

ÁREA TEMÁTICA: Gestão Ambiental

ESTUDO CINÉTICO DA PIRÓLISE DO BAGAÇO DE MALTE POR MÉTODOS ISOCONVERSIONAIS

Liziane Marchese¹ (marcheseliziane@gmail.com), Claiton Zanini Brusamarello¹ (claitonz@utfpr.edu.br), Suélen Maria de Amorim² (amorim_sm@yahoo.com.br), Luciane Batistella³ (luciane.batistella@unifesspa.edu.br), Michele Di Domenico¹ (micheled@utfpr.edu.br)

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR

² Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

³ Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará – UNIFESSPA

RESUMO

A biomassa é considerada uma alternativa viável para a diversificação da matriz energética e seu aproveitamento como combustível se deve à inúmeras vantagens, em especial a neutralidade em relação às emissões de CO₂. A produção de biocombustíveis pode ser realizada via pirólise da biomassa, sendo imprescindível a análise cinética da reação de forma a elucidar os mecanismos envolvidos para uma ampla faixa de condições de operação. Este trabalho apresenta a caracterização de um resíduo agroindustrial, o bagaço de malte (BM), e seu estudo cinético de pirólise por termogravimetria (TG). Inicialmente, o sólido foi moído, peneirado para partículas menores de 300 µm e caracterizado por análise imediata, poder calorífico e MEV. O BM apresentou uma estrutura morfológica fibrosa, homogênea e porosa, além de um baixo teor de cinzas (3,0%), um elevado teor de voláteis (80,5%) e um PCS de 19,22 MJ kg⁻¹. Os testes de pirólise foram feitos em diferentes razões de aquecimento (10, 15, 25 e 40°C min⁻¹), até a temperatura final de 700°C. A partir dos dados de TG, foi possível identificar dois principais eventos de perda de massa: desidratação e pirólise. Os modelos isoconversionais integrais de Flynn-Wall-Ozawa e Kissinger-Akahira-Sunose foram ajustados com boa linearidade aos dados experimentais de pirólise. As energias de ativação calculadas pelos modelos se encontram na faixa de 172-277 kJ mol⁻¹.

Palavras-chave: Pirólise; Bagaço de malte; Estudo cinético.

KINETIC STUDY OF MALT BAGASSE PYROLYSIS BY ISOCONVERSIONAL METHODS

ABSTRACT

Biomass is considered a viable alternative for diversifying the energy matrix, and its use as fuel is due to numerous advantages, especially the neutrality related to CO₂ emissions. The production of biofuels can be made by the pyrolysis of biomass, in which the analysis of reaction kinetics is essential to elucidate the involved mechanisms for large range of operating conditions. This work presents the characterization of an agroindustrial residue, the malt bagasse (BM), and its kinetic study of pyrolysis by thermogravimetry (TG). First, the solid was grounded, sieved to particles smaller than 300 µm and characterized by proximate analysis, heating value and SEM. The waste of BM presented a fibrous, homogeneous and porous morphological structure, in addition to a low ash content (3.0%), a high volatile matter content (80.5%) and an HHV of 19.22 MJ kg⁻¹. The pyrolysis testes were carried out different heating rates (10, 15, 25 and 40°C min⁻¹), up to the final temperature of 700°C. From the TG data, it was possible to identify two main events of mass loss, dehydration and pyrolysis. The isoconversional integral models of Flynn-Wall-Ozawa and Kissinger-Akahira-Sunose were fitted with good linearity to the experimental data of pyrolysis. The activation energies calculated by the models are in the range of 172-277 kJ mol⁻¹.

Keywords: Pyrolysis; Malt bagasse; Kinetic study.

1. INTRODUÇÃO

Fontes de energia renováveis cumprem, cada vez mais, um papel essencial para um cenário equilibrado e sustentável, uma vez que a tendência global da demanda de energia é crescer de forma contínua e acelerada. De acordo com “International Energy Outlook 2019” (IEO, 2019), o consumo mundial de energia comercializada irá crescer 50% até o ano de 2050. De forma a não comprometer os recursos naturais existentes, a diversificação da matriz energética continua sendo a principal forma de garantir as demandas futuras de energia.

A geração de energia a partir da biomassa no Brasil tem aumentado de forma considerável nos últimos anos, principalmente pelo uso do bagaço de cana-de-açúcar, da lenha, do carvão vegetal e da lixo, nos mais diversos setores. A biomassa é um recurso renovável promissor que pode ser termicamente convertido (e de forma direta) em calor ou em outros produtos úteis como biocombustíveis e bioquímicos limpos. Os biocombustíveis possuem vantagens como fácil disponibilidade, baixo custo, baixa emissão de poluentes (como SO_x) e neutralidade à emissão de CO_2 (DI BLASI, 2009). O uso de biomassas, em especial de resíduos na geração de energia é proveitosa, também por representar elemento decisivo na gestão adequada e sustentável de resíduos sólidos.

