111,84	-302,90	3,88E-02	144,02	-279,15	1,10E+00	177,63	-252,12	2,30E+00	190,39	-246,73	0,9994
G8	1,85E-03	111,93	-303,31	3,59E-02	144,19	-279,80	9,84E-01	177,89	-253,04	1,98E+00	190,77	-247,96	0,9993
G9	1,79E-01	103,27	-265,31	1,85E+00	135,61	-247,05	3,20E+01	169,58	-224,08	4,49E+01	182,63	-222,01	0,9977
G10	2,29E-01	102,79	-263,23	2,19E+00	135,24	-245,62	3,58E+01	169,31	-223,15	4,77E+01	182,47	-221,50	0,9971
G11	1,39E-01	103,74	-267,39	1,55E+00	135,98	-248,48	2,86E+01	169,85	-225,01	4,22E+01	182,79	-222,52	0,9982
G12	2,60E-01	102,55	-262,19	2,39E+00	135,05	-244,91	3,79E+01	169,18	-222,69	4,92E+01	182,40	-221,25	0,9967
G13	7,56E-02	104,89	-272,46	9,27E-01	137,11	-252,78	1,79E+01	170,96	-228,91	2,70E+01	183,96	-226,25	0,9982
G14	3,99E-02	106,11	-277,77	5,05E-01	138,43	-257,83	1,01E+01	172,33	-233,68	1,58E+01	185,36	-230,70	0,9985
G15	2,71E-02	106,84	-280,99	3,46E-01	139,25	-260,96	7,02E+00	173,20	-236,71	1,11E+01	186,27	-233,61	0,9987
G16	3,38E-02	106,42	-279,15	5,08E-01	138,42	-257,78	1,13E+01	172,06	-232,72	1,91E+01	184,87	-229,13	0,9988
G17	1,69E-01	103,37	-265,77	1,69E+00	135,80	-247,77	2,83E+01	169,87	-225,10	3,81E+01	183,06	-223,37	0,9971
G18	2,21E-01	102,86	-263,54	2,07E+00	135,36	-246,10	3,30E+01	169,51	-223,83	4,28E+01	182,76	-222,41	0,9966
G19	2,53E-01	102,61	-262,42	2,29E+00	135,14	-245,27	3,56E+01	169,32	-223,19	4,53E+01	182,61	-221,93	0,9963

Tabela 58 - Resultados do FWO aplicando os mecanismos para a casca de coco

Modelo	Perda de massa (%)											
	30			40			60			70		
	A (min ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	A (min ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	A (min ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	A (min ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
G1	6,12E+02	198,69	-199,32	9,69E+03	234,26	-177,26	5,05E+00	206,36	-242,69	1,06E-01	197,04	-276,68
G2	6,70E+02	198,48	-198,57	1,10E+04	233,92	-176,17	6,40E+00	205,52	-240,71	1,46E-01	195,64	-274,05
G3	2,45E+03	195,47	-187,78	3,16E+04	231,20	-167,42	1,38E+01	202,82	-234,34	2,94E-01	192,54	-268,21
G4	8,93E+02	197,81	-196,18	1,69E+04	232,82	-172,65	1,45E+01	202,65	-233,94	4,46E-01	190,69	-264,75
G5	1,54E+02	201,88	-210,77	3,03E+03	237,26	-186,91	1,98E+00	209,65	-250,45	4,33E-02	201,02	-284,15
G6												
G7	2,16E+01	206,45	-227,14	4,65E+02	242,10	-202,50	3,81E-01	215,46	-264,16	9,65E-03	207,66	-296,63
G8	1,99E+01	206,63	-227,78	4,16E+02	242,39	-203,42	3,15E-01	216,14	-265,76	7,52E-03	208,77	-298,69
G9	1,02E+03	197,49	-195,03	1,36E+04	233,39	-174,46	5,27E+00	206,20	-242,32	9,69E-02	197,45	-277,45
G10	1,22E+03	197,10	-193,60	1,52E+04	233,10	-173,53	5,35E+00	206,15	-242,20	9,39E-02	197,59	-277,70
G11	8,63E+02	197,89	-196,46	1,21E+04	233,68	-175,39	5,20E+00	206,25	-242,45	9,99E-02	197,32	-277,19
G12	1,33E+03	196,90	-192,89	1,60E+04	232,95	-173,07	5,39E+00	206,13	-242,14	9,25E-02	197,66	-277,83
G13	5,15E+02	199,09	-200,76	7,59E+03	234,89	-179,29	3,30E+00	207,85	-246,21	6,18E-02	199,44	-281,18
G14	2,80E+02	200,50	-205,81	4,28E+03	236,37	-184,06	2,02E+00	209,58	-250,28	3,99E-02	201,38	-284,82
G15	1,92E+02	201,37	-208,94	2,97E+03	237,31	-187,09	1,45E+00	210,75	-253,06	2,92E-02	202,76	-287,42
G16	2,82E+02	200,49	-205,76	4,80E+03	236,07	-183,10	2,56E+00	208,75	-248,33	5,17E-02	200,23	-282,67
G17	9,40E+02	197,69	-195,75	1,20E+04	233,70	-175,48	4,27E+00	206,95	-244,08	7,39E-02	198,65	-279,70
G18	1,15E+03	197,23	-194,08	1,40E+04	233,31	-174,21	4,64E+00	206,65	-243,38	7,84E-02	198,39	-279,21
G19	1,27E+03	197,00	-193,25	1,51E+04	233,11	-173,58	4,85E+00	206,50	-243,02	8,08E-02	198,26	-278,96

Modelo	Perda de massa (%)						R ² da Equação 5
	80			90			
	A (min ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	A (min ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	
G1	3,06E-02	219,66	-289,23	3,51E-02	263,56	-289,94	0,9773
G2	4,71E-02	217,19	-285,66	6,58E-02	259,02	-284,70	0,9727
G3	9,52E-02	213,12	-279,80	1,52E-01	252,99	-277,73	0,9669
G4	2,28E-01	208,06	-272,52	7,54E-01	241,47	-264,44	0,9389
G5	1,22E-02	224,99	-296,89	1,23E-02	271,08	-298,63	0,9818
G6							
G7	3,28E-03	232,56	-307,80	4,37E-03	278,55	-307,25	0,9753
G8	2,37E-03	234,43	-310,49	2,81E-03	281,73	-310,93	0,9784
G9	2,42E-02	221,04	-291,20	2,31E-02	266,56	-293,41	0,9789
G10	2,23E-02	221,49	-291,86	2,01E-02	267,56	-294,57	0,9792
G11	2,61E-02	220,58	-290,54	2,65E-02	265,56	-292,25	0,9785
G12	2,14E-02	221,72	-292,19	1,88E-02	268,06	-295,14	0,9792
G13	1,52E-02	223,70	-295,04	1,37E-02	270,32	-297,75	0,9813
G14	1,05E-02	225,83	-298,11	1,04E-02	272,30	-300,04	0,9799
G15	7,90E-03	227,49	-300,49	8,16E-03	274,06	-302,06	0,9792
G16	1,36E-02	224,34	-295,97	1,30E-02	270,70	-298,19	0,9818
G17	1,70E-02	223,05	-294,11	1,44E-02	269,94	-297,31	0,9805
G18	1,77E-02	222,84	-293,80	1,47E-02	269,82	-297,17	0,9801
G19	1,80E-02	222,73	-293,65	1,48E-02	269,75	-297,10	0,98

Continuação da Tabela 58 - Resultados do FWO aplicando os mecanismos para a casca de coco.

Anexo 8 – Coats-Redfern

Código do MATLAB® para aplicar o modelo cinético de Coats-Redfern.

```

clc;
clear all;
close all;

% Pegando os dados do TG
filename = 'Pirolise.xlsx';
sheet = 1;

% Determinando a matriz Beta - taxa de aquecimento
xlRangebeta = 'A2:A6';
beta = xlsread(filename,sheet,xlRangebeta);

% Determinando a matriz de temperatura em cada taxa de aquecimento(linhas),
% em cada % de perda de massa (colunas)
xlRangetemperatura = 'B2:J6';
temperatura = xlsread(filename,sheet,xlRangetemperatura);

%Criando a matriz de 1000/temperatura
i=1;
j=1;

while i<=5
    while j<=9
        temp(i,j)=1000/(temperatura(i,j)+273);
        j=j+1;
    end
    j=1;
    i=i+1;
end

temp=temp';

%Criando um vetor de .1 em .1, até 0.9, o ' no final faz com que seja na
%vertical, sem ele, seria uma única linha com várias colunas
porcentagem =(0.1:0.1:0.9)';

%Reação de Primeira ordem
g1 = -log(1-porcentagem);

i=1;
j=1;

while i<=5;
    while j<=9;
        yg1(i,j)= log(g1(j,1)/((temperatura(i,j)+273)^2));
        j=j+1;
    end
    j=1;
    i=i+1;
end

yg1 = yg1';

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';

```

```

Titulo1 = {'Coats Redfern'};
xlswrite(filename,Titulo1,'grafico_g1','A1');
Coluna1 = {'Eixo X - 1000/Temperatura'};
xlswrite(filename,Coluna1,'grafico_g1','A2');
xlswrite(filename, temp,'grafico_g1','B2:F10');
Coluna2 = {'Eixo Y - Ln()'};
xlswrite(filename,Coluna2,'grafico_g1','A12');
xlswrite(filename,yg1,'grafico_g1','B12:F20');

%Determinação da curva de cada taxa de aquecimento(linhas)
j=1;
while j<=5;
f2=fit(temp(:,j),yg1(:,j),'poly1');

%Coeficiente angular e Coeficiente linear
p11=f2.p1;
p12=f2.p2;

r21=fitlm(temp(:,j),yg1(:,j));

%Determinando o R^2
r21o = r21.Rsquared.Ordinary;

%Energia de Ativação
Ea = -p11*8.314*1000;

%Fator de Frequência
A = log(p12)*Ea*beta(j,1)/8.314;

%Colocando os resultados em um excel
filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
Colunas1 = {'Taxa de aquecimento','Coeficiente angular','Coeficiente linear', 'R2
Ordinário','Energia de ativação','Fator de frequência'};
xlswrite(filename,Titulo1,'g1','A1');
xlswrite(filename,Colunas1,'g1','A2');
xlswrite(filename,beta,'g1','A3:A7');
xlRange1 = strcat('B',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p11,'g1',xlRange1);
xlRange2 = strcat('C',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p12,'g1',xlRange2);
xlRange3 = strcat('D',num2str(j+2));
xlswrite(filename,r21o,'g1',xlRange3);
xlRange4 = strcat('E',num2str(j+2));
xlswrite(filename,Ea,'g1',xlRange4);
xlRange5 = strcat('F',num2str(j+2));
xlswrite(filename,A,'g1',xlRange5);

j=j+1;

end

%Reação de Ordem 1,5
g2 = 2*[(1-porcentagem).^(-1/2)-1];

i=1;
j=1;

while i<=5

```

```

    while j<=9;
    yg2(i,j)= log(g2(j,1)/((temperatura(i,j)+273)^2));
    j=j+1;
    end
    j=1;
    i=i+1;
end

yg2 = yg2';

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
xlswrite(filename,Titulo1,'grafico_g2','A1');
Coluna1 = {'Eixo X - 1000/Temperatura'};
xlswrite(filename,Coluna1,'grafico_g2','A2');
xlswrite(filename,temp,'grafico_g2','B2:F10');
Coluna2 = {'Eixo Y - Ln()'};
xlswrite(filename,Coluna2,'grafico_g2','A12');
xlswrite(filename,yg2,'grafico_g2','B12:F20');

j=1;
while j<=5;
f2=fit(temp(:,j),yg2(:,j),'poly1');
p11=f2.p1;
p12=f2.p2;
r21=fitlm(temp(:,j),yg2(:,j));
r21o = r21.Rsquared.Ordinary;
Ea = -p11*8.314*1000;
A = log(p12)*Ea*beta(j,1)/8.314;

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
Colunas1 = {'Taxa de aquecimento','Coeficiente angular','Coeficiente linear', 'R2
Ordinário','Energia de ativação','Fator de frequência'};
xlswrite(filename,Titulo1,'g2','A1');
xlswrite(filename,Colunas1,'g2','A2');
xlswrite(filename,beta,'g2','A3:A7');
xlRange1 = strcat('B',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p11,'g2',xlRange1);
xlRange2 = strcat('C',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p12,'g2',xlRange2);
xlRange3 = strcat('D',num2str(j+2));
xlswrite(filename,r21o,'g2',xlRange3);
xlRange4 = strcat('E',num2str(j+2));
xlswrite(filename,Ea,'g2',xlRange4);
xlRange5 = strcat('F',num2str(j+2));
xlswrite(filename,A,'g2',xlRange5);

j=j+1;

end

%Reação de Segunda ordem;
g3 = (1-porcentagem).^(-1);

i=1;
j=1;

while i<=5
    while j<=9;

