

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ – UNIOESTE
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
BIOENERGIA – NÍVEL DE MESTRADO

**ESTUDO CINÉTICO DA PIRÓLISE DAS MACRÓFITAS:
*Pistia stratiotes e Eichhornia crassipes***

VIVIANE MANOZZO

TOLEDO – PR

Agosto de 2016

VIVIANE MANOZZO

**ESTUDO CINÉTICO DA PIRÓLISE DAS MACRÓFITAS:
*Pistia stratiotes e Eichhornia crassipes***

Dissertação apresentada ao Programa de pós Graduação em Bioenergia em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de mestre em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis.

Orientador: Dr. Edson Antonio da Silva
Co-orientador: Dr. Helton José Alves

TOLEDO – PR
Agosto de 2016

Catálogo na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Unioeste – SBU

Manozzo, Viviane

M285e Estudo cinético da pirólise das macrófitas: *pistia stratiotes*
e *eichhornia crassipes*. / Viviane Manozzo. – Toledo, 2016.
92 f.

Orientador: Profº Drº Edson Antonio da Silva.
Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade
Estadual do Oeste do Paraná – Campus de Toledo, 2016.

1. Energia – Fontes alternativas. 2. Aguapé (Botânica). 3.
Termogravimetria. I. Silva, Edson Antonio da. II. Título.

CDD 20. ed. – 662.88

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por VIVIANE MANOZZO perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Bioenergia em 29 de Agosto de 2016.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Edson Antonio da Silva
Orientador



Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti
Membro



Profª. Drª. Tatiana Rodrigues da Silva Baumgartner
Membro

DEDICATÓRIA

A Deus, ao meu filho Matheus e a meus familiares.

AGRADECIMENTOS

*Agradeço imensamente a Deus pela vida e por permanecer sempre comigo
me fortalecendo nas lutas diárias.*

Ao meu pai e aos meus familiares pelo apoio, incentivo e compreensão.

*Ao meu professor Dr. Edson Antonio da Silva pela orientação e
confiança ao longo deste trabalho.*

Ao professor Dr. Helton José Alves pela co-orientação.

*A professora Dr^a. Elciane Regina Zanatta, pela ajuda na realização do trabalho e
conhecimentos adquiridos, paciência e apoio.*

*Aos professores: Dr. Thiago Olinek Reinehr e Dr. Reinaldo Aparecido
Baricati da Unioeste Campus Toledo pela colaboração na realização das
análises.*

*Ao Professor Dr. Ricardo Ferracin do Laboratório de Química da Usina
Hidrelétrica de Itaipu pela orientação do estágio docente.*

*Ao Eng. Fábio Luis Willrich da Usina Hidrelétrica de Itaipu pela colaboração
na realização de análises.*

Ao Laboratório Nucleotec e Maria do Rosário Lepre pelo apoio técnico.

*A Dirce Hagemann, pelo profissionalismo e disposição em prestar auxílio
quando solicitada.*

A Andréia Mendes Croá pela amizade e apoio.

*Aos meus colegas e amigos do mestrado da UNIOESTE turma de 2014,
pela amizade, companheirismo e apoio.*

*Aos professores do Programa de Pós – Graduação “Stricto Sensu” em
Bioenergia – Nível Mestrado, pela contribuição para a minha formação científica,
oportunidade e confiança.*

*A todos aqueles que, de uma forma ou de outra, colaboraram para a
realização deste projeto.*

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 11 |
| 1.1 OBJETIVO GERAL | 12 |
| 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 12 |
| 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 14 |
| 2.1 O ATUAL MODELO ENERGÉTICO | 14 |
| 2.2 FONTES RENOVÁVEIS E ENERGIA | 15 |
| 2.3 BIOMASSA..... | 17 |
| 2.3.1 Celulose | 18 |
| 2.3.2 Hemicelulose | 19 |
| 2.3.3 Lignina | 21 |
| 2.4 MACRÓFITAS..... | 22 |
| 2.4.1 <i>Pistia stratiotes</i> | 23 |
| 2.4.2 <i>Eichhornia crassipes</i> | 24 |
| 2.4.3 Estudo do aproveitamento de macrófita | 25 |
| 2.5 PIRÓLISE..... | 30 |
| 2.6 ANÁLISE TÉRMICA..... | 33 |
| 2.6.1 Pirólise por Termogravimetria (TG) | 34 |
| 2.7 A DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE SÓLIDOS | 38 |
| 2.7.1 Relação entre equações cinéticas e decomposição térmica de sólidos | 40 |
| 2.8 TERMOGRAVIMETRIA DOS ISOTÉRMICOS E NÃO ISOTÉRMICOS NOS PROCESSOS CINÉTICOS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE SÓLIDOS..... | 44 |
| 2.8.1 Método não isotérmico | 46 |
| 2.8.2 Método Flynn & Wall | 47 |
| 2.8.3 Método Kissinger | 50 |
| 2.8.4 Método Friedman | 50 |
| 2.9 ESTUDOS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE BIOMASSAS DE ALGAS.. | 51 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 56 |
| 3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS | 56 |
| 3.2 PREPARO DAS AMOSTRAS DAS BIOMASSAS <i>PISTIA STRATIOTES</i> E <i>EICHHORNIA CRASSIPES</i> | 56 |
| 3.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA | 57 |

| | |
|---|-----------|
| 3.3.1 Diâmetro médio das partículas | 58 |
| 3.4 CONSTITUIÇÃO FÍSICA E QUÍMICA | 58 |
| 3.5 ANÁLISE ELEMENTAR | 59 |
| 3.5.1 Determinação do oxigênio..... | 59 |
| 3.6 ANÁLISE PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS) | 59 |
| 3.7 TERMOGRAVIMETRIA NÃO ISOTÉRMICA..... | 60 |
| 3.8 ESTUDO CINÉTICO | 60 |
| 3.8.1 Escolha do mecanismo de decomposição | 60 |
| 3.8.2 Determinação dos parâmetros cinéticos | 61 |
| 4 ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 62 |
| 4.1 DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DE BIOMASSA | 63 |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIOMASSA | 63 |
| 4.2.1 Constituição bromatológica das biomassas | 63 |
| 4.2.2 Análise elementar das amostras de biomassas | 64 |
| 4.2.3 Composição Química imediata | 65 |
| 4.2.4 Poder calorífico superior das amostras de biomassa | 66 |
| 4.3 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS | 67 |
| 4.3.1 Análise da Derivada da Termogravimetria | 68 |
| 4.3.2 Cálculo dos parâmetros cinéticos pelo método de isoconversão Flynn-Wall-Ozawa (FWO)..... | 74 |
| 4.3.2.1 Parâmetros cinéticos da <i>Pistia stratiotes</i> | 74 |
| 4.3.2.2 Parâmetros cinéticos da <i>Eichhornia crassipes</i> | 76 |
| 4.3.3 Método Kissinger | 77 |
| 4.3.3.1 Parâmetros cinéticos da <i>Pístia stratiotes</i> | 78 |
| 4.3.3.2 Parâmetros cinéticos para <i>Eichhornia crassipes</i> | 79 |
| 4.3.4 Método Friedman | 80 |
| 4.3.5 Resultados dos Rendimentos da Pirólise das Macrófitas | 82 |
| 5 CONCLUSÕES | 83 |
| REFERÊNCIAS..... | 85 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Comparação entre a matriz energética brasileira e a matriz mundial..... | 16 |
| Tabela 2. Estrutura da oferta de energia no Brasil..... | 17 |
| Tabela 3. Modelos cinéticos..... | 43 |
| Tabela 4. Instrumentos de análises físico-químicas | 58 |
| Tabela 5. Massas utilizadas nas curvas termogravimétricas das biomassas | 61 |
| Tabela 6. Diâmetro médio de Sauter para as biomassas utilizadas | 63 |
| Tabela 7. Resultado da constituição bromatológica das biomassas..... | 64 |
| Tabela 8. Resultado da análise elementar para as biomassas..... | 65 |
| Tabela 9. Análise imediata das biomassas em base seca..... | 66 |
| Tabela 10. Resultado do poder calorífico superior (PCS) para as biomassas..... | 66 |
| Tabela 11. Relação entre Taxa de Aquecimento e Perda de Massa da <i>Pistia stratiotes</i> | 71 |
| Tabela 12. Relação entre Taxa de Aquecimento e Perda de Massa da <i>Eichhornia crassipes</i> | 73 |
| Tabela 13. Resultado do método isoconvercional (FWO) para <i>Pístia stratiotes</i> | 76 |
| Tabela 14. Resultado do método isoconvercional (FWO) para <i>Eichhornia crassipes</i> | 77 |
| Tabela 15. Temperatura máxima da <i>Pistia stratiotes</i> | 78 |
| Tabela 16: Parâmetros cinéticos da decomposição de <i>Pistia stratiotes</i> | 79 |
| Tabela 17. Temperatura Máxima da <i>Eichhornia crassipes</i> | 79 |
| Tabela 18. Parâmetros cinéticos da decomposição da <i>Eichhornia crassipes</i> | 80 |
| Tabela 19. Análise cinética de Friedman para <i>Pistia stratiotes</i> | 81 |
| Tabela 20. Análise cinética de Friedman para <i>Eichhornia crassipes</i> | 81 |
| Tabela 21. Rendimento da pirólise dos componentes da biomassa para diferentes taxas de aquecimento..... | 82 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Estrutura química da celulose..... | 19 |
| Figura 2. Estruturas dos monossacarídeos que formam as hemiceluloses | 20 |
| Figura 3. Representação da estrutura química de um tipo de lignina..... | 21 |
| Figura 4. Planta-mãe de <i>Pistia stratiotes</i> | 24 |
| Figura 5. <i>Pistia stratiotes</i> em lago | 24 |
| Figura 6. Macrófita <i>Eichhornia crassipes</i> | 25 |
| Figura 7. Área invadida por Jacintos D'água..... | 25 |
| Figura 8. Esquema simplificado da pirólise de biomassa | 31 |
| Figura 9. Principais componentes da biomassa lignocelulósica resultantes da pirólise | 33 |
| Figura 10. Curva da distribuição do tamanho das partículas das biomassas..... | 62 |
| Figura 11. TG da <i>Pistia Stratiotes</i> em Diferentes Taxas de Aquecimento..... | 68 |
| Figura 12. TG da <i>Eichhornia crassipes</i> em Diferentes Taxas de Aquecimento.... | 68 |
| Figura 13. Curva Termogravimétrica Derivada da Decomposição Pirolítica da <i>Pistia stratiotes</i> na Taxa de Aquecimento 5°C | 69 |
| Figura 14. Curva Termogravimétrica Derivada da Decomposição Pirolítica da <i>Pistia stratiotes</i> na Taxa de Aquecimento 10°C/min..... | 69 |
| Figura 15. Curva Termogravimétrica Derivada da Decomposição Pirolítica da <i>Pistia stratiotes</i> na Taxa de Aquecimento 15°C/min..... | 70 |
| Figura 16. Curva Termogravimétrica Derivada da Decomposição Pirolítica da <i>Pistia stratiotes</i> na Taxa de Aquecimento 20°C/min..... | 70 |
| Figura 17. Curva Termogravimétrica Derivada da Decomposição Pirolítica da <i>Eichhornia crassipes</i> na Taxa de Aquecimento 5°C/min..... | 71 |
| Figura 18. Curva Termogravimétrica Derivada da Decomposição Pirolítica da <i>Eichhornia crassipes</i> na Taxa de Aquecimento 10°C/min..... | 72 |
| Figura 19. Curva Termogravimétrica Derivada da Decomposição Pirolítica da <i>Eichhornia crassipes</i> na Taxa de Aquecimento 15°C/min..... | 72 |
| Figura 20. Curva Termogravimétrica Derivada da Decomposição Pirolítica da <i>Eichhornia crassipes</i> na Taxa de Aquecimento a 20°C/min..... | 73 |
| Figura 21. Efeito das taxas de aquecimento/ temperatura na conversão da pirólise | 75 |