Neste contexto, o bagaço de malte surge como uma biomassa residual promissora para a obtenção de produtos como bio-óleo e carvão *via* pirólise. O bagaço de malte é o principal resíduo gerado na fabricação da cerveja e é constituído pela parte sólida restante da filtração do mosto antes da fervura. Para cada 100 L de cerveja produzidos, geram-se 14 à 20 kg deste tipo de resíduo (FRANZ et al., 2014).

As principais tecnologias de conversão térmica da biomassa são a combustão, a pirólise (ou devolatilização) e a gaseificação. Cada uma destas tecnologias gera diferentes tipos de produtos, dependendo das características do material utilizado e dos parâmetros operacionais (PACIONI et al., 2016). A pirólise da biomassa ocorre em atmosfera inerte e temperaturas entre 300°C e 900°C, formando três produtos principais: *biochar* sólido, bio-óleo líquido e gás combustível (PACIONI, 2017). Sua distribuição e produção pode ser afetada por fatores como a temperatura, pressão, razão de aquecimento, atmosfera de gás, tipo de reator, tempo de residência, tempo total da reação e propriedades da biomassa (DI BLASI, 2009).

Pesquisas sobre pirólise de biomassas estão atualmente focadas em aspectos fundamentais do processo, incluindo a cinética da reação intrínseca, transferência de calor e massa, além da distribuição dos produtos formados. Com relação ao estudo da cinética, as questões enfrentadas envolvem a heterogeneidade e complexidade das partículas, tornando difícil desenvolver apenas um modelo cinético que possa ser aplicado a todos os casos (MARTÍ-ROSSELLÓ et al., 2016). A determinação dos parâmetros cinéticos para uma dada biomassa é fundamental para fornecer as informações necessárias ao correto projeto, dimensionamento e operação do reator de pirólise.

A cinética da pirólise pode ser avaliada de forma eficiente utilizando técnicas de análise térmica, como a Análise Termogravimétrica e sua Derivada (TG/DTG). O aparato de TG permite mostrar as mudanças na taxa da reação conforme ela ocorre, podendo-se avaliar de forma clara os fatores que afetam as propriedades da biomassa, além de estimar variáveis cinéticas, auxiliando na formulação de mecanismos (DOMENICO et al., 2018). O equipamento mensura a mudança da massa de uma amostra sob condições isotérmicas ou não-isotérmicas. Em condições não-isotérmicas, estuda-se a perda de massa em função da temperatura.

Diversos modelos foram desenvolvidos para estimar a energia de ativação em processos de degradação térmica, contudo, àqueles que envolvem o uso de múltiplas taxas de aquecimento resultam em dados mais confiáveis (DASH et al., 2013). Neste trabalho, foram utilizados dois modelos isoconversionais, também conhecidos por modelos livres (*model-free*): Kissinger-Akahira-Sunose (AKAHIRA; SUNOSE, 1971 Apud DHYANI; BHASKAR, 2018) e Flynn-Wall-Ozawa (FLYNN; WALL, 1966; OZAWA, 1965) (métodos integrais). Estes modelos permitem a determinação de parâmetros cinéticos de reações em estado sólido sem o conhecimento do mecanismo reacional, para uma ampla faixa de temperaturas.

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo geral estudar a caracterização e a cinética não-isotérmica da pirólise de um resíduo agroindustrial, o bagaço de malte, visando seu aproveitamento para a geração de energia renovável. Os objetivos específicos deste trabalho incluem: (i) determinar as propriedades da biomassa pelas análises imediata, poder calorífico e microscopia eletrônica de varredura; (ii) estudar a pirólise não-isotérmica em analisador termogravimétrico para diferentes razões de aquecimento; (iii) avaliar a cinética de pirólise por ajustes de modelos isoconversionais, determinando o parâmetro cinético de energia de ativação.

3. METODOLOGIA

3.1 Preparação e caracterização da biomassa

A biomassa residual de bagaço de malte de cevada (BM) foi adquirida de uma empresa cervejeira localizada na cidade de Francisco Beltrão, no estado do Paraná. Como recebida, a biomassa foi seca em estufa (à 105°C por 24 h), moída, peneirada para partículas de diâmetro inferior à 300 µm e armazenada em atmosfera inerte. Em seguida, o BM foi caracterizado por meio das análises apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Análises de caracterização para o resíduo BM