```

```

    yg3(i,j)= log(g3(j,1)/((temperatura(i,j)+273)^2));
    j=j+1;
end
j=1;
i=i+1;
end

yg3 = yg3';

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
xlswrite(filename,Titulo1,'grafico_g3','A1');
Coluna1 = {'Eixo X - 1000/Temperatura'};
xlswrite(filename,Coluna1,'grafico_g3','A2');
xlswrite(filename,temp,'grafico_g3','B2:F10');
Coluna2 = {'Eixo Y - Ln()'};
xlswrite(filename,Coluna2,'grafico_g3','A12');
xlswrite(filename,yg3,'grafico_g3','B12:F20');

j=1;
while j<=5;
f2=fit(temp(:,j),yg3(:,j),'poly1');

p11=f2.p1;
p12=f2.p2;
r21=fitlm(temp(:,j),yg3(:,j));
r21o = r21.Rsquared.Ordinary;
Ea = -p11*8.314*1000;
A = log(p12)*Ea*beta(j,1)/8.314;

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
Colunas1 = {'Taxa de aquecimento','Coeficiente angular','Coeficiente linear', 'R2
Ordinário','Energia de ativação','Fator de frequência'};
xlswrite(filename,Titulo1,'g3','A1');
xlswrite(filename,Colunas1,'g3','A2');
xlswrite(filename,beta,'g3','A3:A7');
xlRange1 = strcat('B',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p11,'g3',xlRange1);
xlRange2 = strcat('C',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p12,'g3',xlRange2);
xlRange3 = strcat('D',num2str(j+2));
xlswrite(filename,r21o,'g3',xlRange3);
xlRange4 = strcat('E',num2str(j+2));
xlswrite(filename,Ea,'g3',xlRange4);
xlRange5 = strcat('F',num2str(j+2));
xlswrite(filename,A,'g3',xlRange5);

j=j+1;

end

%Reação de Terceira ordem;
g4 = ((1-porcentagem).^(-2)-1)/2;

i=1;
j=1;

while i<=5
    while j<=9;

```

```

    yg4(i,j)= log(g4(j,1)/((temperatura(i,j)+273)^2));
    j=j+1;
end
j=1;
i=i+1;
end

yg4 = yg4';

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
xlswrite(filename,Titulo1,'grafico_g4','A1');
Coluna1 = {'Eixo X - 1000/Temperatura'};
xlswrite(filename,Coluna1,'grafico_g4','A2');
xlswrite(filename, temp,'grafico_g4','B2:F10');
Coluna2 = {'Eixo Y - Ln()'};
xlswrite(filename,Coluna2,'grafico_g4','A12');
xlswrite(filename,yg4,'grafico_g4','B12:F20');

j=1;
while j<=5;
f2=fit(temp(:,j),yg4(:,j),'poly1');
p11=f2.p1;
p12=f2.p2;
r21=fitlm(temp(:,j),yg4(:,j));
r21o = r21.Rsquared.Ordinary;
Ea = -p11*8.314*1000;
A = log(p12)*Ea*beta(j,1)/8.314;

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
Colunas1 = {'Taxa de aquecimento','Coeficiente angular','Coeficiente linear', 'R2
Ordinário','Energia de ativação','Fator de frequência'};
xlswrite(filename,Titulo1,'g4','A1');
xlswrite(filename,Colunas1,'g4','A2');
xlswrite(filename,beta,'g4','A3:A7');
xlRange1 = strcat('B',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p11,'g4',xlRange1);
xlRange2 = strcat('C',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p12,'g4',xlRange2);
xlRange3 = strcat('D',num2str(j+2));
xlswrite(filename,r21o,'g4',xlRange3);
xlRange4 = strcat('E',num2str(j+2));
xlswrite(filename,Ea,'g4',xlRange4);
xlRange5 = strcat('F',num2str(j+2));
xlswrite(filename,A,'g4',xlRange5);

j=j+1;

end

%Difusão unidimensional
g5 = porcentagem.^2;

i=1;
j=1;

while i<=5
    while j<=9;
        yg5(i,j)= log(g5(j,1)/((temperatura(i,j)+273)^2));

```

```

j=j+1;
end
j=1;
i=i+1;
end

```

```
yg5 = yg5';
```

```

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
xlswrite(filename,Titulo1,'grafico_g5','A1');
Coluna1 = {'Eixo X - 1000/Temperatura'};
xlswrite(filename,Coluna1,'grafico_g5','A2');
xlswrite(filename,temp,'grafico_g5','B2:F10');
Coluna2 = {'Eixo Y - Ln()'};
xlswrite(filename,Coluna2,'grafico_g5','A12');
xlswrite(filename,yg5,'grafico_g5','B12:F20');

```

```

j=1;
while j<=5;
f2=fit(temp(:,j),yg5(:,j),'poly1');

```

```

p11=f2.p1;
p12=f2.p2;
r21=fitlm(temp(:,j),yg5(:,j));
r21o = r21.Rsquared.Ordinary;
Ea = -p11*8.314*1000;
A = log(p12)*Ea*beta(j,1)/8.314;

```

```

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
Colunas1 = {'Taxa de aquecimento','Coeficiente angular','Coeficiente linear','R2
Ordinário','Energia de ativação','Fator de frequência'};
xlswrite(filename,Titulo1,'g5','A1');
xlswrite(filename,Colunas1,'g5','A2');
xlswrite(filename,beta,'g5','A3:A7');
xlRange1 = strcat('B',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p11,'g5',xlRange1);
xlRange2 = strcat('C',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p12,'g5',xlRange2);
xlRange3 = strcat('D',num2str(j+2));
xlswrite(filename,r21o,'g5',xlRange3);
xlRange4 = strcat('E',num2str(j+2));
xlswrite(filename,Ea,'g5',xlRange4);
xlRange5 = strcat('F',num2str(j+2));
xlswrite(filename,A,'g5',xlRange5);

```

```
j=j+1;
```

```
end
```

```
%Difusão bidimensional
```

```
g6 = (1-porcentagem).*log(1-porcentagem)+porcentagem;
```

```
i=1;
```

```
j=1;
```

```
while i<=5
```

```
while j<=9;
```

```
yg6(i,j)= log(g6(j,1)/((temperatura(i,j)+273)^2));
```

```

j=j+1;
end
j=1;
i=i+1;
end
yg6 = yg6';

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
xlswrite(filename,Titulo1,'grafico_g6','A1');
Coluna1 = {'Eixo X - 1000/Temperatura'};
xlswrite(filename,Coluna1,'grafico_g6','A2');
xlswrite(filename,temp,'grafico_g6','B2:F10');
Coluna2 = {'Eixo Y - Ln()'};
xlswrite(filename,Coluna2,'grafico_g6','A12');
xlswrite(filename,yg6,'grafico_g6','B12:F20');

j=1;
while j<=5;
f2=fit(temp(:,j),yg6(:,j),'poly1');
p11=f2.p1;
p12=f2.p2;
r21=fitlm(temp(:,j),yg6(:,j));
r21o = r21.Rsquared.Ordinary;
Ea = -p11*8.314*1000;
A = log(p12)*Ea*beta(j,1)/8.314;

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
Colunas1 = {'Taxa de aquecimento','Coeficiente angular','Coeficiente linear','R2
Ordinário','Energia de ativação','Fator de frequência'};
xlswrite(filename,Titulo1,'g6','A1');
xlswrite(filename,Colunas1,'g6','A2');
xlswrite(filename,beta,'g6','A3:A7');
xlRange1 = strcat('B',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p11,'g6',xlRange1);
xlRange2 = strcat('C',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p12,'g6',xlRange2);
xlRange3 = strcat('D',num2str(j+2));
xlswrite(filename,r21o,'g6',xlRange3);
xlRange4 = strcat('E',num2str(j+2));
xlswrite(filename,Ea,'g6',xlRange4);
xlRange5 = strcat('F',num2str(j+2));
xlswrite(filename,A,'g6',xlRange5);

j=j+1;

end

%Difusão tridimensional
g7 = (1-(1-porcentagem).^(1/3)).^2;

i=1;
j=1;

while i<=5
while j<=9;
yg7(i,j)= log(g7(j,1)/((temperatura(i,j)+273)^2));
j=j+1;

```

```

    end
    j=j+1;
    i=i+1;
end
yg7 = yg7';

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
xlswrite(filename,Titulo1,'grafico_g7','A1');
Coluna1 = {'Eixo X - 1000/Temperatura'};
xlswrite(filename,Coluna1,'grafico_g7','A2');
xlswrite(filename,temp,'grafico_g7','B2:F10');
Coluna2 = {'Eixo Y - Ln()'};
xlswrite(filename,Coluna2,'grafico_g7','A12');
xlswrite(filename,yg7,'grafico_g7','B12:F20');

j=1;
while j<=5;
f2=fit(temp(:,j),yg7(:,j),'poly1');
p11=f2.p1;
p12=f2.p2;
r21=fitlm(temp(:,j),yg7(:,j));
r21o = r21.Rsquared.Ordinary;
Ea = -p11*8.314*1000;
A = log(p12)*Ea*beta(j,1)/8.314;

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
Colunas1 = {'Taxa de aquecimento','Coeficiente angular','Coeficiente linear','R2
Ordinário','Energia de ativação','Fator de frequência'};
xlswrite(filename,Titulo1,'g7','A1');
xlswrite(filename,Colunas1,'g7','A2');
xlswrite(filename,beta,'g7','A3:A7');
xlRange1 = strcat('B',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p11,'g7',xlRange1);
xlRange2 = strcat('C',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p12,'g7',xlRange2);
xlRange3 = strcat('D',num2str(j+2));
xlswrite(filename,r21o,'g7',xlRange3);
xlRange4 = strcat('E',num2str(j+2));
xlswrite(filename,Ea,'g7',xlRange4);
xlRange5 = strcat('F',num2str(j+2));
xlswrite(filename,A,'g7',xlRange5);

j=j+1;

end

%Difusão Ginstling-Brounshtein
g8 = (1-(2/3)*porcentagem)-(1-porcentagem).^(2/3);

i=1;
j=1;

while i<=5
    while j<=9;
        yg8(i,j)= log(g8(j,1)/((temperatura(i,j)+273)^2));
        j=j+1;
    end
    i=i+1;
end
j=1;

```

```

    i=i+1;
end

yg8 = yg8';

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
xlswrite(filename,Titulo1,'grafico_g8','A1');
Coluna1 = {'Eixo X - 1000/Temperatura'};
xlswrite(filename,Coluna1,'grafico_g8','A2');
xlswrite(filename,temp,'grafico_g8','B2:F10');
Coluna2 = {'Eixo Y - Ln()'};
xlswrite(filename,Coluna2,'grafico_g8','A12');
xlswrite(filename,yg8,'grafico_g8','B12:F20');

j=1;
while j<=5;
f2=fit(temp(:,j),yg8(:,j),'poly1');
p11=f2.p1;
p12=f2.p2;
r21=fitlm(temp(:,j),yg8(:,j));
r21o = r21.Rsquared.Ordinary;
Ea = -p11*8.314*1000;
A = log(p12)*Ea*beta(j,1)/8.314;

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
Colunas1 = {'Taxa de aquecimento','Coeficiente angular','Coeficiente linear','R2
Ordinário','Energia de ativação','Fator de frequência'};
xlswrite(filename,Titulo1,'g8','A1');
xlswrite(filename,Colunas1,'g8','A2');
xlswrite(filename,beta,'g8','A3:A7');
xlRange1 = strcat('B',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p11,'g8',xlRange1);
xlRange2 = strcat('C',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p12,'g8',xlRange2);
xlRange3 = strcat('D',num2str(j+2));
xlswrite(filename,r21o,'g8',xlRange3);
xlRange4 = strcat('E',num2str(j+2));
xlswrite(filename,Ea,'g8',xlRange4);
xlRange5 = strcat('F',num2str(j+2));
xlswrite(filename,A,'g8',xlRange5);

j=j+1;
end

%Nucleação A2
g9 = (-log(1-porcentagem)).^(1/2);

i=1;
j=1;

while i<=5
    while j<=9;
        yg9(i,j)= log(g9(j,1)/((temperatura(i,j)+273)^2));
        j=j+1;
    end
end

```

```

j=1;
i=i+1;
end

yg9 = yg9';

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
xlswrite(filename,Titulo1,'grafico_g9','A1');
Coluna1 = {'Eixo X - 1000/Temperatura'};
xlswrite(filename,Coluna1,'grafico_g9','A2');
xlswrite(filename,temp,'grafico_g9','B2:F10');
Coluna2 = {'Eixo Y - Ln()'};
xlswrite(filename,Coluna2,'grafico_g9','A12');
xlswrite(filename,yg9,'grafico_g9','B12:F20');

j=1;
while j<=5;
f2=fit(temp(:,j),yg9(:,j),'poly1');
p11=f2.p1;
p12=f2.p2;
r21=fitlm(temp(:,j),yg9(:,j));
r21o = r21.Rsquared.Ordinary;
Ea = -p11*8.314*1000;
A = log(p12)*Ea*beta(j,1)/8.314;

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
Colunas1 = {'Taxa de aquecimento','Coeficiente angular','Coeficiente linear','R2
Ordinário','Energia de ativação','Fator de frequência'};
xlswrite(filename,Titulo1,'g9','A1');
xlswrite(filename,Colunas1,'g9','A2');
xlswrite(filename,beta,'g9','A3:A7');
xlRange1 = strcat('B',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p11,'g9',xlRange1);
xlRange2 = strcat('C',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p12,'g9',xlRange2);
xlRange3 = strcat('D',num2str(j+2));
xlswrite(filename,r21o,'g9',xlRange3);
xlRange4 = strcat('E',num2str(j+2));
xlswrite(filename,Ea,'g9',xlRange4);
xlRange5 = strcat('F',num2str(j+2));
xlswrite(filename,A,'g9',xlRange5);

j=j+1;
end

%Nucleação A3
g10 = (-log(1-porcentagem)).^(1/3);

i=1;
j=1;

while i<=5
while j<=9;
yg10(i,j)= log(g10(j,1)/((temperatura(i,j)+273)^2));
j=j+1;
end