| | |
|---|----|
| Figura 22. Método isoconvercional FWO na decomposição da <i>Pístia striotes</i> em atmosfera de nitrogênio..... | 75 |
| Figura 23. Efeito das taxas de aquecimento/temperatura na conversão da pirólise | 76 |
| Figura 24. Método isoconvercional FWO para a decomposição da <i>Eichhornia</i> em atmosfera de nitrogênio..... | 76 |
| Figura 25. Linearização dos dados da <i>Pístia striotes</i> pelo método Kissinger | 78 |
| Figura 26. Linearização dos dados da <i>Eichhornia crassipes</i> pelo método Kissinger..... | 79 |
| Figura 27. Análise cinética de estado sólido da <i>Pistia striotes</i> | 80 |
| Figura 28. Análise cinética de estado sólido da <i>Eichhornia crassipes</i> | 81 |

MANOZZO, Viviane. **Estudo Cinético da Pirólise das Macrófitas: *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes***. 2016. 92 f. Mestrado em Bioenergia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo -PR, 2016.

RESUMO

O mundo todo vive uma crise energética, no entanto um grande potencial é desperdiçado, pois é preciso que se desenvolvam tecnologias para o aproveitamento de biomassas como matéria prima capaz de produzir energia. Os resíduos urbanos, restos de madeira, resíduos de culturas agrícolas, plantas e algas, resíduos de criadouros de animais, de processamento de alimentos e de resíduos orgânicos se apresentam como as principais fontes de produção e biomassa e impulsionam as pesquisas no setor energético em busca de respostas para as crises enfrentadas. Assim, o objetivo deste estudo foi obter dados experimentais de decomposição térmica das biomassas *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes* visando determinar os parâmetros cinéticos por meio do processo de pirólise. Desta forma, estudos laboratoriais foram desenvolvidos visando determinar as propriedades químicas e físicas: granulometria, umidade, material volátil, cinzas, celulose, lignina e poder calorífico superior (PCS), obter as curvas de decomposição térmica através de análises termogravimétricas para as biomassas em estudo; e determinar os parâmetros cinéticos durante a pirólise de decomposição das biomassas utilizando métodos não isotérmicos diferenciais. A termogravimetria foi realizada em atmosfera inerte de nitrogênio, com temperaturas variando de 60°C a 990°C, para quatro taxas de aquecimento: 5, 10, 15 e 20°C / min. Resultados como 10,83 MJ/kg e 12,96 MJ/kg foram encontradas para o PCS das biomassas *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes* respectivamente. A determinação dos parâmetros cinéticos utilizou-se dos métodos: Flynn Wall Osawa, Kissinger e o Friedman. A perda de massa da biomassa *Pistia stratiotes* apresentou na faixa de temperatura de 244 – 823 °C. A *Eichhornia crassipes* na faixa de 241 – 991 °C. Para *Pistia stratiotes* a energia de ativação calculada pelo método FWO foi de 178,60 kJ / mol – 332,79 kJ / mol. Por Kissinger 155,89 kJ / mol. Por Friedman na faixa de 153,75 kJ / mol – 369,09 kJ / mol. Para *Eichhornia crassipes* a energia de ativação calculada pelo método FWO apresentou na faixa de 156,59 kJ / mol – 531,80 kJ / mol. Por Kissinger 130,46 kJ / mol. Por Friedman na faixa de 156,53 kJ / mol – 349,47 kJ / mol. Os resultados obtidos foram da mesma ordem de grandeza. Os dados cinéticos obtidos confirmam que as estruturas moleculares são representadas por diferentes mecanismos de decomposição térmica, taxas de reação e taxa de decomposição com a temperatura no processo de pirólise comprovando que a técnica é uma poderosa ferramenta para transformar biomassas em produtos que contribuem para geração de energia.

Palavras-chave: Macrófitas. Biomassas. Pirólise. Termogravimetria. Cinética.

MANOZZO, Viviane. **Kinetic of Pyrolysis Study of Macrophytes: *Pistia stratiotes* and *Eichhornia crassipes***. 2016. 92 f. Masters in Bioenergy, State University of Western Paraná. Toledo-PR, 2016.

ABSTRACT

The whole world is experiencing an energy crisis, though a lot of potential is wasted because it is necessary to develop technologies for the utilization of biomass as a raw material capable of producing energy. Municipal waste, wood waste, agricultural crop residues, plants and algae, breeding animal waste, food processing and organic waste are considered the main sources of production and biomass and boost research in the energy sector in search responses to the crises faced. The objective of this study was to obtain experimental data of thermal decomposition of biomass *Pistia stratiotes* and *Eichhornia crassipes* to determine the kinetic parameters through the pyrolysis process. Thus, laboratory studies were conducted in order to determine the chemical and physical properties: particle size, moisture, volatile matter, ash, cellulose, lignin and superior calorific value (PCS), to obtain the thermal decomposition curve by thermogravimetric analysis for biomasses studied ; and determine the kinetic parameters during pyrolysis of biomass decomposition methods using non-isothermal differential. The thermogravimetric analysis was performed under an inert nitrogen atmosphere at temperatures ranging from 60°C to 990°C for four heating rates of 5, 10, 15 and 20 °C / min. Results as 10.83 MJ / kg and 12, 96 MJ / kg were found for PCS of biomasses *Pistia stratiotes* and *Eichhornia crassipes* respectively. The determination of the kinetic parameters we used the methods: Flynn Wall Osawa, Kissinger and Friedman. The mass loss of biomass *Pistia stratiotes* presented in the temperature range 244-823 ° C. The *Eichhornia crassipes* in the range 241-991°C. To *Pistia stratiotes* the activation energy calculated by the FWO method found 178.60 kJ / mol - 332.79 kJ / mol. Kissinger 155.89 kJ / mol. Friedman in the range of 153.75 kJ / mol - 369.09 kJ / mol. For *Eichhornia crassipes* the activation energy calculated by the method presented FWO in the range of 156.59 kJ / mol - 531 80 kJ / mol. Kissinger 130.46 kJ / mol. Friedman in the range of 156.53 kJ / mol - 349.47 kJ / mol. The results obtained were of the same order of magnitude. The kinetic data confirm that the molecular structures are represented by different mechanisms thermal decomposition reaction rate and the decomposition rate with the temperature in the pyrolysis showing that this technique is a powerful tool for transforming biomass into products which contribute to generation of energy.