Análise	Determinação	Método
Imediata	Umidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas, em forno mufla	Experimental pelas normas CEN/TS 14775 e CEN/TS 15148 (CEN/TS, 2004; 2005)
Poder Calorífico Superior (PCS)	Calor desprendido na combustão completa, por estimativa teórica	Teórico, calculado a partir da análise imediata por correlações (NHUCHHEN; SALAM, 2012; PARIKH et al. 2005; SHENG; Azevedo, 2005)
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	Tamanho e morfologia das partículas, em Microscópio Eletrônico de Varredura	Experimental, utilizando recobrimento com ouro e análise em energia de 20 keV

3.2 Cinética de pirólise

A decomposição térmica do BM foi realizada no Analisador Termogravimétrico (TGA) modelo Q600 da marca TA Instruments. Os experimentos foram feitos em pressão atmosférica, utilizando um fluxo de 50 mL min⁻¹ de nitrogênio (inerte) e uma massa de 10 mg de sólido. A cinética foi estudada em diferentes razões de aquecimento (10, 15 e 25 e 40°C min⁻¹) até a temperatura final de 700°C (WANG et al., 2014). Os dados experimentais de tempo, temperatura e massa, foram utilizados no cálculo de parâmetros conforme descrito a seguir.

Considerando que a pirólise é uma reação heterogênea gás-sólido, pode-se determinar o grau de conversão (α) e a taxa de conversão ($d\alpha/dt$), respectivamente, pelas Eq. 1 e 2:

$$\alpha = \frac{(m_0 - m_t)}{(m_0 - m_\infty)} \quad (1)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

onde m_0 , m_∞ e m_t , são, respectivamente, as massas inicial, final e instantânea do sólido (mg); $f(\alpha)$ é a função que descreve a dependência da conversão da reação (modelo) e $k(T)$ é a constante da velocidade de reação (DOMENICO, 2013), a qual depende da temperatura segundo a relação fornecida por Arrhenius, dada pela Eq. 3:

$$k(T) = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad (3)$$

onde E_a (kJ mol^{-1}) é a energia de ativação, A é o fator pré-exponencial e A ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) é a constante universal dos gases. Combinando as Eq. 2 e 3, tem-se a Eq. 4:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \cdot f(\alpha) \quad (4)$$

Para processos não-isotérmicos com razão de aquecimento constante ($\phi = dT/dt$), o grau de conversão pode ser expresso como uma função da temperatura, de acordo com a Eq. 5 (DASH et al., 2013):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\phi} \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \cdot f(\alpha) \quad (5)$$

Diversos modelos matemáticos têm sido propostos para determinar os parâmetros cinéticos a partir da Eq. 5. Conforme descrito anteriormente, neste trabalho foram utilizados dois modelos isoconversionais integrais. Para os métodos integrais, a Eq. 5 é reescrita na sua forma integral e solucionada para os limites de integração entre o tempo inicial e final da decomposição térmica, gerando a Eq. 6. Aqui, $g(\alpha)$ é a função integral da conversão, dependente de $f(\alpha)$. A integral de temperatura não apresenta solução analítica exata, logo, pesquisadores como Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), propuseram aproximações para a $p(x)$, de forma a resolver a integral, resultando o lado direito da Eq. 6:

$$g(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha_f} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} \int_{T_0}^{T_f} e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} dT = \frac{A \cdot E_a}{\phi \cdot R} \cdot p(x) \quad (6)$$

onde $x = -E_a/(R \cdot T)$. Linearizando a Eq. 6, encontra-se a Eq. 7:

$$\log \log g(\alpha) - \log \log p(x) = \log \log \left(\frac{A \cdot E_a}{\phi \cdot R} \right) \quad (7)$$

onde o termo $\log \log ((A \cdot E_a)/(\phi \cdot R))$ é independente da temperatura (DASH et al., 2010). Pelo método de FWO (Eq. 8), um gráfico de $\log(\phi)$ versus $1/T$ deve ser construído para cada conversão (considerando as quatro razões de aquecimento), e o cálculo da E_a é feito pelo coeficiente angular das retas (a) por meio da relação $E_a = 0,4567 \cdot (a/R)$ (FLYNN; WALL, 1966; OZAWA, 1965). Já para o método proposto por KAS (Eq. 9), um gráfico de $\ln\left(\frac{\phi}{T^2}\right)$ versus $1/T$ é utilizado para calcular a E_a para cada conversão, a partir do coeficiente angular das retas por meio da relação $E_a = a \cdot R$ (AKAHIRA; SUNOSE, 1971 Apud DHYANI; BHASKAR, 2018). Neste trabalho, a qualidade do ajuste dos modelos foi verificada pelo coeficiente de correlação (R^2).

$$\log \log (\phi) = \log \log \left(\frac{A \cdot E_a}{R} \right) - \log \log g(\alpha) - 2,315 - 0,4567 \left(\frac{E_a}{R \cdot T} \right) \quad (8)$$

$$\ln \ln \left(\frac{\phi}{T^2} \right) = \ln \ln \left(\frac{AR}{E_a \cdot g(\alpha)} \right) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (9)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização

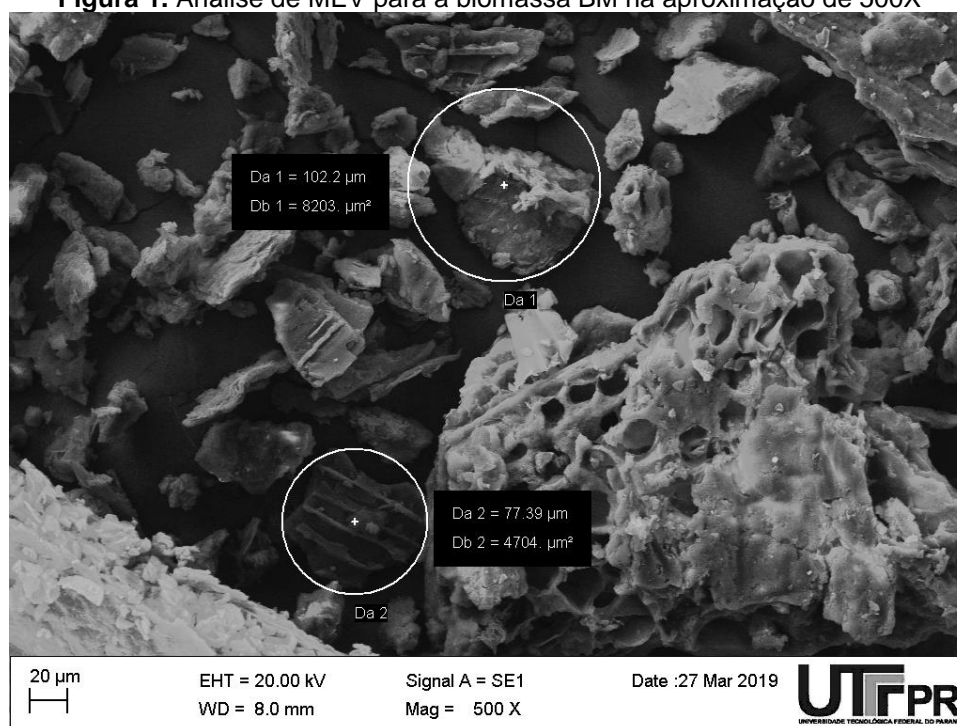
Os resultados da análise imediata e do poder calorífico do bagaço de malte (BM) são apresentados na Tabela 2 e a imagem obtida pela análise de MEV é mostrada na Figura 1.

O BM apresentou um baixo teor de cinzas, de 3,0%, e um alto teor de voláteis, de 80,5%, indicando uma maior facilidade de ignição quando comparado a combustíveis fósseis (DOMENICO et al., 2018). Um alto teor de espécies voláteis também pode contribuir com a estrutura porosa do *biochar* formado durante a pirólise, aumentando sua reatividade em processos subsequentes (PACIONI et al., 2016). As cinzas, por sua vez, constituem a fração inorgânica do sólido (minerais). Um baixo teor de cinzas é importante, especialmente em processos que ocorrem em altas temperaturas, pois sua fusão pode produzir depósitos de escória em fornos (DOMENICO, 2013). Com relação ao carbono fixo, que é o carbono sólido resultante no *biochar*, o BM apresentou um teor de 16,5%. A composição da biomassa estudada neste trabalho é semelhante àquela encontrada na literatura para resíduos do mesmo tipo (VASSILEV et al., 2012).

Tabela 2. Resultados de caracterização para o BM

Análise imediata	
Umidade (%)	2,4
Matéria volátil (% b.s.)	80,5
Carbono fixo (% b.s.)	16,5
Cinzas (% b.s.)	3,0
Poder calorífico Superior	
PCS (MJ kg ⁻¹)	18,30-19,22

Figura 1. Análise de MEV para a biomassa BM na aproximação de 500X



Com relação ao PCS, verifica-se na Tabela 2 que os valores teóricos calculados pelos diferentes modelos foram muito similares, variando entre 18,30-19,22 MJ kg⁻¹. Ainda, os resultados apresentaram boa concordância com os dados da literatura (NHUCHHEN; SALAM, 2012; PARIKH et al., 2005; SHENG; AZEVEDO, 2005). De fato, os modelos usados no cálculo do PCS foram desenvolvidos a partir de dados experimentais de biomassas com propriedades semelhantes ao BM. Neste caso, os intervalos de validade das correlações da literatura foram atendidos com relação aos resultados da análise imediata. O PCS do BM está na mesma faixa de valores de carvões minerais brasileiros e biomassas de diferentes origens (15-28 MJ kg⁻¹), indicando seu potencial em processos térmicos de conversão em bioenergia (DOMENICO et al., 2018; PACIONI et al., 2016).