```

```

j=1;
i=i+1;
end
yg10 = yg10';

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
xlswrite(filename,Titulo1,'grafico_g10','A1');
Coluna1 = {'Eixo X - 1000/Temperatura'};
xlswrite(filename,Coluna1,'grafico_g10','A2');
xlswrite(filename,temp,'grafico_g10','B2:F10');
Coluna2 = {'Eixo Y - Ln()'};
xlswrite(filename,Coluna2,'grafico_g10','A12');
xlswrite(filename,yg10,'grafico_g10','B12:F20');

j=1;
while j<=5;
f2=fit(temp(:,j),yg10(:,j),'poly1');
%Coeficiente angular e Coeficiente linear
p11=f2.p1;
p12=f2.p2;
r21=fitlm(temp(:,j),yg10(:,j));
r21o = r21.Rsquared.Ordinary;
Ea = -p11*8.314*1000;
A = log(p12)*Ea*beta(j,1)/8.314;

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
Colunas1 = {'Taxa de aquecimento','Coeficiente angular','Coeficiente linear','R2
Ordinário','Energia de ativação','Fator de frequência'};
xlswrite(filename,Titulo1,'g10','A1');
xlswrite(filename,Colunas1,'g10','A2');
xlswrite(filename,beta,'g10','A3:A7');
xlRange1 = strcat('B',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p11,'g10',xlRange1);
xlRange2 = strcat('C',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p12,'g10',xlRange2);
xlRange3 = strcat('D',num2str(j+2));
xlswrite(filename,r21o,'g10',xlRange3);
xlRange4 = strcat('E',num2str(j+2));
xlswrite(filename,Ea,'g10',xlRange4);
xlRange5 = strcat('F',num2str(j+2));
xlswrite(filename,A,'g10',xlRange5);

j=j+1;

end

%Nucleação A15
g11 = (-log(1-porcentagem)).^(2/3);

i=1;
j=1;

while i<=5
while j<=9;
yg11(i,j)= log(g11(j,1)/((temperatura(i,j)+273)^2));
j=j+1;
end

```

```

j=1;
i=i+1;
end

yg11 = yg11';

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
xlswrite(filename,Titulo1,'grafico_g11','A1');
Coluna1 = {'Eixo X - 1000/Temperatura'};
xlswrite(filename,Coluna1,'grafico_g11','A2');
xlswrite(filename, temp,'grafico_g11','B2:F10');
Coluna2 = {'Eixo Y - Ln()'};
xlswrite(filename,Coluna2,'grafico_g11','A12');
xlswrite(filename,yg11,'grafico_g11','B12:F20');

j=1;
while j<=5;
f2=fit(temp(:,j),yg11(:,j),'poly1');
p11=f2.p1;
p12=f2.p2;
r21=fitlm(temp(:,j),yg11(:,j));
r21o = r21.Rsquared.Ordinary;
Ea = -p11*8.314*1000;
A = log(p12)*Ea*beta(j,1)/8.314;

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
Colunas1 = {'Taxa de aquecimento','Coeficiente angular','Coeficiente linear', 'R2
Ordinário','Energia de ativação','Fator de frequência'};
xlswrite(filename,Titulo1,'g11','A1');
xlswrite(filename,Colunas1,'g11','A2');
xlswrite(filename,beta,'g11','A3:A7');
xlRange1 = strcat('B',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p11,'g11',xlRange1);
xlRange2 = strcat('C',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p12,'g11',xlRange2);
xlRange3 = strcat('D',num2str(j+2));
xlswrite(filename,r21o,'g11',xlRange3);
xlRange4 = strcat('E',num2str(j+2));
xlswrite(filename,Ea,'g11',xlRange4);
xlRange5 = strcat('F',num2str(j+2));
xlswrite(filename,A,'g11',xlRange5);

j=j+1;
end

g12 = (-log(1-porcentagem)).^(1/4);

i=1;
j=1;

while i<=5
while j<=9;
yg12(i,j)= log(g12(j,1)/((temperatura(i,j)+273)^2));
j=j+1;
end
j=1;

```

```

    i=i+1;
end

yg12 = yg12';

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
xlswrite(filename,Titulo1,'grafico_g12','A1');
Coluna1 = {'Eixo X - 1000/Temperatura'};
xlswrite(filename,Coluna1,'grafico_g12','A2');
xlswrite(filename,temp,'grafico_g12','B2:F10');
Coluna2 = {'Eixo Y - Ln()'};
xlswrite(filename,Coluna2,'grafico_g12','A12');
xlswrite(filename,yg12,'grafico_g12','B12:F20');

j=1;
while j<=5;
f2=fit(temp(:,j),yg12(:,j),'poly1');
p11=f2.p1;
p12=f2.p2;
r21=fitlm(temp(:,j),yg12(:,j));
r21o = r21.Rsquared.Ordinary;
Ea = -p11*8.314*1000;
A = log(p12)*Ea*beta(j,1)/8.314;

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
Colunas1 = {'Taxa de aquecimento','Coeficiente angular','Coeficiente linear','R2
Ordinário','Energia de ativação','Fator de frequência'};
xlswrite(filename,Titulo1,'g12','A1');
xlswrite(filename,Colunas1,'g12','A2');
xlswrite(filename,beta,'g12','A3:A7');
xlRange1 = strcat('B',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p11,'g12',xlRange1);
xlRange2 = strcat('C',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p12,'g12',xlRange2);
xlRange3 = strcat('D',num2str(j+2));
xlswrite(filename,r21o,'g12',xlRange3);
xlRange4 = strcat('E',num2str(j+2));
xlswrite(filename,Ea,'g12',xlRange4);
xlRange5 = strcat('F',num2str(j+2));
xlswrite(filename,A,'g12',xlRange5);

j=j+1;
end

%Contração geométrica unidimensional
g13 = porcentagem;

i=1;
j=1;

while i<=5
    while j<=9;
        yg13(i,j)= log(g13(j,1)/((temperatura(i,j)+273)^2));
        j=j+1;
    end
    i=i+1;
end

```

```

j=1;
i=i+1;
end
yg13 = yg13';

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
xlswrite(filename,Titulo1,'grafico_g13','A1');
Coluna1 = {'Eixo X - 1000/Temperatura'};
xlswrite(filename,Coluna1,'grafico_g13','A2');
xlswrite(filename,temp,'grafico_g13','B2:F10');
Coluna2 = {'Eixo Y - Ln()'};
xlswrite(filename,Coluna2,'grafico_g13','A12');
xlswrite(filename,yg13,'grafico_g13','B12:F20');

j=1;
while j<=5;
f2=fit(temp(:,j),yg13(:,j),'poly1');
p11=f2.p1;
p12=f2.p2;
r21=fitlm(temp(:,j),yg13(:,j));
r21o = r21.Rsquared.Ordinary;
Ea = -p11*8.314*1000;
A = log(p12)*Ea*beta(j,1)/8.314;

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
Colunas1 = {'Taxa de aquecimento','Coeficiente angular','Coeficiente linear','R2
Ordinário','Energia de ativação','Fator de frequência'};
xlswrite(filename,Titulo1,'g13','A1');
xlswrite(filename,Colunas1,'g13','A2');
xlswrite(filename,beta,'g13','A3:A7');
xlRange1 = strcat('B',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p11,'g13',xlRange1);
xlRange2 = strcat('C',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p12,'g13',xlRange2);
xlRange3 = strcat('D',num2str(j+2));
xlswrite(filename,r21o,'g13',xlRange3);
xlRange4 = strcat('E',num2str(j+2));
xlswrite(filename,Ea,'g13',xlRange4);
xlRange5 = strcat('F',num2str(j+2));
xlswrite(filename,A,'g13',xlRange5);

j=j+1;
end

%Contração geométrica bidimensional (area)
g14 = 1-(1-porcentagem).^(1/2);

i=1;
j=1;

while i<=5
while j<=9;
yg14(i,j)= log(g14(j,1)/((temperatura(i,j)+273)^2));
j=j+1;
end
j=1;

```

```

    i=i+1;
end

yg14 = yg14';

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
xlswrite(filename,Titulo1,'grafico_g14','A1');
Coluna1 = {'Eixo X - 1000/Temperatura'};
xlswrite(filename,Coluna1,'grafico_g14','A2');
xlswrite(filename,temp,'grafico_g14','B2:F10');
Coluna2 = {'Eixo Y - Ln()'};
xlswrite(filename,Coluna2,'grafico_g14','A12');
xlswrite(filename,yg14,'grafico_g14','B12:F20');

j=1;
while j<=5;
f2=fit(temp(:,j),yg14(:,j),'poly1');
p11=f2.p1;
p12=f2.p2;
r21=fitlm(temp(:,j),yg14(:,j));
r21o = r21.Rsquared.Ordinary;
Ea = -p11*8.314*1000;
A = log(p12)*Ea*beta(j,1)/8.314;

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
Colunas1 = {'Taxa de aquecimento','Coeficiente angular','Coeficiente linear','R2
Ordinário','Energia de ativação','Fator de frequência'};
xlswrite(filename,Titulo1,'g14','A1');
xlswrite(filename,Colunas1,'g14','A2');
xlswrite(filename,beta,'g14','A3:A7');
xlRange1 = strcat('B',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p11,'g14',xlRange1);
xlRange2 = strcat('C',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p12,'g14',xlRange2);
xlRange3 = strcat('D',num2str(j+2));
xlswrite(filename,r21o,'g14',xlRange3);
xlRange4 = strcat('E',num2str(j+2));
xlswrite(filename,Ea,'g14',xlRange4);
xlRange5 = strcat('F',num2str(j+2));
xlswrite(filename,A,'g14',xlRange5);

j=j+1;
end

%Contração geométrica tridimensional (volume)
g15 = 1-(1-porcentagem).^(1/3);

i=1;
j=1;

while i<=5
    while j<=9;
        yg15(i,j)= log(g15(j,1)/((temperatura(i,j)+273)^2));
        j=j+1;
    end
    i=i+1;
end

```

```

    i=i+1;
end

yg15 = yg15';

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
xlswrite(filename,Titulo1,'grafico_g15','A1');
Coluna1 = {'Eixo X - 1000/Temperatura'};
xlswrite(filename,Coluna1,'grafico_g15','A2');
xlswrite(filename,temp,'grafico_g15','B2:F10');
Coluna2 = {'Eixo Y - Ln()'};
xlswrite(filename,Coluna2,'grafico_g15','A12');
xlswrite(filename,yg15,'grafico_g15','B12:F20');

j=1;
while j<=5;
f2=fit(temp(:,j),yg15(:,j),'poly1');
p11=f2.p1;
p12=f2.p2;
r21=fitlm(temp(:,j),yg15(:,j));
r21o = r21.Rsquared.Ordinary;
Ea = -p11*8.314*1000;
A = log(p12)*Ea*beta(j,1)/8.314;

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
Colunas1 = {'Taxa de aquecimento','Coeficiente angular','Coeficiente linear','R2
Ordinário','Energia de ativação','Fator de frequência'};
xlswrite(filename,Titulo1,'g15','A1');
xlswrite(filename,Colunas1,'g15','A2');
xlswrite(filename,beta,'g15','A3:A7');
xlRange1 = strcat('B',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p11,'g15',xlRange1);
xlRange2 = strcat('C',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p12,'g15',xlRange2);
xlRange3 = strcat('D',num2str(j+2));
xlswrite(filename,r21o,'g15',xlRange3);
xlRange4 = strcat('E',num2str(j+2));
xlswrite(filename,Ea,'g15',xlRange4);
xlRange5 = strcat('F',num2str(j+2));
xlswrite(filename,A,'g15',xlRange5);

j=j+1;
end

%Power law P23
g16 = porcentagem.^(3/2);

i=1;
j=1;

while i<=5
    while j<=9;
        yg16(i,j)= log(g16(j,1)/((temperatura(i,j)+273)^2));
        j=j+1;
    end
    i=i+1;
end

```

```

    i=i+1;
end

yg16 = yg16';

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
xlswrite(filename,Titulo1,'grafico_g16','A1');
Coluna1 = {'Eixo X - 1000/Temperatura'};
xlswrite(filename,Coluna1,'grafico_g16','A2');
xlswrite(filename,temp,'grafico_g16','B2:F10');
Coluna2 = {'Eixo Y - Ln()'};
xlswrite(filename,Coluna2,'grafico_g16','A12');
xlswrite(filename,yg16,'grafico_g16','B12:F20');

j=1;
while j<=5;
f2=fit(temp(:,j),yg16(:,j),'poly1');
p11=f2.p1;
p12=f2.p2;
r21=fitlm(temp(:,j),yg16(:,j));
r21o = r21.Rsquared.Ordinary;
Ea = -p11*8.314*1000;
A = log(p12)*Ea*beta(j,1)/8.314;

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
Colunas1 = {'Taxa de aquecimento','Coeficiente angular','Coeficiente linear','R2
Ordinário','Energia de ativação','Fator de frequência'};
xlswrite(filename,Titulo1,'g16','A1');
xlswrite(filename,Colunas1,'g16','A2');
xlswrite(filename,beta,'g16','A3:A7');
xlRange1 = strcat('B',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p11,'g16',xlRange1);
xlRange2 = strcat('C',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p12,'g16',xlRange2);
xlRange3 = strcat('D',num2str(j+2));
xlswrite(filename,r21o,'g16',xlRange3);
xlRange4 = strcat('E',num2str(j+2));
xlswrite(filename,Ea,'g16',xlRange4);
xlRange5 = strcat('F',num2str(j+2));
xlswrite(filename,A,'g16',xlRange5);

j=j+1;
end

%Power law P2
g17 = porcentagem.^(1/2);

i=1;
j=1;

while i<=5
    while j<=9;
        yg17(i,j)= log(g17(j,1)/((temperatura(i,j)+273)^2));
        j=j+1;
    end
    i=i+1;
end

```

```

j=1;
i=i+1;
end

```

```

yg17 = yg17';

```

```

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
xlswrite(filename,Titulo1,'grafico_g17','A1');
Coluna1 = {'Eixo X - 1000/Temperatura'};
xlswrite(filename,Coluna1,'grafico_g17','A2');
xlswrite(filename, temp,'grafico_g17','B2:F10');
Coluna2 = {'Eixo Y - Ln()'};
xlswrite(filename,Coluna2,'grafico_g17','A12');
xlswrite(filename,yg17,'grafico_g17','B12:F20');