Keywords: Macrophytes. Biomass. Pyrolysis. Thermogravimetry. kinetics.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico levou os meios de produção de bens à necessidade de desenvolver fontes de energia renováveis, pois existe uma dependência social e econômica de energia para que os meios de produção sejam efetivamente eficientes. Desta forma, a biomassa se apresenta como elemento fundamental tanto para preservar os recursos do meio ambiente, quanto para o contexto energético e econômico (PEREIRA, 2009).

É importante perceber que as biomassas que apresentam como principais fontes utilizadas na produção de energia são os resíduos urbanos, restos de madeira, resíduos de culturas agrícolas, plantas e algas, resíduos de animais, das indústrias de processamento de gêneros alimentícios e de resíduos orgânicos (BORGES, 2014).

De acordo com Capote (2012), o processo de aproveitamento da biomassa é responsável por energia utilizada em indústrias e residências. Geralmente, essa biomassa produz gás energético à base do uso de resíduos vegetais tais como: lenha, bagaço de cana e carvão vegetal, além de outras fontes que destinam essa energia limpa e fonte renováveis para a produção de bens e serviços sociais.

A composição química da biomassa é formada por elementos químicos como o nitrogênio, oxigênio, carbono e hidrogênio, e também agrega valores menores de enxofre e de espécies inorgânicas (OLIVEIRA, 2011). No entanto, os componentes químicos agregam valor às cadeias produtivas de biomassa, que são planejadas estrategicamente para minimizar a utilização de insumos na elaboração de produtos essenciais, como é o caso do álcool, dos medicamentos, dos cosméticos, da construção civil, do agronegócio e outros (OLIVEIRA, 2011).

No contexto atual, o Brasil, possui um descompasso entre o desenvolvimento econômico e a distribuição de energia elétrica, todavia, concomitantemente desfruta do privilégio de ser profícuo nos insumos que servem para a produção de energia renovável, o que também contribui para amenizar os impactos de combustíveis que destroem e poluem o meio ambiente, mas que deixam resíduos como fontes renováveis de energia (MELO, 2009). Desta forma,

o etanol, o biodiesel, a queima da biomassa residual se apresenta como elementos sustentáveis no aproveitamento energético (MENDONÇA, 2010).

A conversão térmica que permite a reutilização residual é denominada pirólise, e serve para converter em energia os resíduos, ou seja, a biomassa. Esse processo transforma tais insumos em gases, líquidos e sólidos, que são usados como combustível por possuírem alto poder de calor (CAPOTE, 2012). A pirólise se define pela decomposição química que ocorre diante da falta de oxigênio, porém seu balanço energético é positivo, pois produz mais energia do que a que consome (SILVÉRIO, 2008)

A conversão da biomassa em combustível acontece por meio da realização de processos elaborados em plataformas de biorrefinarias que abrangem rotas bioquímicas e termoquímicas. De acordo com Borges (2010), nestas plataformas acontece o máximo aproveitamento das biomassas e dos gases gerados na combinação de calor e energia. O projeto de aproveitamento de resíduos na geração de biomassa vai impulsionar a auto sustentabilidade, o que o torna fascinante diante da ciência e da praticidade do mesmo.

1.1 OBJETIVO GERAL

Obtenção de dados experimentais de decomposição térmica das biomassas *Pistia stratiotes* (Alface D'água) e *Eichhornia crassipes* (Aguapé) visando determinar os parâmetros cinéticos do processo de pirólise.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a. determinação das propriedades químicas e físicas: granulometria, umidade, material volátil, cinzas, fibra detergente neutro, fibra detergente ácido, celulose, hemicelulose, lignina e poder calorífico superior;
- b. obtenção das curvas de decomposição térmica através de análises termogravimétricas para as biomassas em estudo;

- c. determinar os parâmetros cinéticos durante a pirólise de decomposição das biomassas utilizando método não isotérmico diferencial.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O ATUAL MODELO ENERGÉTICO

O mundo contemporâneo é movido pela energia, o que implica no aumento do consumo à medida que a população aumenta e as tecnologias evoluem. Segundo Borges (2014) em 2008 foram consumidos 495 kJ de energia primária, no entanto, há que refletir sobre a intensa queima de combustíveis fósseis, pois estes não são renováveis e, de acordo com as projeções, com uma população de aproximadamente 7 bilhões de pessoas e um consumo estimado em duas toneladas de petróleo anuais por pessoa, verifica-se que se trata de um sistema de abastecimento energético insustentável. Além disso, há projeções de que até o ano de 2050, o consumo de energia elétrica seja triplicado.

O consumo de energia possui o mesmo modelo desde a Revolução Industrial, e se apresenta insustentável porque contribui com a destruição do meio ambiente. Segundo Carvalho (2008), a degradação ambiental, o crescimento demográfico e a exploração ilimitada das reservas finitas de petróleo e de gás natural são inadequadas e irão se esgotar em pouco tempo, mesmo descobrindo novas jazidas, já se sabe que serão finitas também e que a natureza levará muito tempo para refazer tais recursos naturais.

Diante de tais afirmações, verifica-se que o modelo energético do mundo é insustentável e o meio ambiente é o maior prejudicado neste tipo de exploração, pois ao queimar combustíveis fósseis, interfere-se no clima causando mudanças que são danosas ao ambiente e a tudo o que nele vive especialmente a sociedade humana.

O consumo e a distribuição de energia geram desequilíbrio econômico, eleva os preços de combustíveis fósseis e da geração de energia elétrica tanto em termoelétricas quanto em hidrelétricas. Além disso, cada construção de usina causa impactos ambientais imensuráveis, expressos pelos riscos de contaminações e inundações de terras férteis. De acordo com Bioenergy (2010) citado por Borges (2014) explica que somente com o uso de fontes alternativas de

energia poder-se-á evitar que se desenvolvam conflitos internacionais motivados pela demanda de energia, além disso, afetar a economia mundial.

É necessário que seja mais difundido o uso de fontes alternativas de energia e que sejam desenvolvidos mais estudos voltados para a redução do consumo energético a partir da implementação de tecnologias que se comprometam a otimizar a eficiência dos recursos em substituição ao uso de combustíveis fósseis (PEREIRA, 2009).

O uso de fontes renováveis de energia ocupa apenas 14% do fornecimento no mundo, sendo que a maior contribuição é da energia produzida pelo uso de biomassa (CARVALHO, 2008). Grande parte da produção de bioenergia é obtida da queima direta da madeira que é usada para gerar aquecimento doméstico, nos ambientes rurais e pequenas produções. A biomassa prevalece nas pequenas economias, que são menos industrializadas e em local onde este tipo de recurso é abundante (BORGES, 2014).

A incorporação dos combustíveis fósseis como força motriz que move o desenvolvimento na humanidade foi necessária para superar as limitações impostas pelas formas simples de energia natural, utilizada na produção de bens e na geração de riquezas (CARVALHO, 2008). A abundância de energias fósseis na natureza possibilitou um salto no desenvolvimento, porém a demanda fez com que o preço subisse e as reservas fossem colocadas em risco de se esgotar por causa do consumo excessivo. Atualmente, já ficou claro que se trata de bens esgotáveis e prejudiciais ao meio ambiente.

2.2 FONTES RENOVÁVEIS E ENERGIA

Segundo Martini (2009) o desenvolvimento de energia a partir do uso de biomassa, energia solar, energia eólica e nuclear vem crescendo em todo o mundo, assim as tecnologias que se utilizam de outros substratos para obtenção de insumos e de energia possuem importância vital para toda a sociedade contemporânea contribuindo para minimizar a exploração de recursos mineral e melhorar a economia mundial.

Para Foletto *et al.* (2005) o uso de biomassa como fonte alternativa de geração de energia se apresenta como uma fonte promissora que contribui para gerar energia mais econômica, além de contribuir com a geração de insumos químicos. Este tipo de produção de energia compete com as formas convencionais e, neste aspecto, o Brasil desponta como um dos principais produtores de energia a partir de fontes alternativas e renováveis, isto está representado na Tabela 1:

Tabela 1. Comparação entre a matriz energética brasileira e a matriz mundial.

| FONTE DE ENERGIA | BRASIL (%) | MUNDO (%) |
|----------------------------------|------------|-----------|
| Petróleo e Derivados | 37,0 | 35,0 |
| Hidráulica e Eletricidade | 15,0 | 2,0 |
| Carvão Mineral | 6,0 | 26,0 |
| Urânio | 2,0 | 6,0 |
| Gás Natural | 9,0 | 21,0 |
| Biomassa | 31,0 | 10,0 |

Fonte: Adaptado do Balanço Energético Nacional (2007).

Segundo o Ministério de Minas e Energia (2008), no Brasil ocorre o uso de diversas fontes de energia, porém o petróleo ainda ocupa a maior parte da demanda energética, mas caminha em direção a ser superado pelo uso de energia limpa com origem em fontes renováveis. Para Mackendry (2002) os processos alternativos de geração de energia no Brasil, encontra na pirólise de resíduos agroindustrial uma oportunidade muito atrativa.