De acordo com a análise de MEV (Figura 1), o BM possui uma estrutura homogênea, com partículas de diâmetros inferiores à 300 μm , como esperado. Um diâmetro de partícula pequeno é crucial para medidas cinéticas dentro do regime de controle por reação química (DOMENICO, 2013). Ainda, é possível observar que o resíduo possui filamentos fibrosos e uma morfologia característica de biomassa lignocelulósicas (PACIONI, 2017). As partículas do BM apresentaram uma superfície porosa, essencial para garantir uma boa taxa de reação no processo de pirólise.

4.2 Perfis termogravimétricos da pirólise

As curvas de TG (análise termogravimétrica) e DTG (termogravimetria derivada) para o processo de pirólise do BM nas diferentes razões de aquecimento são mostradas, respectivamente, nas Figuras 2 e 3.

Figura 2. Curvas de TGA para a pirólise do BM em diferentes razões de aquecimento

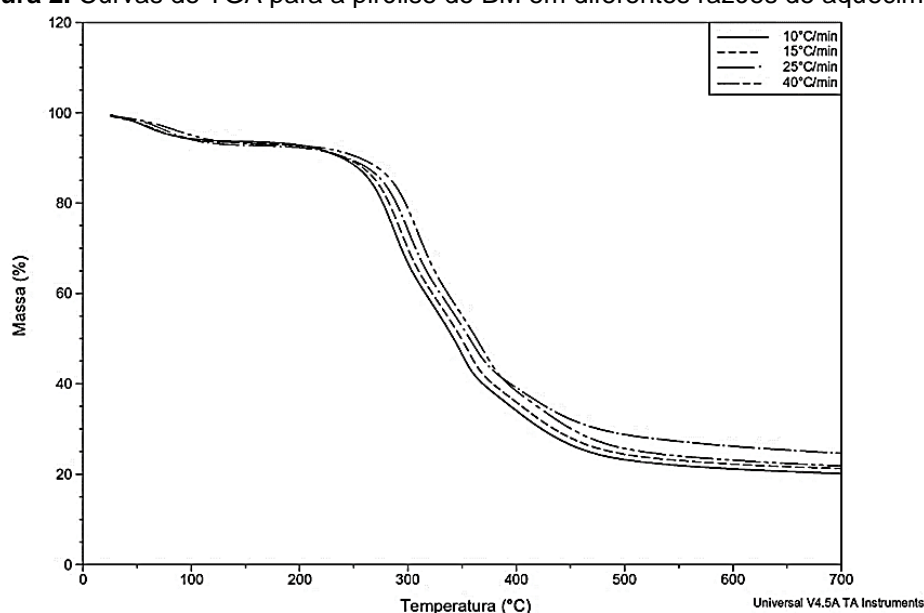
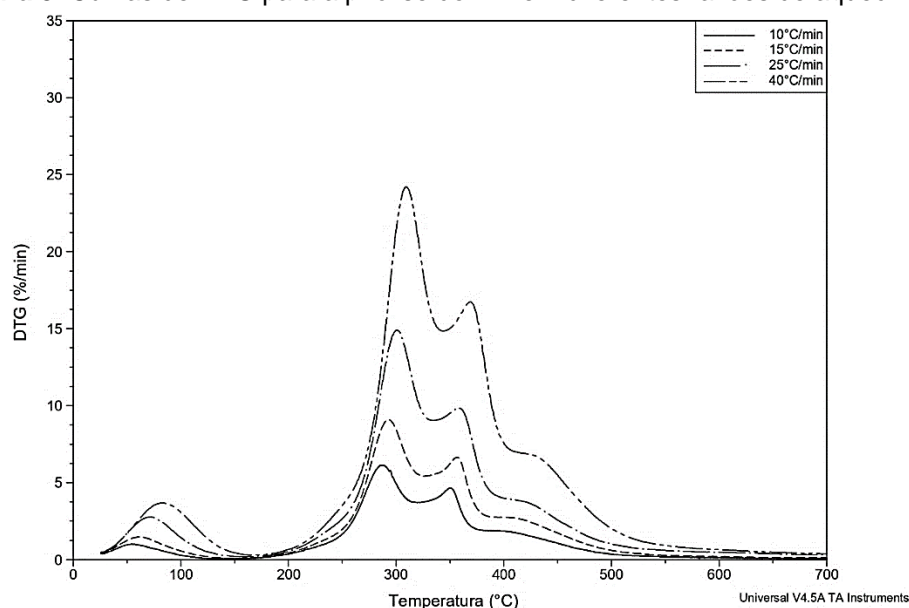


Figura 3. Curvas de DTG para a pirólise do BM em diferentes razões de aquecimento



Pode-se observar na Figura 2 que o aumento da razão de aquecimento (ϕ) promove o deslocamento da curva de decomposição térmica, a qual passa a acontecer em temperaturas mais elevadas. Isso ocorre pois quanto menor ϕ , mais lento é o aquecimento da partícula, aumentando o craqueamento das moléculas e também a conversão da matéria sólida. Com isso, verifica-se uma maior fração residual de *biochar* para maiores valores de ϕ .