```

```

j=1;
while j<=5;
f2=fit(temp(:,j),yg17(:,j),'poly1');
p11=f2.p1;
p12=f2.p2;
r21=fitlm(temp(:,j),yg17(:,j));
r21o = r21.Rsquared.Ordinary;
Ea = -p11*8.314*1000;
A = log(p12)*Ea*beta(j,1)/8.314;

```

```

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
Colunas1 = {'Taxa de aquecimento','Coeficiente angular','Coeficiente linear', 'R2
Ordinário','Energia de ativação','Fator de frequência'};
xlswrite(filename,Titulo1,'g17','A1');
xlswrite(filename,Colunas1,'g17','A2');
xlswrite(filename,beta,'g17','A3:A7');
xlRange1 = strcat('B',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p11,'g17',xlRange1);
xlRange2 = strcat('C',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p12,'g17',xlRange2);
xlRange3 = strcat('D',num2str(j+2));
xlswrite(filename,r21o,'g17',xlRange3);
xlRange4 = strcat('E',num2str(j+2));
xlswrite(filename,Ea,'g17',xlRange4);
xlRange5 = strcat('F',num2str(j+2));
xlswrite(filename,A,'g17',xlRange5);

```

```

j=j+1;

```

```

end

```

```

%Power law P3

```

```

g18 = porcentagem.^(1/3);

```

```

i=1;
j=1;

```

```

while i<=5
while j<=9;
yg18(i,j)= log(g18(j,1)/((temperatura(i,j)+273)^2));
j=j+1;
end

```

```

j=1;
i=i+1;
end

```

```

yg18 = yg18';

```

```

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
xlswrite(filename,Titulo1,'grafico_g18','A1');
Coluna1 = {'Eixo X - 1000/Temperatura'};
xlswrite(filename,Coluna1,'grafico_g18','A2');
xlswrite(filename, temp,'grafico_g18','B2:F10');
Coluna2 = {'Eixo Y - Ln()'};
xlswrite(filename,Coluna2,'grafico_g18','A12');
xlswrite(filename,yg18,'grafico_g18','B12:F20');

```

```

j=1;
while j<=5;
f2=fit(temp(:,j),yg18(:,j),'poly1');
p11=f2.p1;
p12=f2.p2;
r21=fitlm(temp(:,j),yg18(:,j));
r21o = r21.Rsquared.Ordinary;
Ea = -p11*8.314*1000;
A = log(p12)*Ea*beta(j,1)/8.314;

```

```

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
Colunas1 = {'Taxa de aquecimento','Coeficiente angular','Coeficiente linear','R2
Ordinário','Energia de ativação','Fator de frequência'};
xlswrite(filename,Titulo1,'g18','A1');
xlswrite(filename,Colunas1,'g18','A2');
xlswrite(filename,beta,'g18','A3:A7');
xlRange1 = strcat('B',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p11,'g18',xlRange1);
xlRange2 = strcat('C',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p12,'g18',xlRange2);
xlRange3 = strcat('D',num2str(j+2));
xlswrite(filename,r21o,'g18',xlRange3);
xlRange4 = strcat('E',num2str(j+2));
xlswrite(filename,Ea,'g18',xlRange4);
xlRange5 = strcat('F',num2str(j+2));
xlswrite(filename,A,'g18',xlRange5);

```

```

j=j+1;

```

```

end

```

```

%Power law P4

```

```

g19 = porcentagem.^(1/4);

```

```

i=1;
j=1;

```

```

while i<=5
while j<=9;
yg19(i,j)= log(g19(j,1)/((temperatura(i,j)+273)^2));
j=j+1;

```

```

end
j=j+1;
i=i+1;
end

yg19 = yg19';

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
xlswrite(filename,Titulo1,'grafico_g19','A1');
Coluna1 = {'Eixo X - 1000/Temperatura'};
xlswrite(filename,Coluna1,'grafico_g19','A2');
xlswrite(filename, temp,'grafico_g19','B2:F10');
Coluna2 = {'Eixo Y - Ln()'};
xlswrite(filename,Coluna2,'grafico_g19','A12');
xlswrite(filename,yg19,'grafico_g19','B12:F20');

j=1;
while j<=5;
f2=fit(temp(:,j),yg19(:,j),'poly1');
p11=f2.p1;
p12=f2.p2;
r21=fitlm(temp(:,j),yg19(:,j));
r21o = r21.Rsquared.Ordinary;
Ea = -p11*8.314*1000;
A = log(p12)*Ea*beta(j,1)/8.314;

filename='Coats_Redfern_grafico_.xlsx';
Titulo1 = {'Coats Redfern'};
Colunas1 = {'Taxa de aquecimento','Coeficiente angular','Coeficiente linear','R2
Ordinário','Energia de ativação','Fator de frequência'};
xlswrite(filename,Titulo1,'g19','A1');
xlswrite(filename,Colunas1,'g19','A2');
xlswrite(filename,beta,'g19','A3:A7');
xlRange1 = strcat('B',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p11,'g19',xlRange1);
xlRange2 = strcat('C',num2str(j+2));
xlswrite(filename,p12,'g19',xlRange2);
xlRange3 = strcat('D',num2str(j+2));
xlswrite(filename,r21o,'g19',xlRange3);
xlRange4 = strcat('E',num2str(j+2));
xlswrite(filename,Ea,'g19',xlRange4);
xlRange5 = strcat('F',num2str(j+2));
xlswrite(filename,A,'g19',xlRange5);

j=j+1;
end

```

Anexo 9 – Resultados Coats-Redfern

Os resultados dos parâmetros termodinâmicos para o modelo de Coats-Redfern estão apresentados na Tabela 59, Tabela 60 e Tabela 61.

Tabela 59 - Resultados dos parâmetros termodinâmicos usando o método de Coats-Redfern para o bagaço de cana-de-açúcar.

Modelo	10 K min ⁻¹			13 K min ⁻¹			15 K min ⁻¹			17 K min ⁻¹			20 K min ⁻¹		
	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
G1	125,86	23,40	-166,83	123,84	23,44	-164,59	123,79	22,86	-163,59	122,13	22,44	-162,63	122,80	22,84	-161,22
G2	132,14	30,01	-166,28	130,12	30,05	-164,04	129,92	29,36	-162,98	128,12	28,87	-161,91	128,96	29,38	-160,61
G5	141,04	39,73	-164,95	139,04	39,77	-162,74	138,71	38,99	-161,63	136,73	38,34	-160,52	137,65	38,90	-159,27
G6	147,16	45,84	-164,97	145,15	45,88	-162,74	144,69	45,01	-161,56	142,61	44,28	-160,40	143,63	44,94	-159,18
G7	154,22	53,27	-164,37	152,23	53,32	-162,15	151,58	52,32	-160,87	149,37	51,51	-159,64	150,56	52,28	-158,52
G8	148,67	48,30	-163,43	146,64	48,34	-161,14	146,15	47,42	-160,01	144,10	46,67	-158,94	145,14	47,37	-157,70
G9	111,53	4,53	-174,21	109,47	4,56	-171,97	109,81	4,25	-171,08	108,38	4,07	-170,17	108,84	4,23	-168,73
G10	110,42	-1,77	-182,65	108,32	-1,73	-180,41	108,94	-1,95	-179,72	107,64	-2,05	-178,94	107,98	-1,97	-177,35
G11	115,52	10,82	-170,47	113,48	10,86	-168,23	113,67	10,45	-167,28	112,15	10,19	-166,33	112,70	10,43	-164,94
G13	116,80	12,69	-169,51	114,76	12,73	-167,27	114,93	12,32	-166,31	113,38	12,02	-165,35	113,92	12,26	-163,97
G14	120,62	17,63	-167,67	118,59	17,67	-165,43	118,66	17,18	-164,46	117,05	16,83	-163,49	117,67	17,14	-162,14
G15	122,06	19,46	-167,04	120,03	19,50	-164,80	120,07	18,98	-163,84	118,44	18,61	-162,85	119,06	18,95	-161,47
G16	128,14	26,21	-165,96	126,11	26,25	-163,71	126,03	25,65	-162,68	124,30	25,18	-161,70	125,02	25,58	-160,38
G17	110,05	-0,83	-180,54	107,99	-0,79	-178,33	108,52	-1,02	-177,53	107,21	-1,14	-176,75	107,59	-1,06	-175,25

Tabela 60 - Resultados dos parâmetros termodinâmicos usando o método de Coats-Redfern para o bagaço de malte

Modelo	10 K min ⁻¹			13 K min ⁻¹			15 K min ⁻¹			17 K min ⁻¹			20 K min ⁻¹		
	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
G1	124,02	31,59	-164,96	115,72	22,61	-163,99	111,71	17,72	-164,10	111,24	19,02	-162,60	119,32	26,65	-159,88
G2	130,00	37,48	-165,11	120,13	27,40	-163,32	115,24	21,74	-163,23	114,99	23,24	-161,76	124,38	31,93	-159,49
G3	104,44	8,37	-171,45	101,86	3,98	-172,38	101,07	1,40	-174,00	99,66	2,04	-172,11	102,84	5,77	-167,47
G4	-	-	-	138,22	44,25	-165,51	129,09	35,86	-162,76	129,79	38,10	-161,69	149,86	50,49	-171,43
G5	152,37	56,90	-170,39	134,76	42,95	-161,69	127,56	35,45	-160,81	127,92	37,48	-159,48	141,66	49,40	-159,17
G6	-	-	-	139,62	47,93	-161,48	131,45	39,65	-160,25	132,07	41,90	-158,99	147,59	54,91	-159,88
G7	-	-	-	144,71	53,62	-160,42	135,63	44,45	-159,18	136,49	46,93	-157,91	153,34	61,20	-158,97
G8	159,41	65,38	-167,81	140,67	49,82	-160,00	132,40	41,25	-159,13	133,08	43,57	-157,82	148,20	57,00	-157,35
G9	104,48	8,71	-170,92	101,78	4,15	-171,95	101,04	1,87	-173,14	99,65	2,45	-171,39	102,87	6,12	-166,92
G11	110,33	16,34	-167,75	105,67	10,31	-167,95	103,71	7,15	-168,58	102,66	7,97	-166,96	107,64	12,96	-163,34
G13	114,50	21,36	-166,21	108,63	14,32	-166,10	106,10	10,73	-166,49	105,22	11,68	-164,93	111,19	17,50	-161,65
G14	118,68	26,22	-165,02	111,73	18,25	-164,64	108,53	14,05	-164,93	107,83	15,16	-163,39	114,75	21,84	-160,29
G15	120,16	27,95	-164,57	112,84	19,66	-164,12	109,39	15,23	-164,38	108,77	16,41	-162,85	116,03	23,39	-159,82
G16	131,11	39,13	-164,16	120,96	28,63	-162,61	116,19	23,09	-162,52	115,92	24,58	-161,06	125,45	33,45	-158,71

Tabela 61 - Resultados dos parâmetros termodinâmicos usando o método de Coats-Redfern para a casca de coco

Modelo	10 K min ⁻¹			13 K min ⁻¹			15 K min ⁻¹			17 K min ⁻¹			20 K min ⁻¹		
	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{**} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
G1	109,25	9,01	-170,89	108,42	7,62	-169,57	107,90	8,45	-167,84	111,10	14,25	-164,32	108,67	10,61	-164,49
G2	111,47	12,02	-169,55	110,41	10,47	-168,10	110,10	11,50	-166,41	114,01	17,75	-163,31	111,06	13,73	-163,28
G4	120,42	22,58	-166,80	118,66	20,53	-165,07	119,08	22,25	-163,42	125,39	30,03	-161,79	120,58	24,64	-160,95
G5	119,34	21,98	-165,99	117,59	19,87	-164,38	117,66	21,19	-162,81	124,83	30,30	-160,37	119,85	24,54	-159,89
G6	121,96	25,11	-165,12	120,02	22,85	-163,47	120,29	24,36	-161,91	128,11	33,99	-159,69	122,64	27,80	-159,10
G7	122,69	26,30	-164,33	120,68	23,98	-162,68	121,01	25,56	-161,09	128,96	35,38	-158,76	123,38	29,03	-158,28
G8	122,69	26,30	-164,33	120,68	23,98	-162,68	121,01	25,56	-161,09	128,96	35,38	-158,76	123,38	29,03	-158,28
G9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	103,01	0,12	-174,56	103,72	-1,76	-176,94
G11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	104,62	4,83	-169,30	103,86	2,37	-170,26
G13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	106,55	8,14	-166,94	105,09	5,21	-167,56
G14	107,34	6,28	-172,29	106,72	5,01	-171,09	106,02	5,68	-169,35	108,47	11,05	-165,29	106,54	7,78	-165,69
G15	107,81	7,16	-171,60	107,13	5,85	-170,37	106,49	6,57	-168,63	109,17	12,08	-164,72	107,09	8,69	-165,06
G16	111,95	12,89	-168,87	110,81	11,27	-167,44	110,43	12,19	-165,80	115,02	19,22	-162,53	111,76	14,87	-162,54