A produção de energia necessita de ampliação, pois o consumo não é estático, no entanto é necessário perceber que existem diferenças no consumo e na produção dos recursos energéticos que precisam ser gerenciadas com responsabilidade e também com muita criatividade. Assim, a Tabela 2 apresenta a estrutura da oferta de energia no Brasil.

Tabela 2. Estrutura da oferta de energia no Brasil.

| Energético (unidade%) | 2005 | 2010 | 2020 | 2030 |
|------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Energia não renovável | 55,5 | 57,0 | 54,2 | 53,4 |
| Petróleo e derivados | 38,7 | 34,8 | 29,9 | 28,0 |
| Gás natural | 9,4 | 13,4 | 14,2 | 15,5 |
| Carvão mineral e derivados | 6,3 | 7,2 | 7,6 | 6,9 |
| Urânio (u308) e derivados | 1,1 | 1,6 | 2,5 | 3,0 |
| Energia renovável | 44,5 | 43,0 | 45,8 | 46,6 |
| Hidráulica e eletricidade | 14,8 | 13,5 | 13,7 | 13,5 |
| Lenha e carvão vegetal | 13,0 | 10,1 | 7,0 | 5,5 |
| Derivados de cana de açúcar | 13,8 | 14,1 | 17,5 | 18,5 |
| Outros renováveis | 2,9 | 5,3 | 7,6 | 9,1 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 |

Fonte: Ministério de Minas e Energia, 2008.

De acordo com Capote (2012) a decomposição de materiais orgânicos é um dos principais elementos geradores de energia. Existem vários tipos de biomassa de diferentes origens: esterco, restos de alimentos, resíduos agrícolas. Para gerar energia são utilizadas biomassa arborícola, sobra de serragem, vegetais e frutas, bagaço de cana e alguns tipos de esgotos (ZANATTA, 2012).

Trata-se gerar energia renovável que diminui a emissão de CO₂ na atmosfera, os processos utilizados são a combustão, gaseificação, fermentação e a obtenção de substâncias líquidas por meio de pirólise. Atualmente, os resíduos que são considerados lixo são muito utilizados na produção de eletricidade, calor e combustíveis (EPE, 2011).

2.3 BIOMASSA

A biomassa é atualmente considerada como um dos produtos mais importantes na geração de energia a partir de recursos renováveis, especialmente, porque se sabe que no futuro será fundamental na provisão de energia (CAPOTE, 2012). A condição de recurso renovável reside no fato de que a biomassa seca é produzida em toneladas anuais que servem como base na produção de energia (BORGES, 2014).

Nem toda produção de biomassa é destinada ao setor alimentício, estima-se que de 3 a 3,5% são destinados à área química, porém, a biomassa por ser definida como todo o material orgânico sobre a terra, caracteriza-se por armazenar energia solar e para isso utiliza as suas ligações químicas, presentes em componentes como carboidratos e outros elementos produzidos pela fotossíntese (CAPOTE, 2012).

Da mesma forma, Borges (2014) explica que a biomassa é formada por carbono, hidrogênio, oxigênio e outros elementos químicos em menores proporções, mas que são essenciais na composição de cada massa orgânica. Quando a biomassa é usada como matéria prima para conversão da mesma em energia é necessário que sejam conhecidas a suas propriedades químicas e físicas, pois a qualidade de tais elementos pode interferir nos produtos derivados desta transformação, uma vez que os componentes básicos da biomassa são a celulose, hemicelulose e lignina (EPE, 2011).

2.3.1 Celulose

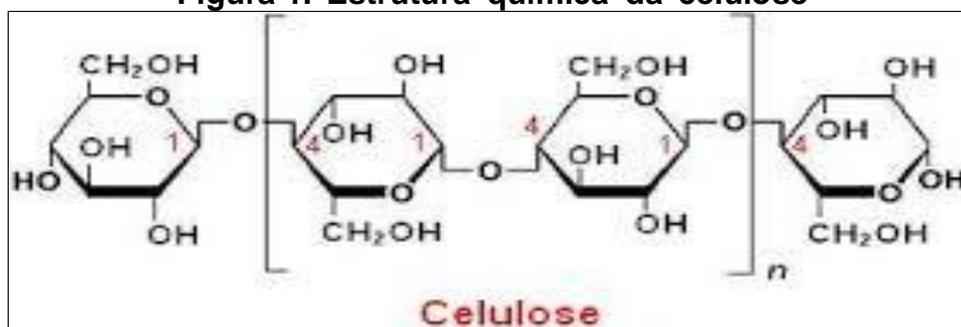
A concepção de celulose é de que se trata de uma substância comum à maioria dos vegetais, essa substância denominada de polissacarídeo, tem características fibrosas e compõe o interior das células das plantas (ZANATTA, 2012). Estas fibras são responsáveis pela rigidez e firmeza das plantas. As fibras não são digeridas pelos seres humanos, mas são importantes para outras espécies de animais, principalmente ruminantes, que tem o estômago capaz de digerir a celulose, além de outros seres vivos que também se alimentam dela (CAPOTE, 2012).

Na indústria a principal finalidade do uso da celulose é a fabricação de papel, sendo esta a matéria prima extraída de árvores, mas também existem alguns tipos de plásticos, vernizes, sedas, filmes e produtos químicos que tem como origem a celulose. A fabricação de papel incentiva o reflorestamento de árvores como eucalipto, pinus e outras espécies para obter matéria prima para as fabricação e exportação de papel (MELO, 2009).

De acordo com Borges (2014) o uso da celulose tem como vantagem o fato de ser matéria prima renovável, superando o uso do petróleo que se encontra em fase de esgotamento. Estudos biológicos demonstram que a celulose possui uma estrutura constituída de homopolissacarídeos lineares, com unidades repetitivas formadas por celobiose ou anidro glicose sindiotática. As ligações de hidrogênio promovem a interação na molécula de celulose, compactando-a, o que a torna forte nas paredes celulares das plantas.

A Figura 1, a seguir apresenta as cadeias de celulose estruturadas por ligações de hidrogênio.

Figura 1. Estrutura química da celulose



FONTE: www.fcfar.unesp.br

2.3.2 Hemicelulose

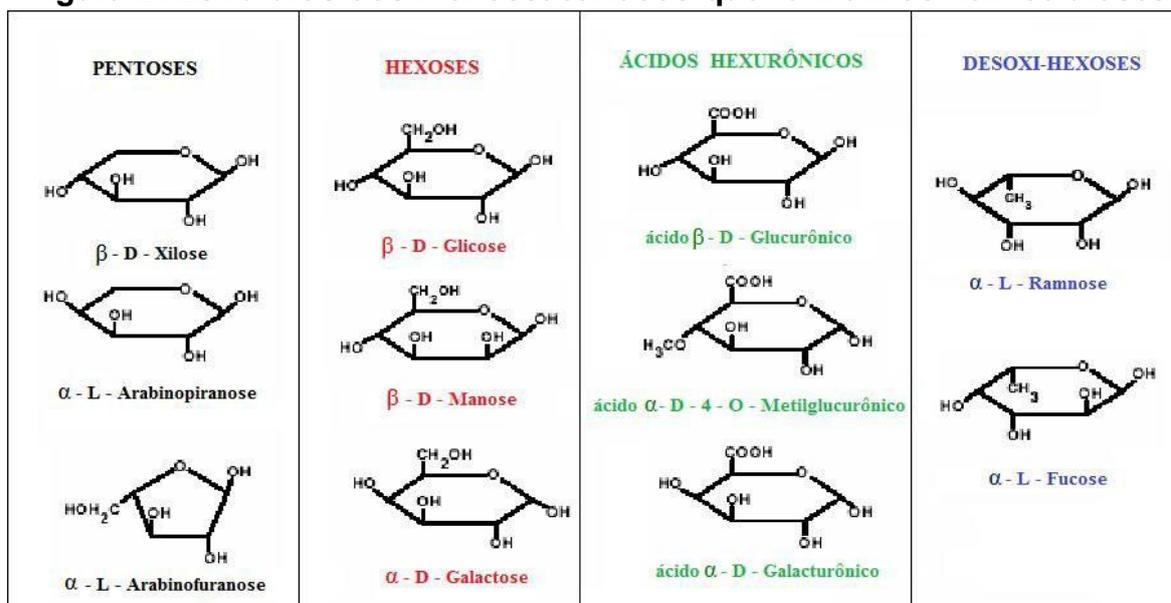
O termo hemicelulose é usado determinantemente para denominar grupos de polissacarídeos que constituem por açúcares pentoses (xilose e arabinose) e/ou hexoses (glucose, manose e galactose), ácidos urônicos e grupos acetila (CARVALHO *et al*, 2009).

A palavra hemicelulose indica que se trata de meia celulose e são polissacarídeos formados por diferentes unidades de açúcares que formam polímeros de cadeias ramificadas e curtas, essas unidades são formados por açúcares, ácidos urônicos e desoxi-hexoses, e as hemiceluloses classificam-se de acordo com a influência da hidrólise, que determina se ocorre xilose, arabinose, ácido urônico e furfural (MILLER & BELLAN, 1997 citados por BORGES, 2014).