Nas Figuras 2 e 3 é possível identificar dois estágios principais de perda de massa. O primeiro estágio, até 110°C, correspondente à eliminação da umidade residual presente na superfície do BM. No segundo estágio, acima de 110°C, ocorre a maior perda de massa, sendo esta relacionada com a liberação da matéria volátil pelo processo de pirólise da biomassa. Ainda, de acordo com a Figura 3, o segundo estágio é composto por diferentes picos, os quais indicam a liberação de múltiplos compostos químicos durante o aquecimento do BM (hemicelulose, celulose e lignina). Por fim, verifica-se que a taxa máxima de perda de massa (picos da DTG) aumenta com o aumento de ϕ , devido à alta energia térmica disponível, facilitando a transferência de calor entre a vizinhança e o interior das partículas (ZANATTA, 2012).

As perdas de massa relativas aos diferentes picos de decomposição térmica, juntamente com as temperaturas de pico correspondentes (inicial, máxima e final) são fornecidas na Tabela 3. O cálculo das perdas de massa foi efetuado a partir da curva de DTG para $\phi = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Neste exemplo, verifica-se que o BM perdeu 5,79% de umidade desde a temperatura ambiente até 142,9°C. Na verdade, a umidade intrínseca do material pode ser perdida até 200°C (DOMENICO, 2013; PACIONI, 2017).

Com relação aos picos de liberação dos voláteis, a maior perda de massa ocorreu logo no início da pirólise (pico 2) devido à facilidade de desprendimento dos componentes mais leves no início da reação (34,82% até 320°C). A perda total de MV durante a pirólise do BM foi em torno de 75%, valor próximo ao teor de voláteis encontrado pela análise imediata (de 80,5%). A perda de massa para as demais taxas de aquecimento (15, 25 e 40 $^\circ\text{C min}^{-1}$) foi muito semelhante aos dados apresentados neste trabalho.

Tabela 3. Picos de perda de massa para a pirólise do BM na razão de aquecimento de 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$

Picos	T _i (°C)	T _f (°C)	T _{máx} (°C)	% perda de massa
1	Ambiente	142,9	54,35	5,79
2	142,9	320,0	288,2	34,82
3	320,0	372,0	351,0	20,49
4	372,0	900,0	405,7	19,68

4.3 Modelagem cinética da pirólise

O ajuste dos dados de conversão pelos modelos de FWO e KAS é mostrado nas Figuras 4 e 5, respectivamente. Os valores dos coeficientes de correlação (R^2) e também da energia de ativação (E_a) para cada conversão e modelo são fornecidos na Tabela 4.

Inicialmente, verifica-se que os dois modelos apresentaram um bom ajuste aos dados de pirólise do BM, com valores de R^2 superiores a 0,92. É importante destacar que a linearidade dos modelos foi obtida para praticamente toda a faixa de conversões, até 90%. Na verdade, trabalhos da literatura têm reportado a falta de linearidade desses modelos para $\alpha > 60\%$ (ZANATTA, 2012). Para altas conversões, a cinética da pirólise de biomassas é muito complexa, dificultando a predição de dados por modelos matemáticos (FREITAS et al., 2016). Neste trabalho, o BM apresentou uma estrutura bem homogênea com alto teor de voláteis, o que pode justificar o bom ajuste dos modelos.

De acordo com a Tabela 4, as energias de ativação calculadas pelos dois modelos foram próximas entre si, com valores entre 172-277 kJ mol^{-1} . Ainda, verifica-se que os valores de E_a na pirólise estão na faixa encontrada para outras variedades de biomassa, entre 150-280 kJ mol^{-1} (FREITAS et al., 2016). Os valores de E_a permanecem quase constantes até $\alpha = 60\%$, aumentando gradativamente depois disso, resultado da dificuldade de liberação dos voláteis mais pesados em altas conversões. Este resultado indica a importância de se trabalhar em baixas conversões de pirólise, até 60%, onde os valores de E_a (barreiras energéticas) são menores, facilitando o processo de pirólise.