Anexo 10 – Modelagem da pirólise

Código do MATLAB® para a rotina principal da modelagem da pirólise.

```

clc;
clear all;
close all;

% VARIABLE INPUT PARAMETERS
%Solid
rhom_s0=116.40; %bulk density %kg/m3 - VALOR EXPERIMENTAL
YM=0.0815; %moisture content %kg/kg - VALOR EXPERIMENTAL
d_p=0.00238; %particle diameter %m - VALOR EXPERIMENTAL
M_char=12*10^(-3); %char molecular weight %kg/mol
%Elemental Analysis - VALOR EXPERIMENTAL
C=38.4;
H=7.4;
O=57.8;
N=0.3;
S=0;
Ash=2.1;
%Gas
M_tar=96.1265*10^(-3); %tar molecular weight %kg/mol
%Reactor
D=0.016; %m - VALOR EXPERIMENTAL
eps=0.5;
phi=2/3; %(Froment, 1979)
em=0.9;
q=10; %wall heating rate %K/min - VALOR EXPERIMENTAL
%Kinetics
stoic_p1=[-1 0.350 0.115 0 0.045 0.1 0.002 0.003 0.385]; % B char
H2O O2 CO CO2 H2 CH4 tar (DiBlasi,2004)
dH_m=2250*10^3; %J/kg %m
dH_p1=420*10^3; %J/kg %p1
A_m=5.13*10^10; %/s %(Bryden,2002)
Ea_m=88*10^3; %J/mol %(Bryden,2002)
%A_p1=7.41*10^4; %/s %(Mandl,2010)
A_p1=0.0317*10^9; %/s %(Mandl,2010) - VALOR EXPERIMENTAL
Kissinger
%%Ea_p1=83.6*10^3; %J/mol %(Mandl,2010)
Ea_p1=112.30823*10^3; %J/mol % - VALOR EXPERIMENTAL Kissinger
%Solver
n=1000; %number of points
tf=5400; %s

% FIXED INPUT PARAMETERS/CALCULATIONS
%Constants
Rg=8.314; %J/(mol*K)
sigma=5.67051*10^(-8); %Stephan-Boltzmann %W/(m2 K4)

%Molecular Weight (g/mol)
M_C=12;
M_H=1;
M_O=16;
M_N=14;

```

```

M_S=32;

%CwHxOy NzSk
w=1;
x=(H*M_C)/(C*M_H);
y=(O*M_C)/(C*M_O);
z=(N*M_C)/(C*M_N);
k=(S*M_C)/(C*M_S);
ash=(Ash*M_C)/(C*60.08);
mcomb=(w*M_C+x*M_H+y*M_O+z*M_N+k*M_S+ash*60.08)*(10^-3); %kg

%Gas
M=[18*10^(-3) 32*10^(-3) 28*10^(-3) 44*10^(-3) 2*10^(-3) 16*10^(-3)
  28*10^(-3) M_tar]; %kg/mol % H2O O2 CO CO2 H2 CH4 N2 tar
C_g0=[0 0 0 0 0 0 0 0]; %H2O O2 CO CO2 H2 CH4 N2 tar %mol/m3

%Solid
M_s(1)=1000*mcomb*10^(-3); %kg/mol %B
M_s(2)=M_char*10^(-3); %kg/mol %char
M_s(3)=(M_H*2+M_O)*10^(-3); %kg/mol %M
rho_s0(1)=rhom_s0*(1-YM); %B
rho_s0(2)=0; %char
rho_s0(3)=rhom_s0*YM; %M

% SOLVER - ODE23
y0(1)=rho_s0(1);
y0(2)=rho_s0(2);
y0(3)=rho_s0(3);
y0(4)=C_g0(1);
y0(5)=C_g0(2);
y0(6)=C_g0(3);
y0(7)=C_g0(4);
y0(8)=C_g0(5);
y0(9)=C_g0(6);
y0(10)=C_g0(7);
y0(11)=C_g0(8);
y0(12)=300;
y0(13)=300;

dt=(tf-0)/(n+1);
tspan=zeros(1,n+2);
tspan(1)=0;
for i=2:1:n+2
    tspan(i)=tspan(i-1)+dt;
end

[t,y]=ode23(@ (t,y)
model_pyr(t,y,Rg,sigma,em,phi,eps,d_p,M,M_s,stoic_p1,D,dH_m,dH_p1,
A_m,A_p1,Ea_m,Ea_p1,q), tspan, y0);

rho_s(1,:)=y(:,1);
rho_s(2,:)=y(:,2);
rho_s(3,:)=y(:,3);
C_g(1,:)=y(:,4);
C_g(2,:)=y(:,5);
C_g(3,:)=y(:,6);
C_g(4,:)=y(:,7);
C_g(5,:)=y(:,8);
C_g(6,:)=y(:,9);

```

```

C_g(7,:) = y(:,10);
C_g(8,:) = y(:,11);
T_s = y(:,12);
T_g = y(:,13);

% FINAL CALCULATIONS
T_w = zeros(1,n+2);
Cm_g = zeros(1,n+2);
rho_g = zeros(8,n+2);
rhom_g = zeros(1,n+2);
Y_g = zeros(8,n+2);
X_g = zeros(8,n+2);
Y_s = zeros(3,n+2);
mu = zeros(1,n+2);
m = zeros(1,n+2);
Rp1 = zeros(1,n+2);
cp = zeros(8,n+2);
cpm_g = zeros(1,n+2);
lambda_g = zeros(1,n+2);
X_db = zeros(7,n+2);
for i=1:n+2

    T_w(i) = 300 + (t(i)-1) * 10 / 60;

    Cm_g(i) = C_g(1,i) + C_g(2,i) + C_g(3,i) + C_g(4,i) + C_g(5,i) + C_g(6,i) + C_g(
7,i) + C_g(8,i);

    rho_g(1,i) = C_g(1,i) * M(1);
    rho_g(2,i) = C_g(2,i) * M(2);
    rho_g(3,i) = C_g(3,i) * M(3);
    rho_g(4,i) = C_g(4,i) * M(4);
    rho_g(5,i) = C_g(5,i) * M(5);
    rho_g(6,i) = C_g(6,i) * M(6);
    rho_g(7,i) = C_g(7,i) * M(7);
    rho_g(8,i) = C_g(8,i) * M(8);
    rhom_g(i) = rho_g(1,i) + rho_g(2,i) + rho_g(3,i) + rho_g(4,i) + rho_g(5,i) + r
ho_g(6,i) + rho_g(7,i) + rho_g(8,i);

    for j=1:8
        Y_g(j,i) = (rho_g(j,i) / rhom_g(i));

    X_g(j,i) = (rho_g(j,i) / M(j)) / (rho_g(1,i) / M(1) + rho_g(2,i) / M(2) + rho_g(
3,i) / M(3) + rho_g(4,i) / M(4) + rho_g(5,i) / M(5) + rho_g(6,i) / M(6) + rho_g(7,
i) / M(7) + rho_g(8,i) / M(8));
    end
    for j=1:3
        Y_s(j,i) = rho_s(j,i) / (rho_s(1,i) + rho_s(2,i) + rho_s(3,i));
    end

    mu(i) = (1.98 * (10^(-5)) * ((T_g(i) / 300) ^ (2/3))); % (N s) / m2 % (Pa s)
% kg / (m s)

    m(i) = max(0, rho_s(3,i)) * (A_m) * exp(-(Ea_m) / (Rg * T_s(i))); % kg / (m3 s)

    Rp1(i) = rho_s(1,i) * (A_p1) * exp(-(Ea_p1) / (Rg * T_s(i))); % p1 % kg / (m3 s)

    cp(1,i) = M(1) * (1.79 + 0.107 * (T_g(i) / 1000) + 0.586 * ((T_g(i) / 1000) ^ 2) -
0.2 * ((T_g(i) / 1000) ^ 3)) * 10^3; % J / (mol K) % H2O(g)

```

```

cp(2,i)=M(2)*(0.88-0.0001*(T_g(i)/1000)+0.54*((T_g(i)/1000)^2)-
0.33*((T_g(i)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K) %O2
cp(3,i)=M(3)*(1.1-0.46*(T_g(i)/1000)+1*((T_g(i)/1000)^2)-
0.454*((T_g(i)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K) %CO
cp(4,i)=M(4)*(0.45+1.67*(T_g(i)/1000)-
1.27*((T_g(i)/1000)^2)+0.39*((T_g(i)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K)
%CO2
cp(5,i)=M(5)*(13.46+4.6*(T_g(i)/1000)-
6.85*((T_g(i)/1000)^2)+3.79*((T_g(i)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K)
%H2
cp(6,i)=M(6)*(1.2+3.25*(T_g(i)/1000)+0.75*((T_g(i)/1000)^2)-
0.71*((T_g(i)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K) %CH4
cp(7,i)=M(7)*(1.11-0.48*(T_g(i)/1000)+0.96*((T_g(i)/1000)^2)-
0.42*((T_g(i)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K) %N2
cp(8,i)=3.22*M(8)*10^3; %J/(mol K) %tar
cpm_g(i)=((cp(1,i)/M(1))*rho_g(1,i)+(cp(2,i)/M(2))*rho_g(2,i)+(cp
(3,i)/M(3))*rho_g(3,i)+(cp(4,i)/M(4))*rho_g(4,i)+(cp(5,i)/M(5))*rh
o_g(5,i)+(cp(6,i)/M(6))*rho_g(6,i)+(cp(7,i)/M(7))*rho_g(7,i)+(cp(8
,i)/M(8))*rho_g(8,i))/rho_m_g(i);
lambda_g(i)=(4.8*(10^(-4))*(max(0,T_g(i))^0.717)); %J/(m s K)
%(Purnomo,1990)

for j=1:7

X_db(j,i)=C_g(j+1,i)/(C_g(2,i)+C_g(3,i)+C_g(4,i)+C_g(5,i)+C_g(6,i)
+C_g(7,i)+C_g(8,i)); %gas molar fraction on a dry basis
end

end

TG = xlsread('Plot');

% PLOTS
figure(1)
subplot(1,2,1)
p=plot(t,Y_s(1,:), 'red',t,Y_s(2,:), 'green',t,Y_s(3,:), 'blue');
xlabel('tempo [s]');
ylabel('Fração mássica [%kg]');
legend({'Biomassa', 'Biocarvão', 'Umidade'});
axis([0 5400 0 max(Y_s(1,:))]);
subplot(1,2,2)
p=plot(t,X_g(1,:), 'red',t,X_g(2,:), 'green',t,X_g(3,:), 'blue',t,X_g
(4,:), 'magenta',t,X_g(5,:), 'cyan',t,X_g(6,:), 'yellow',t,X_g(8,:), '
black');
xlabel('tempo [s]');
ylabel('Fração de gases [%mol]');
legend({'H_2O', 'O_2', 'CO', 'CO_2', 'H_2', 'CH_4', 'Alcatrão'});
axis([0 5400 0 max(X_g(1,:))]);
set(gcf, 'Position', [100 100 680 300])

figure(2)
subplot(1,2,1)
p=plot(t,m);
p(1).LineWidth=1;
xlabel('Tempo [s]');
ylabel('Reação [kg/m^3 s]');
legend({'Evaporação'});
axis([0 5400 min(m) max(m)]);

```

```

subplot(1,2,2)
p=plot(t,Rp1);
p(1).LineWidth=1;
xlabel('Tempo [s]');
ylabel('Reação [kg/m^3 s]');
legend({'Pirólise'});
axis([0 5400 min(Rp1) max(Rp1)]);
set(gcf,'Position',[100 100 680 300])

figure(3)
subplot(1,2,1)
p=plot(t,T_s,':',t,T_g,'--',t,T_w,'-.');
p(1).LineWidth=1.5;
p(2).LineWidth=1;
p(3).LineWidth=1;
xlabel('Tempo [s]');
ylabel('Temperatura [K]');
legend({'Temperatura dos sólidos','Temperatura dos
gases','Temperatura na parede'});
axis([0 t(n+2) min(T_s) max(T_s)]);
subplot(1,2,2)
yyaxis left
p=plot(t,Y_s(1,:),':',t,Y_s(2,:), '--',t,Y_s(3,:), '-. ');
p(1).LineWidth=1.5;
p(2).LineWidth=1;
p(3).LineWidth=1;
xlabel('Tempo [s]');
ylabel('Fração mássica [%kg]');
axis([0 t(n+2) 0 1]);
yyaxis right
p=plot(t,T_s);
p(1).LineWidth=1;
xlabel('Tempo [s]');
ylabel('Temperatura do sólido [K]');
legend({'Biomassa','Biocarvão','Umidade','Temperatura do
sólido'});
axis([0 t(n+2) min(T_s) max(T_s)]);
set(gcf,'Position',[100 100 680 300])

figure(4)
subplot(1,2,1)
p=plot(T_s,m);
p(1).LineWidth=1;
xlabel('Temperatura [K]');
ylabel('Reação [kg/m^3 s]');
legend({'Evaporação'});
axis([min(T_s) 1000 min(m) max(m)]);
subplot(1,2,2)
p=plot(T_s,Rp1);
p(1).LineWidth=1;
xlabel('Temperatura [K]');
ylabel('Reação [kg/m^3 s]');
legend({'Pirólise'});
axis([min(T_s) 1000 min(Rp1) max(Rp1)]);
set(gcf,'Position',[100 100 680 300])

figure(5)
subplot(1,2,1)
yyaxis left
p=plot(t,m);
p(1).LineWidth=1;

```

```

xlabel('Tempo [s]');
ylabel('Evaporação [kg/m^3 s]');
axis([0 t(n+2) min(m) max(m)]);
yyaxis right
p=plot(t,T_s);
p(1).LineWidth=1;
xlabel('Tempo [s]');
ylabel('Temperatura do sólido [K]');
axis([0 t(n+2) min(T_s) max(T_s)]);
subplot(1,2,2)
yyaxis left
p=plot(t,Rp1);
p(1).LineWidth=1;
xlabel('Tempo [s]');
ylabel('Pirólise [kg/m^3 s]');
axis([0 t(n+2) min(Rp1) max(Rp1)]);
yyaxis right
p=plot(t,T_s);
p(1).LineWidth=1;
xlabel('Tempo [s]');
ylabel('Temperatura do sólido [K]');
axis([0 t(n+2) min(T_s) max(T_s)]);
set(gcf, 'Position', [100 100 820 300])

figure(6)
subplot(1,2,1)
p=plot(t, rho_s(1,:), 'red', t, rho_s(2,:), 'green', t, rho_s(3,:), 'blue'
);
p(1).LineWidth=1;
p(2).LineWidth=1;
p(3).LineWidth=1;
xlabel('t[s]');
ylabel('\rho_s[kg/m^3]');
legend({'B', 'Char', 'M'});
axis([0 t(n+2) 0 max(rho_s(1,:))]);
subplot(1,2,2)
p=plot(T_s, rho_s(1,:), 'red', T_s, rho_s(2,:), 'green', T_s, rho_s(3,:),
'blue');
p(1).LineWidth=1;
p(2).LineWidth=1;
p(3).LineWidth=1;
xlabel('T_s[K]');
ylabel('\rho_s[kg/m^3]');
legend({'B', 'Char', 'M'});
axis([min(T_s) max(T_s) 0 max(rho_s(1,:))]);
set(gcf, 'Position', [100 100 680 300])

figure(7)
subplot(1,2,1)
p=plot(t, ((rho_s(1,:)+rho_s(3,:))/(rho_s(1,1)+rho_s(3,1)))*100, 'red',
t, (rho_s(2,:)/rho_s(2,1002))*100, 'green');
p(1).LineWidth=1;
p(2).LineWidth=1;
%p(3).LineWidth=1;
xlabel('Tempo [s]');
ylabel('Porcentagem de variação de massa [%]');
legend({'Biomassa', 'Biocarvão'});
axis([0 t(n+2) 0 100]);
set(gcf, 'Position', [100 100 680 300])
subplot(1,2,2)