De acordo com Carvalho *et al* (2009) a parede das células se organizam em diversas camadas: parede primária, parede secundária externa, parede secundária média e parede secundária interna, que são compostas por microfibrilas celulósicas orientadas no espaço de forma definida. Várias moléculas de glucose unem-se através de ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4) formando cadeias lineares que interagem umas com as outras através de ligações de hidrogênio. A estrutura resultante, denominada fibrila elementar, é insolúvel em água e apresenta alto grau de cristalinidade. Quatro fibrilas elementares são então agrupadas por uma monocamada de hemicelulose, sendo posteriormente circundadas em uma matriz de hemicelulose e lignina.

A Figura 2 apresenta as estruturas de monossacarídeos que forma as hemiceluloses.

Figura 2. Estruturas dos monossacarídeos que formam as hemiceluloses



FONTE: Borges (2014)

A hemicelulose não é o único componente celular na formação da biomassa, existe outro elemento fundamental, especialmente na composição de extração dos álcoois, denominado de lignina.

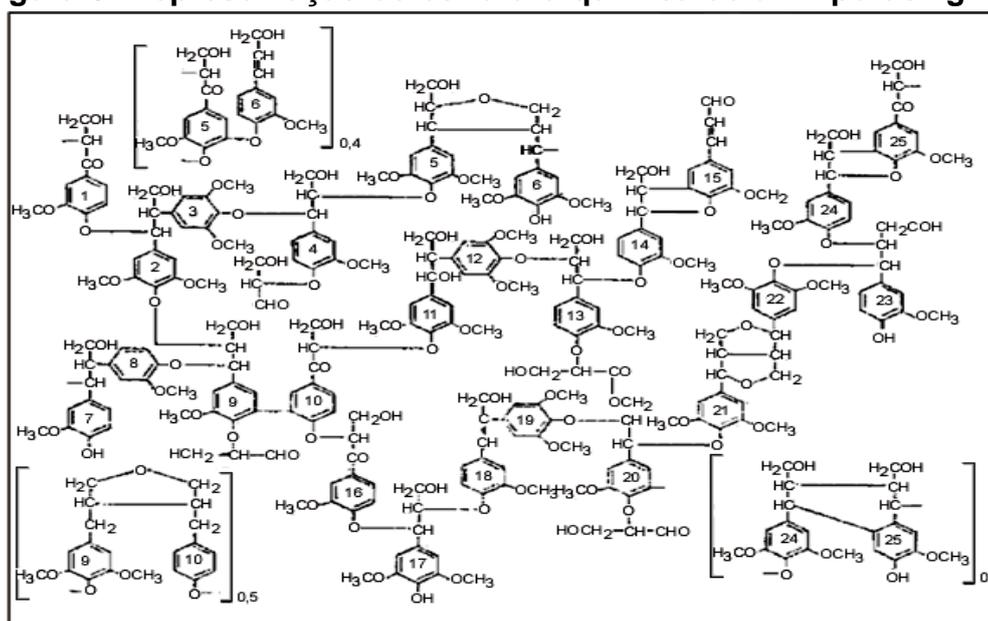
2.3.3 Lignina

De acordo com Carvalho *et al.* (2009) a lignina é uma macromolécula sintetizada a partir de três álcoois *p*-hidróxi-cinâmílicos. Os álcoois da lignina são: *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico. A unidade básica é *p*-hidróxi-fenil e depende do grau de metoxilação do anel aromático, (não metoxilada, derivada do álcool *p*-cumarílico), guaiacil (com uma metoxila, derivada do álcool coniferílico) ou siringil (com duas metoxilas, derivada do álcool sinapílico).

Para Borges (2014) a lignina é um resíduo sólido que pode ser separado dos açúcares. A extração da lignina fornece compostos fenólicos de interesse comercial como: siringaldeído, *p*-hidroxibenzaldeído e a essência de baunilha, produzidos por oxidação dos produtos de hidrólise alcalina. Os elementos fenóis que derivam da lignina permitem a conversão em éteres de arila, podendo ser utilizados como aditivos para gasolina, entretanto, os solventes e ácidos orgânicos são produzidos pelos métodos de craqueamento e alquilação. A lignina pode ser utilizada como matéria-prima para produção de resinas fenólicas e poliuretanas.

A Figura 3 representa a estrutura da lignina, publicada por NIMZ (1974) e atribuída a lignina da faia (*Fagus silvatica*).

Figura 3. Representação da estrutura química de um tipo de lignina



FONTE: Nimz (1974)

As fibras da biomassa são compostas pela mistura de celulose, hemicelulose e lignina. Os diferentes tipos de biomassa servem de matéria prima para produtos diversos que variam dos açúcares aos álcoois. Assim, a classificação das biomassas é realizada com base as suas fontes, origem e tipos de materiais que os compõem e o tipo de degradação e transformação química que recebem (BORGES, 2014).

Diante da constatação da necessidade de se realizar experimentos a partir da degradação térmica, é preciso conhecer como se realiza o processo determinado pela pirólise no processamento da biomassa.

2.4 MACRÓFITAS

Para Thomas e Bini (2003) no Brasil, os estudos de ecologia são ainda escassos, no entanto, muitas plantas vem sendo estudadas e as relações entre os vegetais e outros elementos da natureza contribuem para esclarecer a importância das plantas no desenvolvimento de formas de produção de energia a partir de fontes renováveis, neste aspecto as macrófitas vem sendo campo de estudos a fim de definir a sua importância ecológica na preservação de recursos naturais.

As macrófitas possuem características que segundo Irgang e Gastal Jr. (1996), são representadas por serem vegetais visíveis que possuem partes fotossinteticamente ativas, vivem em águas doces ou salobras, desenvolvem-se em diversos meses, por todos os anos, são plantas submersas, parciais e flutuantes.

As macrófitas são vegetais que se desenvolvem no ambiente aquático, que vem sendo estudadas por serem plantas que se desenvolvem rapidamente e contribuem para o tratamento de efluentes descartados na natureza. De acordo com Henry-Silva (2002), as macrófitas aquáticas possuem elevada capacidade em assimilar e estocar nutrientes, o que conduz à constatação de que armazenam altas taxas de produção primária.

As principais espécies encontradas no Lago de Itaipu, situado no município de Foz do Iguaçu, no oeste do Estado do Paraná são a *Eichhornia crassipes* e a

Pistia stratiotes, que podem apresentar um desenvolvimento acima do normal, podendo dobrar de peso em 12 dias e alcançar uma produtividade de 150 toneladas por hectare ao ano (PISTORI, 2009). Sendo assim, do ponto de vista econômico as macrófitas aquáticas são muito atrativas possuindo um excesso de biomassa vegetal.

O crescimento excessivo das macrófitas em rios e lagos, pode trazer problemas de contaminação da água, o que vem amplamente estudado, pois o excesso de plantas aquáticas traz como consequências o desenvolvimento intenso e descontrolado de fitoplâncton, a ocorrência de degradação da qualidade da água com alterações de composição, cor, turbidez, transparência, também pode ocorrer o aumento da decomposição orgânica consequentemente maior consumo de oxigênio dissolvido até anoxia (LEITÃO *et al.*, s/d) . De acordo com Azevedo Neto (1988), esse excesso de desenvolvimento promove a liberação de gases, produção de maus odores, de substâncias tóxicas, causa prejuízos consideráveis para o uso da água em abastecimento, irrigação, aproveitamentos hidrelétricos, recreação, turismo e paisagismo.

2.4.1 *Pistia stratiotes*

Pistia stratiotes é o nome científico da alface d'água, também conhecida como Erva de Santa Luzia, pertence à família das *Araceae*s, e classifica-se como planta daninha, planta aquática e planta flutuante, é originária de lugares com clima tropical, subtropical e equatorial, identificada como surgida na América Central, na América do Sul e na América do Norte. A planta não excede 15 cm de altura e se desenvolve no sol pleno, em qualquer época do ano. É uma planta rústica e pouco exigente, que se multiplica rapidamente, sendo usada para enfeitar aquários, fontes, lagos e espelhos d'água (HENRY-SILVA, 2002).

Possui uma folhagem verde com textura aveludada, o que a torna uma planta ornamental, aprecia o calor e o sol e deve ser cultivada em água sem cloro e sem produtos químicos. Trata-se de uma planta flutuante que não necessita de tratamento específico, para se multiplicar rapidamente basta que a água seja rica

em matéria orgânica, sua multiplicação acontece pela separação de mudas que surgem em torno de uma planta mãe (CAMARGO *et al.*, 2003).

As Figuras 4 e 5 a seguir apresentam os aspectos físicos e de desenvolvimento da *Pistia stratiotes*.

Figura 4. Macrófita *Pistia stratiotes*



Fonte: Mybigsfarm, 2013.

Figura 5. *Pistia stratiotes* em lago



Fonte: Mybigsfarm, 2013.

2.4.2 *Eichhornia crassipes*

A *Eichhornia crassipes* é uma erva aquática que tem como característica ser flutuante, possui folhas intumescidas e lindas flores azuis violeta. Estas plantas são popularmente denominadas de jacinto-de-água, jacinto-aquático e sendo originárias da América do Sul, foram levadas para outros continentes onde se tornaram espécies invasoras (CAMARGO *et al.*, 2003).