Figura 4. Aplicação do método FWO para dados de pirólise do BM

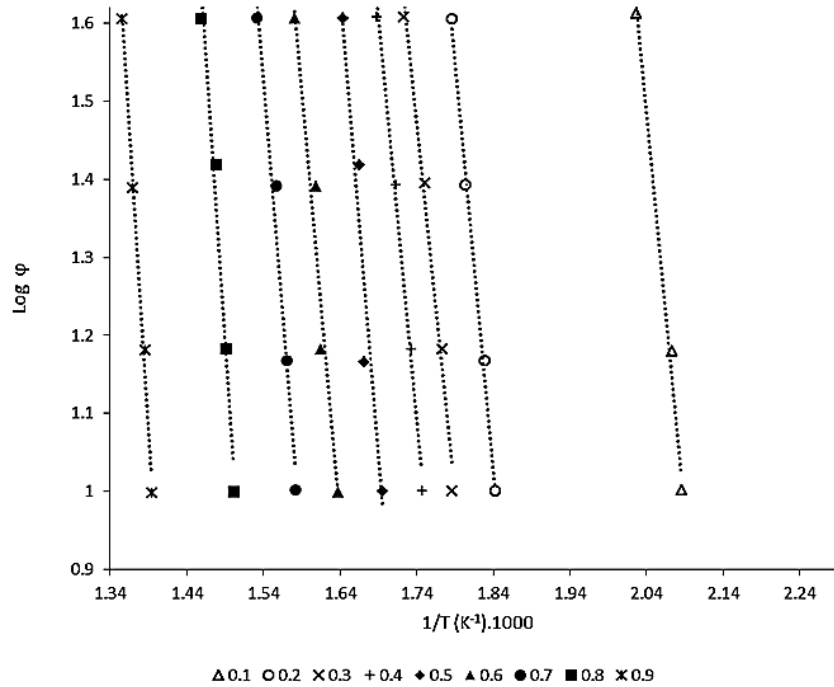


Figura 5. Aplicação do método KAS para dados de pirólise do BM

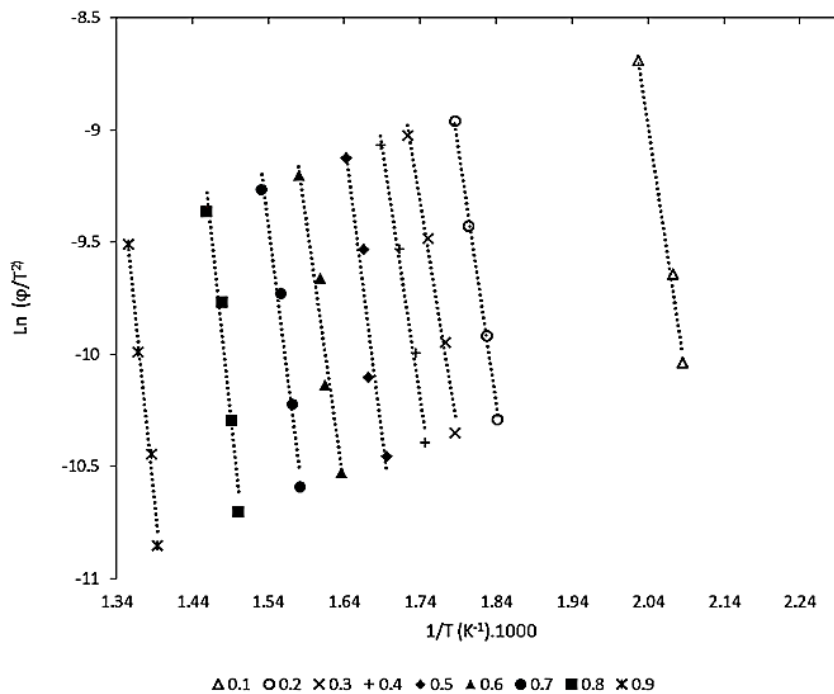


Tabela 4. Valores de energia de ativação obtidos pelos métodos isoconversionais para a pirólise do BM

α	FWO		KAS	
	R ²	E _a (kJ mol ⁻¹)	R ²	E _a (kJ mol ⁻¹)
0,1	0,9931	184,16	0,9925	185,56
0,2	0,9976	189,33	0,9974	189,93
0,3	0,9870	172,46	0,9855	171,88
0,4	0,9897	186,14	0,9886	186,05
0,5	0,9303	216,53	0,9243	217,76
0,6	0,9451	199,01	0,9395	198,92
0,7	0,9763	216,24	0,9739	216,72
0,8	0,9651	263,09	0,9622	265,43
0,9	0,9919	274,72	0,9912	276,80