```

```

p=plot(T_s-
273, ((rho_s(1,:) + rho_s(3,:)) / (rho_s(1,1) + rho_s(3,1))) * 100, 'red', T_
s-273, (rho_s(2,:) / rho_s(2,1002)) * 100, 'green');
p(1).LineWidth=1;
p(2).LineWidth=1;
%p(3).LineWidth=1;
xlabel('Temperatura [°C]');
ylabel('Porcentagem de variação de massa [%]');
legend({'Biomassa', 'Biocarvão'});
axis([min(T_s-273) max(T_s-273) 0 100]);
set(gcf, 'Position', [100 100 680 300])

```

```

figure(8)
subplot(1,2,1)
yyaxis left
p=plot(t, ((rho_s(1,:) + rho_s(3,:)) / (rho_s(1,1) + rho_s(3,1))) * 100, 'bl
ue');
p(1).LineWidth=1;
%p(2).LineWidth=1;
%p(3).LineWidth=1;
xlabel('Tempo [s]');
ylabel('Porcentagem de variação de massa [%]');
legend({'Biomassa', 'Biocarvão'});
axis([0 t(n+2) 0 100]);
yyaxis right
p=plot(t, T_s-273);
p(1).LineWidth=1;
xlabel('Tempo [s]');
ylabel('Temperatura [°C]');
legend({'Biomassa', 'Biocarvão', 'Temperatura do sólido'});
axis([0 t(n+2) min(T_s-273) max(T_s-273)]);

```

```

subplot(1,2,2)
yyaxis left
p=plot(T_s-
273, ((rho_s(1,:) + rho_s(3,:)) / (rho_s(1,1) + rho_s(3,1))) * 100, 'blue', T
G(:,1), TG(:,2), 'g-');
p(1).LineWidth=1;
p(2).LineWidth=1;
%p(3).LineWidth=1;
xlabel('Temperatura [°C]');
ylabel('Porcentagem de variação de massa [%]');
legend({'Biomassa', 'TG inerte'});
axis([min(T_s-273) max(T_s-273) 0 100]);
yyaxis right
p=plot(T_s-273, t);
p(1).LineWidth=1;
xlabel('Temperatura [°C]');
ylabel('Tempo [s]');
legend({'Biomassa', 'TG inerte'});
axis([min(T_s-273) max(T_s-273) min(0) max(t(n+2))]);
set(gcf, 'Position', [100 100 680 300])

```

Função model_pyr.m

```

function
dydt=model_pyr(t,y,Rg,sigma,em,phi,eps,d_p,M,M_s,stoic_p1,D,dH_m,d
H_p1,A_m,A_p1,Ea_m,Ea_p1,q)

dydt=zeros(13,1);

T_w=300+((t-1)*q)/60;

%rho_s(1)=y(1);
%rho_s(2)=y(2);
%rho_s(3)=y(3);
%C_g(1)=y(4);
%C_g(2)=y(5);
%C_g(3)=y(6);
%C_g(4)=y(7);
%C_g(5)=y(8);
%C_g(6)=y(9);
%C_g(7)=y(10);
%C_g(8)=y(11);
%T_s=y(12);
%T_g=y(13);

rho_g(1)=M(1)*y(4);
rho_g(2)=M(2)*y(5);
rho_g(3)=M(3)*y(6);
rho_g(4)=M(4)*y(7);
rho_g(5)=M(5)*y(8);
rho_g(6)=M(6)*y(9);
rho_g(7)=M(7)*y(10);
rho_g(8)=M(8)*y(11);
rhom_g=rho_g(1)+rho_g(2)+rho_g(3)+rho_g(4)+rho_g(5)+rho_g(6)+rho_g
(7)+rho_g(8);

mu=(1.98*(10^(-5)))*((max(0,y(13))/300)^(2/3)); % (N s)/m2 % (Pa s)
%kg/(m s)
Re=0;

m=max(0,y(3))*(A_m)*exp(-(Ea_m)/(Rg*y(12))); %kg/(m3 s)

Rp1=(max(0,y(1))*(A_p1)*exp(-(Ea_p1)/(Rg*y(12)))); %p1 %kg/(m3 s)

RB=stoic_p1(1)*Rp1; %kg/(m3 s)
Rchar=stoic_p1(2)*Rp1; %kg/(m3 s)
RM=(-m); %kg/(m3 s)

RH2O=stoic_p1(3)*Rp1/M(1)+(m/M(1)); %mol/(m3 s)
RO2 =stoic_p1(4)*Rp1/M(2); %mol/(m3 s)
RCO =stoic_p1(5)*Rp1/M(3); %mol/(m3 s)
RCO2=stoic_p1(6)*Rp1/M(4); %mol/(m3 s)
RH2 =stoic_p1(7)*Rp1/M(5); %mol/(m3 s)
RCH4=stoic_p1(8)*Rp1/M(6); %mol/(m3 s)
RN2 =0;
Rtar=stoic_p1(9)*Rp1/M(8); %mol/(m3 s)

% MASS

%drhosdt B

```

```

dydt (1)=RB;
%drhosdt char
dydt (2)=Rchar;
%drhosdt M
dydt (3)=RM;

%dCgdt H2O
dydt (4)=(1/eps)*RH2O;
%dCgdt O2
dydt (5)=(1/eps)*RO2;
%dCgdt CO
dydt (6)=(1/eps)*RCO;
%dCgdt CO2
dydt (7)=(1/eps)*RCO2;
%dCgdt H2
dydt (8)=(1/eps)*RH2;
%dCgdt CH4
dydt (9)=(1/eps)*RCH4;
%dCgdt N2
dydt (10)=(1/eps)*RN2;
%dCgdt tar
dydt (11)=(1/eps)*Rtar;

% ENERGY

cp (1)=M(1)*(1.79+0.107*(y(13)/1000)+0.586*((y(13)/1000)^2)-
0.2*((y(13)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K) %H2O(g)
cp (2)=M(2)*(0.88-0.0001*(y(13)/1000)+0.54*((y(13)/1000)^2)-
0.33*((y(13)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K) %O2
cp (3)=M(3)*(1.1-0.46*(y(13)/1000)+1*((y(13)/1000)^2)-
0.454*((y(13)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K) %CO
cp (4)=M(4)*(0.45+1.67*(y(13)/1000)-
1.27*((y(13)/1000)^2)+0.39*((y(13)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K) %CO2
cp (5)=M(5)*(13.46+4.6*(y(13)/1000)-
6.85*((y(13)/1000)^2)+3.79*((y(13)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K) %H2
cp (6)=M(6)*(1.2+3.25*(y(13)/1000)+0.75*((y(13)/1000)^2)-
0.71*((y(13)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K) %CH4
cp (7)=M(7)*(1.11-0.48*(y(13)/1000)+0.96*((y(13)/1000)^2)-
0.42*((y(13)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K) %N2
cp (8)=3.22*M(8)*10^3; %J/(mol K) %tar
cp_s (1)=1.38*M_s (1)*10^3; %J/(mol K) %B
cp_s (2)=M_s (2)*(420+2.09*(y(12)-273)+(10^(-4))*(y(12)-273)^2);
%J/(mol K) %char
cp_s (3)=4.2*M_s (3)*10^3; %J/(mol K) %M

dcp1dt=M(1)*(0.107/1000+2*y(13)/(1000^2))*0.586-
3*(y(13)^2)/(1000^3)*0.2)*10^3; %J/(mol K) %H2O(g) %/dTgdt
dcp2dt=M(2)*(-0.0001/1000+2*y(13)/(1000^2))*0.54-
3*(y(13)^2)/(1000^3)*0.33)*10^3; %J/(mol K) %O2
dcp3dt=M(3)*(-0.46/1000+2*y(13)/(1000^2))*1-
3*(y(13)^2)/(1000^3)*0.454)*10^3; %J/(mol K) %CO
dcp4dt=M(4)*(1.67/1000-
2*y(13)/(1000^2)+1.27+3*(y(13)^2)/(1000^3))*0.39)*10^3; %J/(mol K)
%CO2
dcp5dt=M(5)*(4.6/1000-
2*y(13)/(1000^2)+6.85+3*(y(13)^2)/(1000^3))*3.79)*10^3; %J/(mol K)
%H2
dcp6dt=M(6)*(3.25/1000+2*y(13)/(1000^2))*0.75-
3*(y(13)^2)/(1000^3)*0.71)*10^3; %J/(mol K) %CH4
dcp7dt=M(7)*(-0.48/1000+2*y(13)/(1000^2))*0.96-
3*(y(13)^2)/(1000^3)*0.42)*10^3; %J/(mol K) %N2

```

```

dcp8dt=0; %J/(mol K) %star %/dTsdT
dcps1dt=0; %B
dcps2dt=M_s(2)*(2.09+2*(10^(-4))*(y(12)-273)); %char
dcps3dt=0; %M

somaCscp=(y(1)/M_s(1))*cp_s(1)+(y(2)/M_s(2))*cp_s(2)+(y(3)/M_s(3))
*cp_s(3);
somaCgcp=cp(1)*y(4)+cp(2)*y(5)+cp(3)*y(6)+cp(4)*y(7)+cp(5)*y(8)+cp
(6)*y(9)+cp(7)*y(10)+cp(8)*y(11);

lambda_g=(4.8*(10^(-4))*(max(0,y(13))^0.717)); %J/(m s K)
%(Purnomo,1990)
lambda_s=((0.13+0.0003*(y(12)-273))); %J/(m s K) %(Rodrigues,2008)

kappa=(lambda_s/lambda_g);

if rhom_g==0
cpm_g=0;
else
cpm_g=((cp(1)/M(1))*rho_g(1)+(cp(2)/M(2))*rho_g(2)+(cp(3)/M(3))*r
ho_g(3)+(cp(4)/M(4))*rho_g(4)+(cp(5)/M(5))*rho_g(5)+(cp(6)/M(6))*r
ho_g(6)+(cp(7)/M(7))*rho_g(7)+(cp(8)/M(8))*rho_g(8))/rhom_g);
end
Pr=cpm_g*mu/lambda_g;

hrv=(4*sigma/(1+0.5*(eps/(1-eps))*(1-em)/em))*max(0,y(13))^3);
%(Purnomo,1990)
%hrv=(4*sigma*0.05*(max(0,y(13))^3)); %(DiBlasi, 2000)
%hrs=(4*sigma*((2-em)/em)*max(0,y(12))^3); %(Purnomo, 1990)
hrs=(4*sigma*(em/(2-em))*max(0,y(12))^3); %(Hobbs, 1998) /
(Froment, 1979)
%hrs=(4*sigma*0.85*(max(0,y(12))^3)); %(DiBlasi, 2000)

lambdarad0=(eps*lambda_g*(1+d_p*hrv/lambda_g)+lambda_g*(1-
eps)/(((1/phi+d_p*hrs/lambda_g)^(-1))+2/(3*kappa))); %(Hobbs,
1993)

hw=((2.44*lambdarad0)/(D^(4/3)))+(0.033*lambda_g)/(d_p))*Re*Pr;
%(Rodrigues, 2008)
lambdarad_g=lambda_g*(eps*(1+d_p*hrv/lambda_g)+0.14*Re*Pr/(1+46*((
d_p/D)^2))); %(Hobbs, 1993)
lambdarad_s=lambda_g*(1-eps)*(((1/phi+d_p*hrs/lambda_g)^(-
1))+2/(3*kappa)))^(-1)); %(Hobbs, 1993)

hsg=0; %J/(m2 s K);
hsw=((hw*lambdarad_s)/(lambdarad_g+lambdarad_s));
hgw=((hw*lambdarad_g)/(lambdarad_g+lambdarad_s));

Qsg=0;
Qsw=((hsw*10/D)*(y(12)-T_w));
Qgw=((hgw*10/D)*(y(13)-T_w));

T0=298;
RDH_p1=(Rp1)*(dH_p1+(y(12)-
T0)*(stoic_p1(1)*cp_s(1)/M_s(1)+stoic_p1(2)*cp_s(2)/M_s(2)+stoic_p
1(3)*cp(1)/M(1)+stoic_p1(4)*cp(2)/M(2)+stoic_p1(5)*cp(3)/M(3)+stoi
c_p1(6)*cp(4)/M(4)+stoic_p1(7)*cp(5)/M(5)+stoic_p1(8)*cp(6)/M(6)+s
toic_p1(9)*cp(7)/M(7))); %J/(m3 s)
RDH_m=(m)*(dH_m+(y(12)-T0)*(cp(1)/M(1)));

```

```
somaRDH_s=RDH_p1+RDH_m;
somaRDH_g=0;
```

```
somacpdCsdt=cp_s(1)*(dydt(1)/M_s(1))+cp_s(2)*(dydt(2)/M_s(2))+cp_s(3)*(dydt(3)/M_s(3));
somaCsdcpdt=((y(1)/M_s(1))*dcp1dt+(y(2)/M_s(2))*dcp2dt+(y(3)/M_s(3))*dcp3dt);
```

```
somacpdCgdt=cp(1)*dydt(4)+cp(2)*dydt(5)+cp(3)*dydt(6)+cp(4)*dydt(7)+cp(5)*dydt(8)+cp(6)*dydt(9)+cp(7)*dydt(10)+cp(8)*dydt(11);
somaCgdcpd=(y(4)*dcp1dt+y(5)*dcp2dt+y(6)*dcp3dt+y(7)*dcp4dt+y(8)*dcp5dt+y(9)*dcp6dt+y(10)*dcp7dt+y(11)*dcp8dt);
```

```
%dTsdT
```

```
dydt(12)=(1/somaCsdp)*(-(y(12)-T0)*(somacpdCsdt+somaCsdcpdt)-somaRDH_s-Qsg-Qsw);
```

```
%dTgdt
```

```
dydt(13)=dydt(12);
```

```
% if rhom_g==0
```

```
% dydt(13)=0;
```

```
% else
```

```
% dydt(13)=(1/eps)*(1/somaCgcp)*(-(y(13)-T0)*(somacpdCgdt+somaCgdcpd)-somaRDH_g+Qsg-Qgw)
```

```
% end
```

```
end
```

Anexo 11 – Resultados termodinâmica carbonização hidrotermal

Os resultados dos parâmetros termodinâmicos para a carbonização hidrotermal estão apresentados na Tabela 62, Tabela 63 e Tabela 64.