De acordo com Henry-Silva (2006) a *Eichhornia crassipes* pertence à família *Pontederidaceae* e se reproduz sexuadamente por sementes que permanecem nos corpos d'água por até 15 anos, mas também se reproduz de forma assexuada por estolões, especialmente nas regiões tropicais e subtropicais. É considerada como planta daninha que se múltipla incontroladamente em reservatórios e lagos, pois possuem enorme poder de reprodução, pois aumenta a sua área de cobertura em 15% diariamente, dobrando a sua ocupação em apenas uma semana. Essa capacidade caracteriza uma enorme fonte de produção de biomassa.

Embora seja uma planta invasora, o Jacinto d'água ou Aguapé desenvolve-se rapidamente e compõe belas paisagens porque suas flores desenvolvem-se rapidamente e formam verdadeiros jardins aquáticos nos lagos a lagoas que invadem, chamando a atenção por sua beleza.

As figuras 6 e 7 a seguir apresentam as características do Jacinto d'água e uma área invadida pela planta.

Figura 6. Macrófita *Eichhornia crassipes*



Fonte: Feedipedia, 2015.

Figura 7. Área invadida por Jacintos D'água



Fonte: Feedipedia, 2015.

2.4.3 Estudo do aproveitamento da macrófita

O mundo contemporâneo é marcado pelo uso indiscriminado dos recursos naturais e pela sua essencialidade a água é um dos elementos naturais mais agredidos, apesar de ser essencial para os seres vivos.

O alto nível de poluição nos reservatórios de água levou muitas empresas que despejam rejeitos na natureza a se preocupar em tratar esses rejeitos e um dos meios encontrados para esse tratamento é o aproveitamento de macrófitas.

De acordo com Oliveira (2010) e Mossé (1980), o aproveitamento das macrófitas no tratamento de efluentes é um dos tipos de cuidado que se deve ter para manter o ambiente aquático livre da poluição, esse tipo de planta contribui com a manutenção da água em lagos e reservatórios.

Estudo desenvolvido por Mees (2006) sobre o aproveitamento da macrófita *Eichhornia crassipes* (aguapé) na redução de nutrientes (nitrogênio e fósforo total)

e de matéria orgânica em sistema de tratamento de efluentes de indústria de beneficiamento animal teve como finalidade obter dados da produção de biomassa, da prática de manejo e de testar diferentes substratos no processo de compostagem da biomassa em excesso retirada deste sistema. De acordo com Guimarães (2000), a compostagem é um dos processos mais utilizado no aproveitamento de macrófitas.

O processo desenvolvido no tratamento de compostagem mostra-se eficiente na relação entre a planta e água contaminada, pois esta revolve matéria orgânica (DQO e DBO) e nutrientes (N_{total}, N-amoniaco e P_{total}), especialmente no início do crescimento das plantas (MEES, 2006). Durante o inverno a remoção de poluentes reduz bruscamente por influência das variações sazonais porque as plantas atingem a fase adulta e o tratamento dado à biomassa em forma de compostagem tem duração de 60 dias e ajuda na transformação da biomassa, aproveitando a tripa celulósica que se apresenta como um dos problemas que acarreta ônus no descarte (MEES, 2006).

Segundo Schneider e Rubio (2003) as macrófitas se apresentam como absorventes naturais e contribuem para o controle da poluição da água. Oliveira (2011) realizou estudo que comprova que as macrófitas podem ser utilizadas como ração animal.

O processamento e manejo das macrófitas em biodigestor, segundo Silva (2005), colaboram na produção de gases. Mishima (2007) em seus estudos comprovou que as macrófitas podem ser utilizadas na produção de etanol, Bergier (2008) evoluiu os estudos e comprovou a possibilidade de se produzir biofertilizantes, papel, bio-óleo e energia térmica a partir da utilização das macrófitas. Os estudos realizados por Tavares e Santos (2013) conduziram para a comprovação da produção de biocombustíveis sólidos.

Tomaz e Bini (2003) apresentaram uma revisão crítica dos trabalhos sobre macrófitas aquáticas desenvolvidas no Brasil com o intuito de identificar lacunas que caracterizaram os estudos ecológicos realizados no Brasil no início do século XXI. A revisão apresentou-se oportuna, pois existem muitos especialistas que estudam macrófitas aquáticas brasileiras. Estas pesquisas levaram à conclusão

de que os estudos sobre ecologia de macrófitas aquáticas no Brasil são relativamente escassos.

As justificativas para a necessidade atual do aumento do número de estudos podem ser resumidas considerando-se que existe uma grande quantidade de ecossistemas que abrigam várias espécies de macrófitas aquáticas, que as macrófitas aquáticas desempenham diferentes funções ecológicas, que se constituem um grupo de organismos especialmente adequado, devido à alta biodiversidade e ao rápido crescimento para o teste de hipóteses ecológicas e para estudos experimentais e que em ambientes alterados por atividades humanas, as macrófitas aquáticas podem ocasionar efeitos indesejáveis (BERGIER, 2008).

O estudo de Tomaz e Bini (2003) descreve a presença de diferentes tipos de macrófitas nos reservatórios da empresa e apresenta as medidas que a mesma realiza no controle justificando as suas ações de contenção coma descrição de impactos como a interferência no gerenciamento de cheias. O risco de entupimento e rompimento de grades dos sistemas de adução das usinas, podem causar a perda de bombeamento e de geração de energia, a violação da vazão mínima de 120 m³/s, e conseqüente impacto no abastecimento de água de região metropolitana da cidade o Rio de Janeiro, os altos custos de manutenção e investimentos em novas tecnologias.

Os estudos desenvolvidos por Buller *et al.* (2010), a respeito da Modelagem do Crescimento e da Colheita Periódica do Aguapé (*Eichhornia crassipes*) tem como enfoque a Produção de Biocombustíveis. A modelagem do crescimento do aguapé e remoção de nutrientes em associação com a criação de peixes, permite a identificação do nível sustentável de colheita. Os modelos desenvolvidos no estudo e os resultados apresentados precisam de aprimoramento, para que se realizem inferências sobre quantidades e locais de colheita do aguapé.

Os modelos criados apresentaram um bom ajuste com os dados experimentais disponíveis e interpretam as interações entre crescimento, colheita, senescência do aguapé e crescimento de peixes, que apoiam o desenvolvimento dos modelos de sistema aberto e respectivos programas de simulação para

determinar o nível sustentável de colheita nas regiões de Corumbá e Ladário e em outras zonas do Pantanal (BULLER *et al.*, 2010).

O modelo com colheita periódica e peixes pode ser análogo à dinâmica de crescimento e exportação de camalotes nas baías da planície de inundação do Rio Paraguai, onde o aguapé se desenvolve intensamente em virtude do pulso de inundação que promove a reciclagem de matéria orgânica terrestre. A estratégia de colheita da biomassa excedente de aguapé pode ser uma fonte de matéria prima para a produção de bio-óleo e gás de síntese. É recomendável avaliar a sustentabilidade da cadeia produtiva da pirólise de aguapé usando a análise de ciclo de vida da cadeia completa junto com a Análise Energética e a avaliação socioeconômica convencional (BERGIER, 2012).

Henry-Silva e Camargo (2006) desenvolveram estudo visando avaliar o valor nutritivo das macrófitas aquáticas flutuantes, *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms (Pontederiaceae), *Pistia stratiotes* (L.) (Araceae) e *Salvinia molesta* (Mitchell) (Salviniaceae). Estas foram utilizadas em um sistema de tratamento de efluentes de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*), e inferir sobre o potencial de aproveitamento da biomassa dessas espécies. Em amostras de biomassa vegetal foram determinados os teores de fração de parede celular, carboidratos solúveis, polifenóis, lipídios, proteína bruta e fósforo total. O maior valor nutritivo foi observado na parte aérea de *E. crassipes* e *S. molesta* e na biomassa total de *P. stratiotes* devido aos menores valores médios de fração de parede celular (60,7; 64,2 e 56,9 % PS, respectivamente) e aos teores mais elevados de proteína bruta (10,1; 9,1 e 8,8% PS, respectivamente), carboidratos solúveis (26,16; 18,7 e 12,4 mg.g⁻¹ PS, respectivamente) e lipídios (7,6; 4,5 e 4,4 % PS, respectivamente). O estudo concluiu que a biomassa total de *P. stratiotes* e a biomassa aérea de *E. crassipes* e *S. molesta* têm valor nutritivo, com potencial para uso na alimentação de ruminantes ou na formulação de rações.

Leitão Jr. *et al.* (s/d.) desenvolveram estudos a respeito da necessidade de tratamento dos efluentes, as macrófitas aquáticas *Eichhornia crassipes* (aguapé) e *Pistia stratiotes* (alface d'água), as quais possuem o papel de purificação dos corpos hídricos, foram utilizadas para este tratamento, a partir de testes experimentais sobre o desempenho das macrófitas no tratamento secundário, sem o tratamento prévio, do efluente frigorífico das linhas mista e vermelha. Para

avaliação do desempenho, realizaram-se análises visuais e físico-químicas, as quais demonstraram que a utilização desses organismos diretamente sobre o efluente bruto não mostrou eficácia, em virtude da mortalidade das plantas. Não obstante, vale salientar que as experiências não exitosas indicam a necessidade de adequação das metodologias, buscando sempre técnicas mais eficientes e acessíveis economicamente.