5. CONCLUSÃO

A biomassa residual de bagaço de malte estudada neste trabalho apresentou um baixo teor de CZ (3,0%), um elevado teor de MV (80,5%) e um PCS de até 19,22 MJ kg⁻¹, indicando seu potencial como biocombustível. Da análise de MEV, verificou-se que o resíduo possui uma estrutura homogênea, fibrosa e porosa, com partículas de diâmetro < 300 µm. As curvas de TG e DTG para a cinética da pirólise indicaram dois principais eventos de perda de massa do sólido, desidratação e pirólise. A taxa máxima de perda de massa do BM foi verificada no início do processo de pirólise, com uma perda de 34,82% numa temperatura de pico de 288,18°C (considerando $\phi = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$). Por fim, de acordo com a modelagem cinética, os modelos isoconversionais de FWO e KAS se ajustaram bem aos dados experimentais de pirólise, com com R² > 0,92 para todos os casos. Com relação à E_a, valores próximos foram determinados para os dois modelos, considerando um mesmo grau de conversão. A faixa de valores para a E_a foi de 172-277 kJ mol⁻¹, sendo os maiores valores encontrados para as maiores conversões.

1. REFERÊNCIAS

- EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **CEN/TS 14775:2004**: Solid biofuels - Method for the determination of ash content (English Version). Brussels, 2004.
- EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **CEN/TS 15148:2005**: Solid biofuels - Method for the determination of the content of volatile matter (English Version). Brussels, 2005.
- DASH, M.; DASU, V.V.; MOHANTY, K. Non-isothermal kinetic study of three lignocellulosic biomass using model-free methods. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 5, 2013.
- DHYANI, V.; BHASKAR, T. Kinetic Analysis of Biomass Pyrolysis. In: BHASKAR, T. et al. (Ed.). **Waste Biorefinery: Potential and Perspectives**. Amsterdam: Ed. Elsevier, 2018. p. 39-83.
- DI BLASI, C. Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 35, n. 2, p. 121-140, 2009.
- DOMENICO, M.D. **Gaseificação de carvão mineral brasileiro na presença de ortossilicato de lítio visando a produção aumentada de hidrogênio**. 2013. 200 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/122608>>. Acesso em: 01 abr. 2020.
- DOMENICO, M.D. et al. Gasification of Brazilian coal-chars with CO₂: effect of samples' properties on reactivity and kinetic modeling. **Chemical Engineering Communications**, p. 1-11, 2018.

FRANZ, R. et al. Estudo da pirólise do bagaço de malte para a obtenção de bio-óleo e carvão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 10, 2014, Florianópolis. **Anais eletrônicos...** Florianópolis, 2014. Disponível em: <<http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/estudo-da-pirólise-do-bagaço-de-malte-para-a-obtenção-de-bio-óleo-e-carvão-17665>>. Acesso em: 20 jul. 2018.

FLYNN, J.H.; WALL, L.A. General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 70, n. 6, p. 487–523, 1966.

FREITAS, C.M.D.E. et al. Análise cinética do resíduo do malte empregando métodos isoconversionais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 21., 2016, Fortaleza. **Anais eletrônicos...** Fortaleza, 2016. Disponível em: <https://proceedings.science/proceedings/44/papers/39548/download/fulltext_file3>. Acesso em: 05 abr. 2019.

IEO – International Energy Outlook 2019. U.S. Energy Information Administration. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>. Acesso em: 25 mar. 2020.

MARTÍ-ROSSELLÓ, T.; LI, J.; LUE, L. Kinetic models for biomass pyrolysis. **Archives of Industrial Biotechnology**, v. 1, p. 4–7, 2016.

NHUCHHEN, D.R.; SALAM, P.A. Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis: A new approach. **Fuel**, v. 99, p. 55-63, 2012.

OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881-1886, 1965.

PACIONI, T.R. et al. Bio-syngas production from agro-industrial biomass residues by steam gasification. **Waste Management**, v. 58, p. 221-229, 2016.

PACIONI, T.R. **Obtenção de gás de síntese por meio da gaseificação de resíduos agroindustriais com vapor de água**. 2017. 183 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/176803>>. Acesso em: 01 abr. 2020.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S.A.; GHOSAL, G.K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel**, v. 84, n. 5, p. 487–494, 2005.

SHENG, C.; AZEVEDO, J.L.T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, n. 5, p. 499–507, 2005.

VASSILEV, S.V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L.K.; VASSILEVA, C.G. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913-933, 2010.

WANG, C. et al. Kinetic Study on Non-isothermal Pyrolysis of Sucrose Biomass. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 6, p. 3793-3801, 2014.

ZANATTA, E.R. **Estudo cinético da pirólise das biomassas: bagaço de mandioca, casca de soja e bagaço de cana**. 2012. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2012. Disponível em: <<http://tede.unioeste.br/handle/tede/1899?mode=simple>>. Acesso em: 05 abr. 2020.