Tabela 62 - Parâmetros termodinâmicos da carbonização hidrotermal do bagaço de cana-de-açúcar

Temperatura (°C)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{**} (kJ.mol ⁻¹)	$-\Delta S^{**}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
140	132,25	56,48	183,39
160	137,96	56,15	188,88
180	141,12	55,82	188,25
200	142,81	55,48	184,57
Média	138,54	55,98	186,27

Tabela 63 - Parâmetros termodinâmicos da carbonização hidrotermal do bagaço de malte

Temperatura (°C)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{**} (kJ.mol ⁻¹)	$-\Delta S^{**}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
120	125,92	60,66	165,99
140	130,49	60,33	169,82
160	135,87	60,00	175,15
180	134,48	59,67	165,09
Média	131,69	60,17	169,01

Tabela 64 - Parâmetros termodinâmicos da carbonização hidrotermal da casca de coco

Temperatura (°C)	ΔG^{**} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{**} (kJ.mol ⁻¹)	$-\Delta S^{**}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
120	124,82	30,06	241,02
140	130,44	29,73	243,78
160	135,40	29,39	244,74
180	138,65	29,06	241,84
Média	132,33	29,56	242,84

Anexo 12 – Análise Imediata dos biocarvões

A seguir seguem os gráficos com todos os resultados da análise imediata dos biocarvões.

Figura 43 - Resultado da análise imediata dos biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar

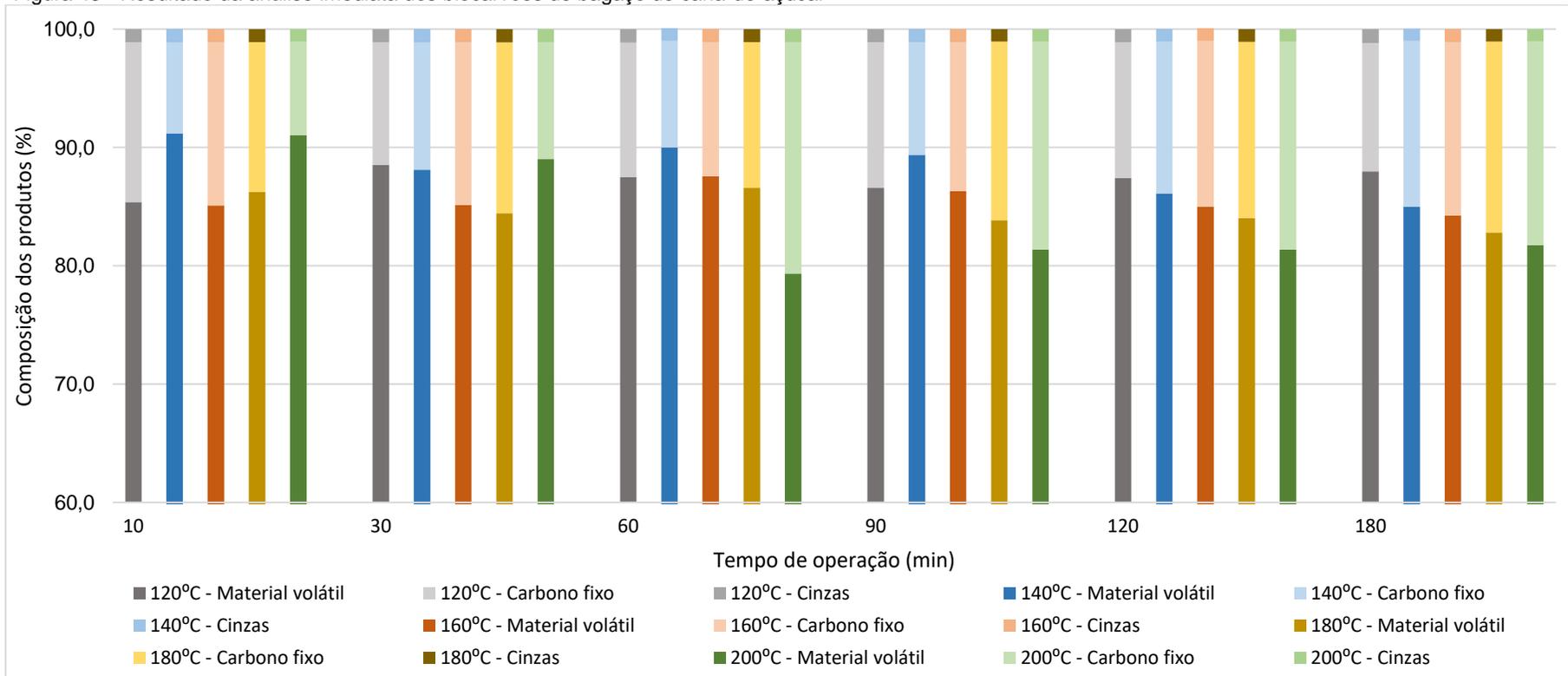


Figura 44 - Resultado da análise imediata dos biocarvões de bagaço de malte

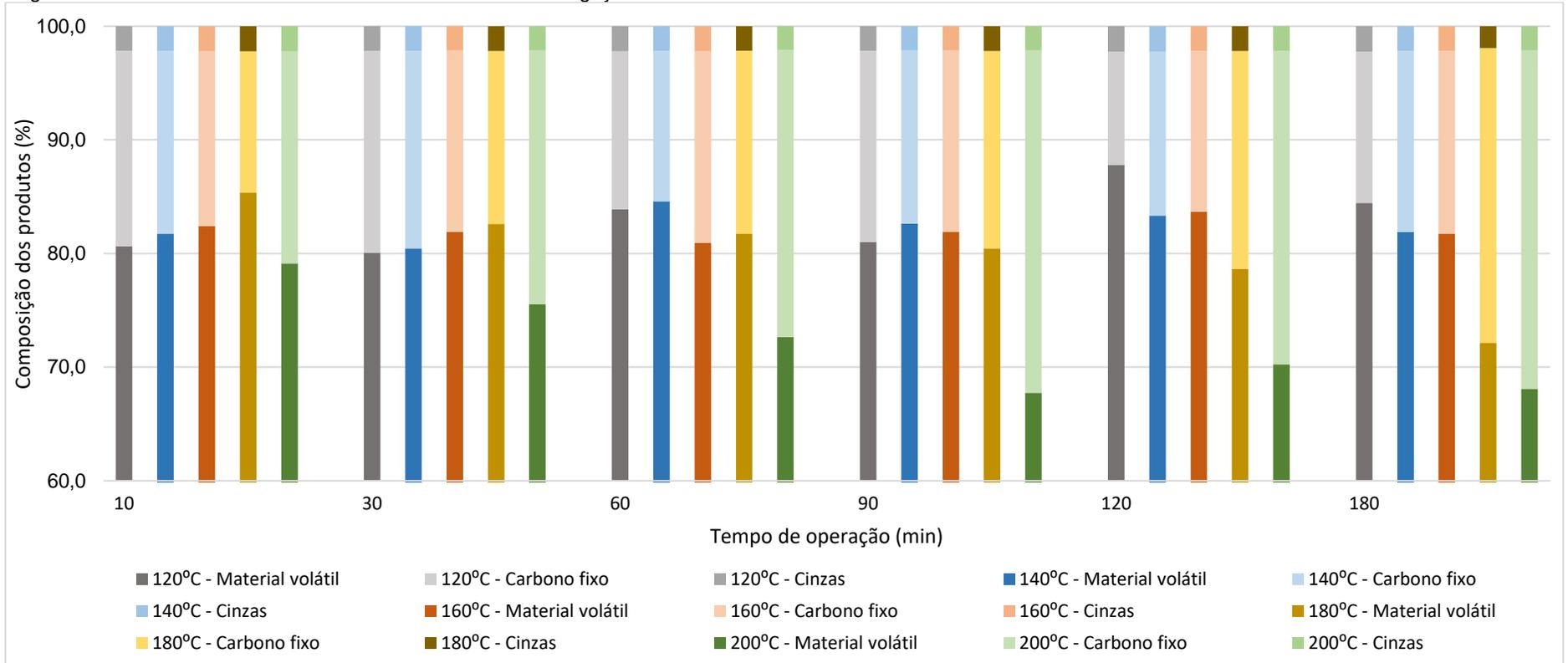
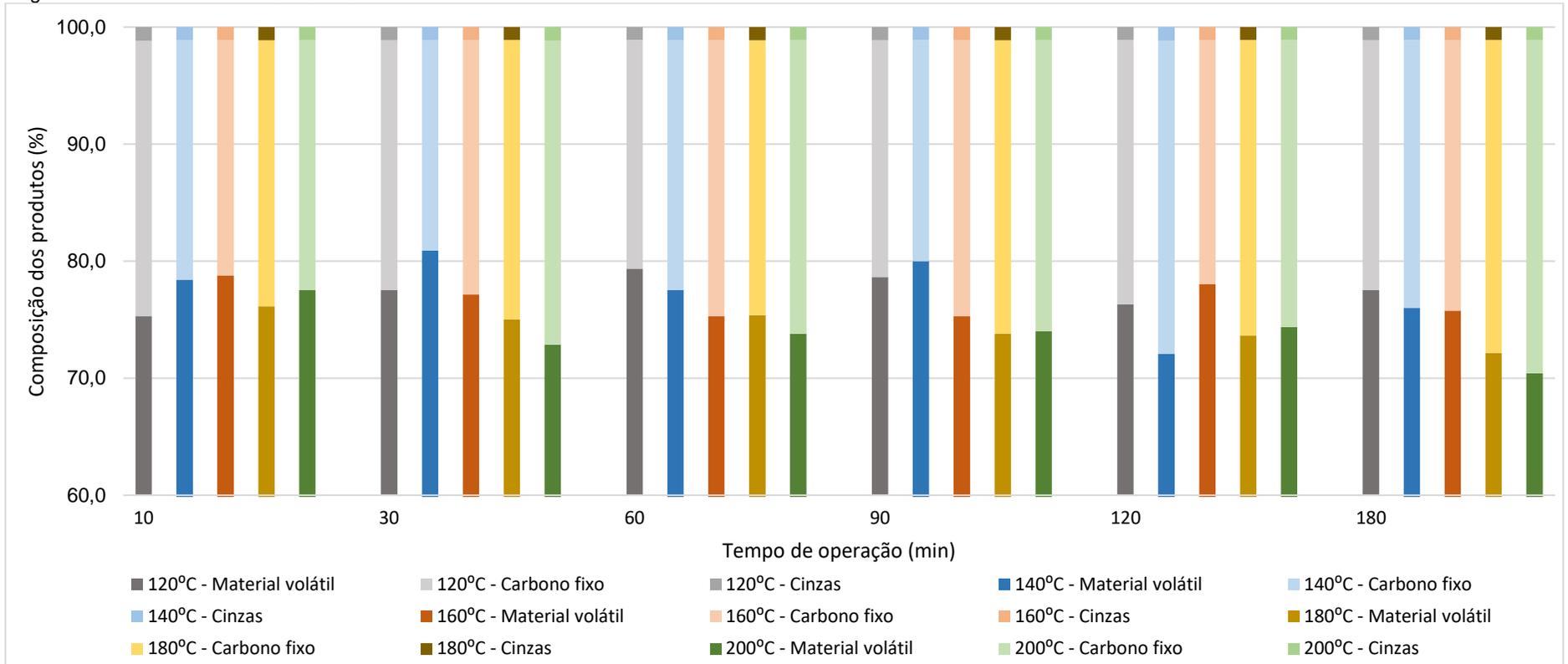


Figura 45 - Resultado da análise imediata dos biocarvões de casca de coco



Anexo 13 – Densidade Aparente dos biocarvões

A seguir seguem os gráficos com todos os resultados da densidade aparente dos biocarvões.