Silva *et al.* (s/d.) analisaram as macrófitas aquáticas da espécie *Eichhornia crassipes*, encontrando nelas alta capacidade de absorver nutrientes e constataram que, por isso são bastante utilizadas no tratamento de rios, lagos poluídos/contaminados. Assim, buscaram obter e caracterizar um concentrado protéico obtido das folhas das macrófitas aquáticas do tipo *Eichhornia crassipes*, coletadas no Rio Apodi/Mossoró. Para caracterização foram utilizadas técnicas de DSC, TG e DRX e o método de Kjeldahl para quantificação de proteínas. Os resultados da extração mostram que pode ser extraído cerca de 10 % de proteínas das folhas e que aproximadamente 86 % desse percentual pode ser transformado num concentrado proteico, tornando viável sua utilização como aditivo para rações animais.

Mauro, Guimarães e Melamed (1999) publicaram pesquisa realizada a respeito da contaminação das águas de reservatórios por mercúrio. Este metal é um dos mais pesados e danosos à saúde humana. Mercúrio (Hg), um dos metais mais tóxicos, ainda é lançado em grandes quantidades na natureza por atividades humanas. A pesquisa levou à conclusão de que as raízes das macrófitas absorvem o mercúrio que contamina os sedimentos do fundo dos reservatórios e rios (ESTEVES & CAMARGO, 1986). A partir do desenvolvimento de técnica radioquímica foi possível avaliar como a metilação se comporta em diferentes condições e esclareceu a dinâmica do processo. Isso ocorreu nos ensaios com raízes de aguapé: os altos percentuais de metilação obtidos evidenciaram a importância dessa planta, comum em sistemas aquáticos tropicais, nos estudos sobre a contaminação por metilmercúrio (HENRY-SILVA & CAMARGO, 2006).

Os estudos realizados deixam claro que muito ainda há que se desenvolver em termos de identificação das macrófitas seus benefícios e os danos ambientais que podem ser desenvolvidos, o que torna o assunto um promissor meio de pesquisas biológicas e químicas.

2.5 PIRÓLISE

A pirólise pode ser explicada como a decomposição térmica, ou seja, aquilo que se modifica por meio do uso de energia por calor. Segundo Silvério *et al.* (2008), a realização da análise da pirólise admite como técnica a caracterização do material submetido à ausência de oxigênio por meio de degradação química induzidas pelo calor. Assim, as células resistentes passam por um processo de transformação em pequenas espécies moleculares resultantes da composição da amostra original.

De acordo com as pesquisas de Borges (2014), a pirólise é um processo que promove reações químicas complexas que transferem o calor e a massa. Assim, pode ser classificado como um processo físico-químico que decompõe a matéria prima pelo uso do calor, sendo esta matéria compostos orgânicos da biomassa.

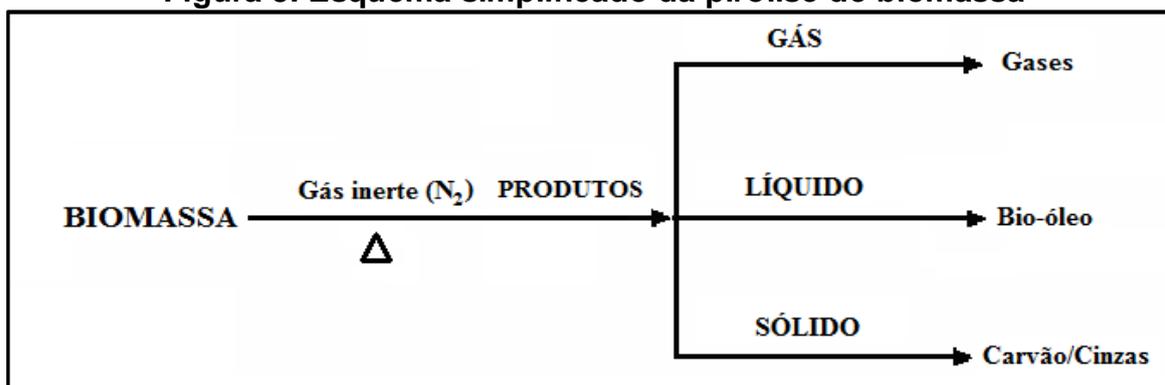
As explicações de Silvério *et al.* (2008) esclarecem que a pirólise qualitativa é uma técnica em que se realizam comparações de pirogramas de referência (impressões digitais) com pirolisados de interesse. Assim, reproduzem-se os resultados obtidos por parâmetros que demonstram a formação dos pirolisados, que são controlados e otimizados em um sistema polimérico, assim, percebe-se que estes influenciam os mecanismos de degradação térmica. Ao se observar amostras poliméricas, percebem-se mecanismos de fragmentações que podem acontecer durante a eliminação das moléculas, pois ocorre uma cisão de cadeia que promove a despolimerização, ou se realiza uma clivagem aleatória.

Borges (2014), explica que quando a pirólise acontece em uma atmosfera não oxidante, ocorre a transformação de subprodutos. Assim, o carvão é um resíduo sólido rico em carbono, as cinzas são originadas por materiais que não se tornam voláteis, a formação de gases e vapores orgânicos que são condensáveis e dão origem a um líquido caracterizado como bio-óleo. Produtos e subprodutos obtido nesse processo dependem de parâmetros estabelecidos para a realização

da pirólise, que são representados pela temperatura, taxa de aquecimento, fluxo de gás inerte, entre outros.

A Figura 8 apresenta um fluxograma simplificado da obtenção dos produtos através da pirólise de biomassa.

Figura 8. Esquema simplificado da pirólise de biomassa



FONTE: Silvério *et al.* (2008)

A produção de líquidos decorrentes do processo de pirólise é formada por compostos orgânicos, sendo denominado de biocombustível, óleo pirolítico, óleo de madeira, destilado de madeira, alcatrão de madeira, entre outros, mas os nomes podem ser definidos como bio-óleo (ZANATTA, 2012).

Assim, analisando o bio-óleo, percebe-se que este se caracteriza como um líquido viscoso pode ser solúvel em água, tem cor marrom escura e odor de fumaça. Analisando quimicamente, o bio-óleo possui alto teor de água, é rico em grupos fenólicos. Este tipo de pirólise pode ser considerado como petróleo de origem vegetal obtido pelo processo de pirólise rápida da biomassa (OLIVARES-GÓMEZ, 2002).

Atualmente, o bio-óleo vem sendo desenvolvido e aplicado em porções da fração fenólica em substituição ao fenol petroquímico, com isso obtêm-se produtos de interesse comercial representado pelos produtos abrasivos, elementos filtrantes, refratários, fricção, colas de madeira, fundição, tintas, vernizes e esmaltes, peças em geral para a indústria automobilística e eletroeletrônica (SILVÉRIO *et al.*, 2008).

O carvão é o principal produto sólido decorrente da pirólise, seguido das cinzas que resultam da queima da biomassa. Esses produtos são avaliados como resultantes da biomassa para determinar os índices químicos polissacarídeos, teor de lignina, poder calorífico, carbono fixo, teor de voláteis, além da identificação da densidade dos produtos processados por pirólise (ZANATTA, 2012).

Atualmente, o uso de briquetes como combustível é uma forma de preservar o meio ambiente, pois cada metro cúbico de briquetes representa a redução no corte de árvores. Diante disso, percebe-se o aproveitamento e reciclagem de resíduos agroindustriais como fonte alternativa de energia e na preservação dos ambientes florestais. O briquete produzido pode ser comercializado como combustível para aquecimento doméstico de lareiras, fogões e pode ser um excelente substituto do carvão vegetal para churrasco (BORGES, 2014).

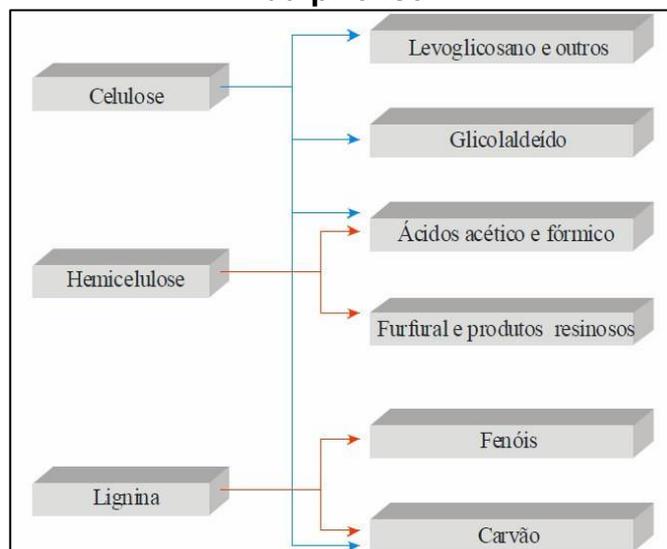
Para Georges (2011), os gases do tipo CO, H₂ e CH₄, gerados durante o processo de pirólise, podem ser utilizados como combustíveis, pois apresentam um aumento no rendimento de gases promovidos pela realização de pirólise em temperaturas elevadas sendo considerado este o principal elemento potencial não uso de gases sínteses, que podem ser usados na alimentação do próprio processo de pirólise. Dentre os produtos gasosos formados durante o processo de pirólise de biomassa, destaca-se o ácido resultante da condensação de ácidos carboxílicos, os ácidos mais conhecidos são: ácido acético, fórmico, butanol, propanol, entre outros e que atualmente são usados na produção agrícola como inseticida natural, adubo orgânico e fungicida.