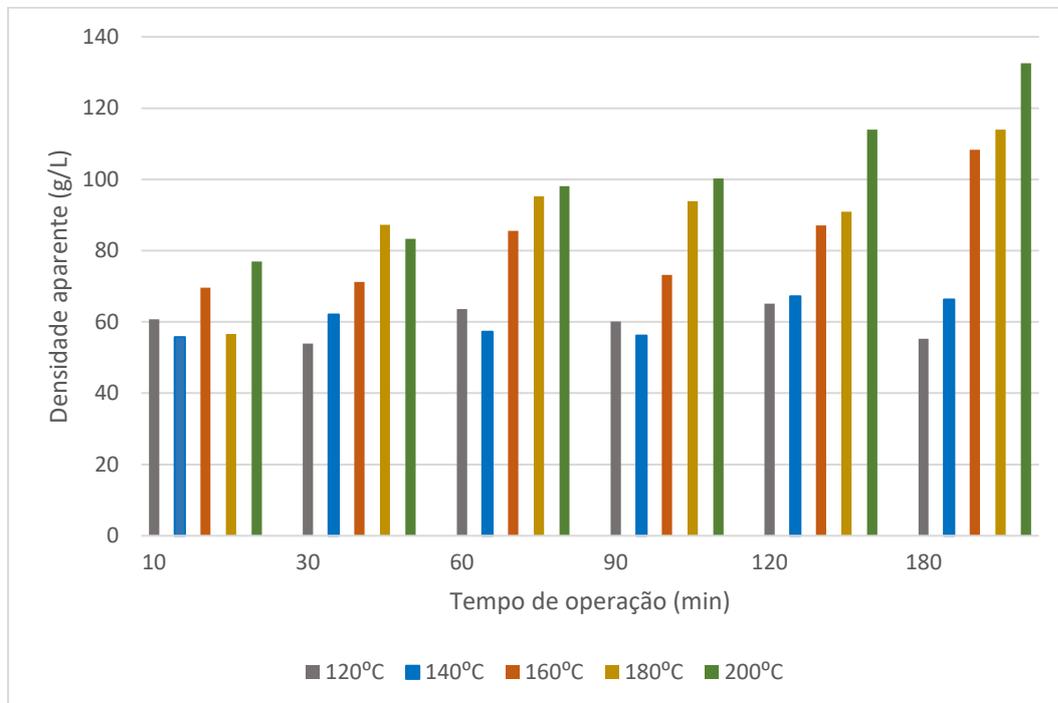


Figura 46 – Comparação do efeito da temperatura e tempo de operação sobre a densidade aparente dos biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar

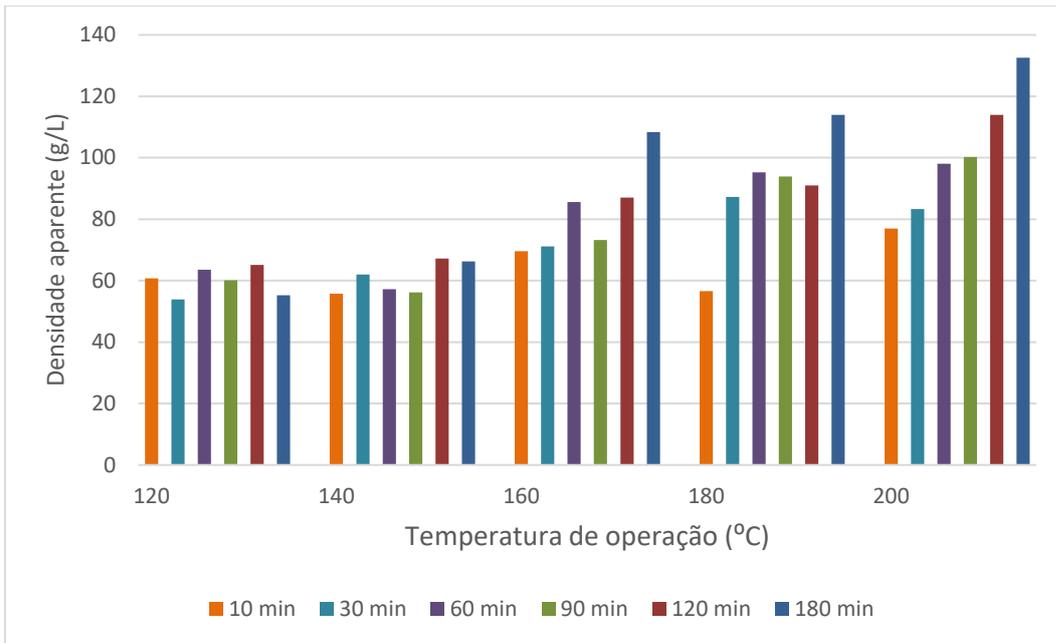


Figura 47 - Comparação do efeito da temperatura de operação sobre a densidade aparente dos biocarvões de BCA

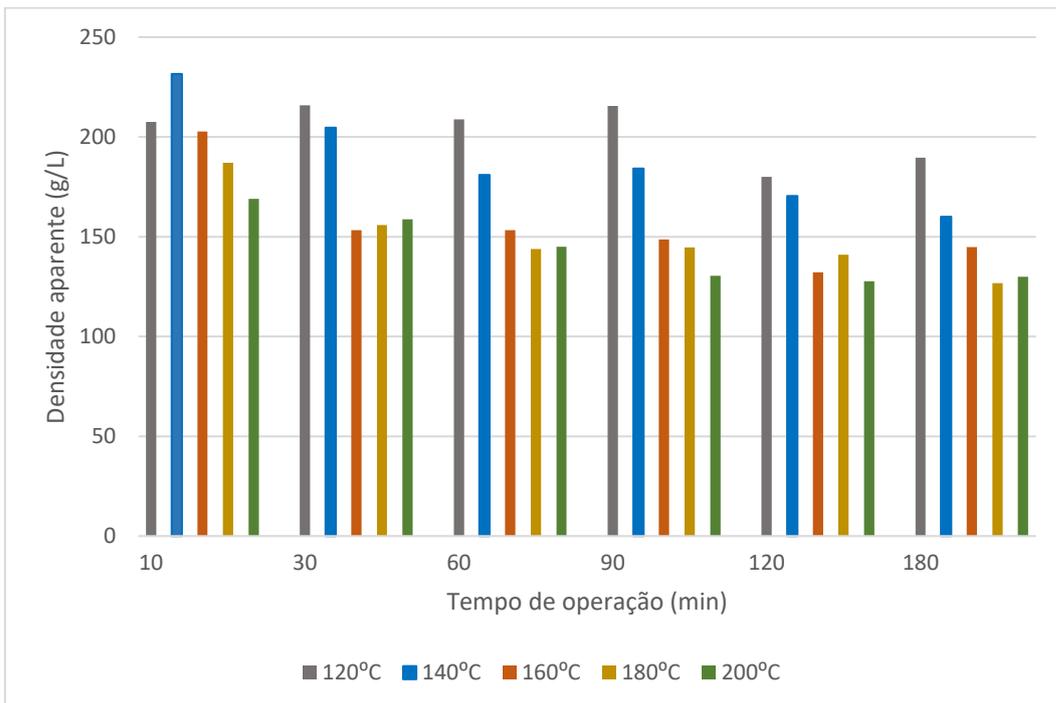


Figura 48 - Comparação do efeito do tempo de operação sobre a densidade aparente dos biocarvões de bagaço de malte

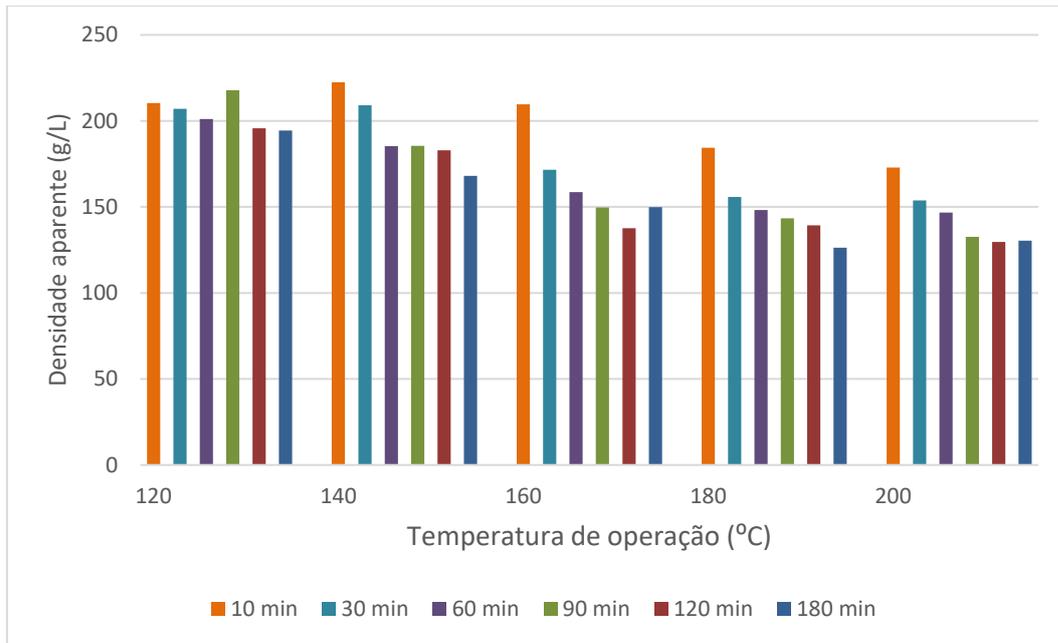


Figura 49 - Comparação do efeito do temperatura de operação sobre a densidade aparente dos biocarvões de bagaço de malte

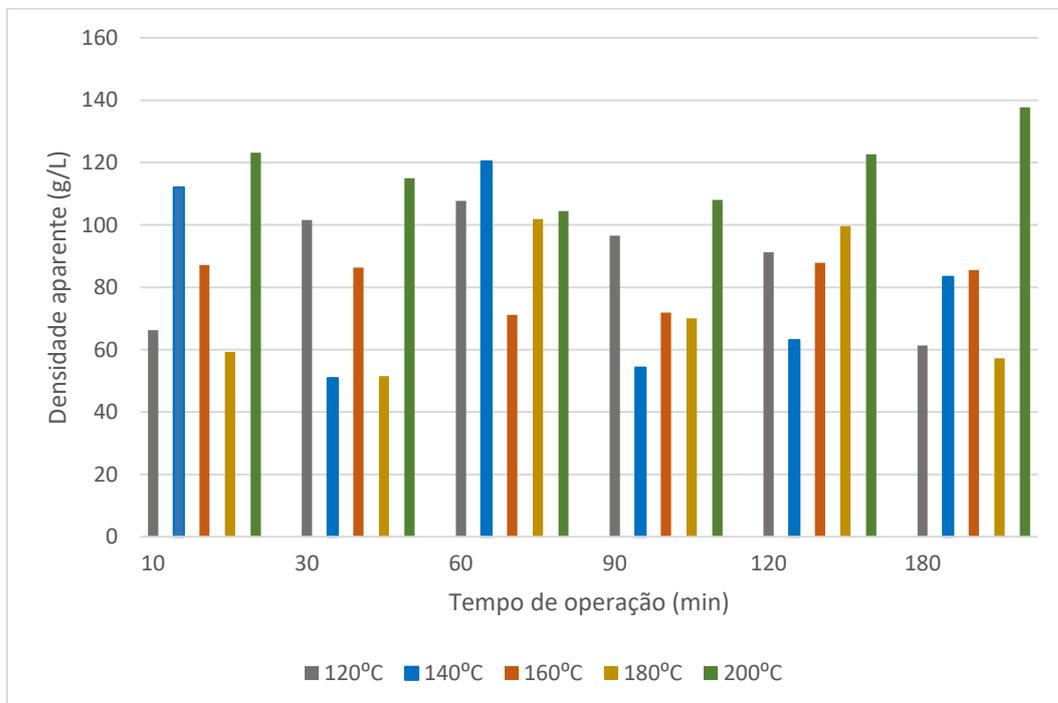


Figura 50 - Comparação do efeito do tempo de operação sobre a densidade aparente dos biocarvões de casca de coco

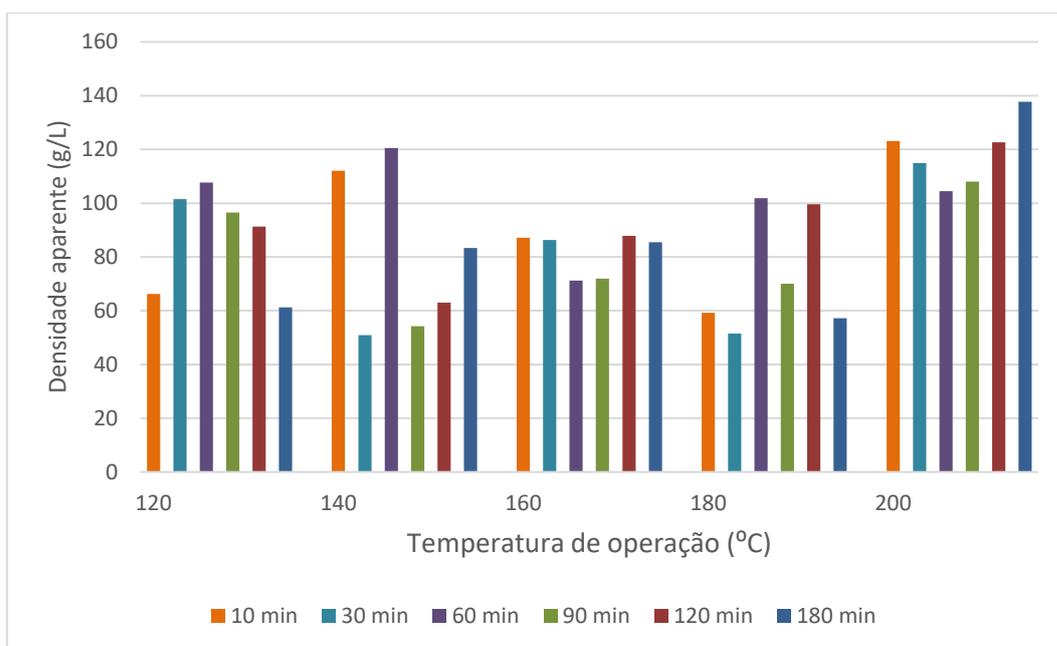


Figura 51 - Comparação do efeito do temperatura de operação sobre a densidade aparente dos biocarvões de casca de coco