Carvalho *et al.* (2009), comenta que historicamente a biomassa se destaca por dois fatores: a densidade demográfica e a disponibilidade de recurso, pois apresenta uma alternativa na geração de energia. Esta fonte potencial de energia armazenada deve ser considerada no desenvolvimento de pesquisas energéticas tanto atuais, quanto no futuro. A composição da biomassa é fundamental na distribuição dos produtos de pirólise, sendo que o rendimento dos mesmos é também uma função das variáveis de processo.

A Figura 9 apresenta produtos e subprodutos originados pela decomposição de materiais lignocelulósicos mediante processos de tratamento

térmico. O carvão (resíduo sólido) é gerado principalmente pela lignina e celulose, os fenóis originam-se também da lignina e o furfural provém da hemicelulose.

Figura 9. Principais componentes da biomassa lignocelulósica resultantes da pirólise



FONTE: Georges, (2011).

O processo de pirólise é uma das transformações da matéria que mais resultados apresentam na transformação da biomassa em biocombustível, por isso precisa ser estudado com mais profundidade.

2.6 ANÁLISE TÉRMICA

O conjunto de técnicas usado para definir as modificações das propriedades químicas e aspectos físicos de materiais ou substâncias é denominado análise térmica ou termoanálise, pois se utiliza da análise programada do tempo e da temperatura. De acordo com Silva (2008), realiza-se um sistema de termoanálise ao colocar uma amostra em ambiente de observação estabelecendo ações de monitoramento que permitam modificar a sua substância química ou física manipulando a temperatura em função do tempo de duração da observação e da mudança. Geralmente, a observação e monitoramento é realizada por meio de transdutor que gera um sinal que pode ser elétrico ou

sonoro e que é associado às mudanças que ocorrem no material observado e pode ser observado e lido pelo registrador.

Embora tenha a desvantagem de exigir o uso de equipamentos de alto custo, a realização de análise térmica tem como vantagem o uso de pequenas amostras para os ensaios realizados, geralmente são facilmente estas amostras são facilmente preparadas e podem ser aplicadas em diferentes áreas de produção (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

As técnicas termoanalíticas mais utilizadas são a termogravimetria (TG), a análise térmica diferencial (DTG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Quando se realiza a termogravimetria a temperatura pode promover a decomposição de substâncias que ao serem sintetizadas pelo calor formam novos produtos. De acordo com Souza (2008), esse processo é muito utilizado na síntese de subprodutos de origem vegetal.

De acordo com Zanatta (2012), há fatores que diferenciam e podem interferir nos resultados das análises, pois há fatores instrumentais determinados pela razão de aquecimento, atmosfera do forno, composição e geometria do porta-amostra, além da natureza, quantidade e características da amostragem que pode interferir na precisão e exatidão dos resultados.

Silva (2008), indica a utilidade das técnicas termoanalíticas como métodos de precisão na avaliação analítica de decomposição térmica, pois interferem no controle das reações químicas, mesmo que estas reações representem riscos e falhas de operação, pode acontecer o esclarecimento cinético dos mecanismos e processos analíticos dessa decomposição. Assim, a análise térmica implica na análise química e composicional, tornando-se ferramenta de estudos para processos de catálise e corrosão, análise das propriedades térmicas e mecânicas na expansão térmica ou no equilíbrio das transformações que se apresentam durante as análises.

2.6.1 Pirólise por Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é a experiência realizada por meio de pirólise, e se

apresenta como apropriada para caracterizar a cinética das biomassas. As ferramentas mais utilizadas neste tipo de experiência são: balança de precisão, forno que permite programar o aumento da temperatura gradualmente de forma linear ao tempo.

Para determinar o potencial térmico coloca-se uma amostra da biomassa na plataforma da balança e a partir da ampliação da temperatura do forno que envolve a plataforma da balança obtém-se resultados variando a temperatura do mesmo. Assim, para apresentar a curva termogravimétrica da biomassa experimentada, deve-se aumentar a temperatura gradualmente controlando a potência do forno e, ao mesmo tempo, registrar a variação da massa pela saída serial do microcomputador. Para o registro são usados os seguintes termos: TG = curva termogravimétrica; TG isotérmica que corresponde à variação do tempo e TG dinâmica que indica a temperatura alcançada pela biomassa.

De acordo com Borges (2014), para se realizar a análise térmica por meio de termogravimetria é necessário monitorar amostras muito pequenas e taxas de aquecimento moderadas que por sua vez são chaves que reduzem o impacto das reações secundárias e interações vapor-sólido, e permitem trabalhar sob condições de assegurar o controle cinético, o que pode se apresentar como uma vantagem em relação a outras técnicas.

Desta forma, os resultados que são obtidos por meio da realização de termogravimetria sofrem interferência em seus resultados de acordo com os efeitos instrumentais, ou seja, o índice de aquecimento e atmosfera do forno utilizado, a velocidade em que este acontece, ou mesmo, a geometria do cadinho usado no aparelho, além de também sofrer com os efeitos que são característicos da massa analisada (SILVA, 2008).

É importante considerar que cada biomassa analisada possui uma quantidade relativa de componentes como: lignina, celulose e hemicelulose. Estes componentes determinam um comportamento degradativo que vai refletir no resultado da pirólise, especialmente, em relação aos materiais celulósicos e isso pode ser interpretado como uma degradação térmica, mesmo que em frações discretas, pois representam uma cinética de pirólise diferenciada (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

A maior fração obtida é atribuída à decomposição da celulose. As menores frações são mais difíceis de relacionar às espécies químicas e provavelmente correspondem a vários estágios na degradação da hemicelulose e da lignina. Em estudos realizados com cada componente separadamente.

A identificação da cinética de decomposição de celulose da biomassa pode ser classificada como uma ação de primeira ordem, no entanto a decomposição da hemicelulose e da lignina não são determinadas com precisão na mesma ordem termogravimétrica da celulose, pois as reações à temperatura acontecem de maneira gradual e independente (RIEGEL *et al.*, 2008).

De acordo com Saliba *et al.* (2001) em experimentos com amostras de celulose pura ficou demonstrado que para a cinética de decomposição da celulose deve-se considerar o tipo de celulose utilizado e seu processo de obtenção. Os desacordos que existem na literatura são em parte reflexos de diferenças na constituição da celulose. Modelou-se a celulose como tendo uma reação de decomposição de primeira ordem e alta energia de ativação.

Borges (2014), apresenta a proposta de um método cuja a velocidade de decomposição da biomassa pode ser predita, isto se deve às composições dos seus elementos (celulose, hemicelulose e lignina) e dos seus parâmetros cinéticos individuais. O método envolve experimentos de análise térmica em condições não-isotérmicas e pode prever a decomposição da biomassa de maneira eficiente.

Para determinar os parâmetros que influenciam a realização da termogravimetria na realização da pirólise da biomassa é necessário determinar a composição química e o grau de umidade existente nas mesmas, assim pode-se determinar como a taxa de aquecimento vai realizar a pirólise. De acordo com Riegel *et al.* (2008), estudos demonstram que existem fatores determinantes no processo da pirólise, como taxas de reação, taxa de decomposição e temperatura no processo.

Em relação às taxas de aquecimento, a análise da pirólise exige que sejam utilizados materiais específicos, assim, para a realização da pirólise utilizam-se termobalanças cujo valor máximo de sua taxa de aquecimento pode ser determinado a uma temperatura de 100°C por minuto, o que determina a relação

entre o aquecimento e o tempo. No entanto, se forem utilizados programas com combinação entre tempo e temperatura elevada pode-se obter gradientes térmicos muito elevados não havendo a possibilidade de combinar a temperatura real da biomassa analisada e a temperatura real do forno de aquecimento, isto limita a transferência de calor, por isso se forem utilizadas taxas de aquecimento menores e graduais, ou seja, até 40°C/min, obtêm-se melhor taxa na transferência de calor determinando os parâmetros cinéticos com mais precisão (SALIBA *et al.*, 2001).

No entanto, não são apenas os instrumentos que interferem nesta realização de termogravimetria, pois os tamanhos das partículas a serem analisadas também exercem determinação nos resultados. Nas partículas maiores do que 1000 µm a transferência de calor por difusão pode passar a apresentar efeitos relevantes que podem afetar fortemente a evolução da pirólise devido aos gradientes internos e externos de temperatura, os efeitos da capacidade de calor, e também as variações de temperatura, resultante das reações endotérmico ou exotérmica (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

No entanto, Borges (2014) considera que a determinação dos parâmetros cinéticos ao identificar a energia de ativação decorrente da granulometria das biomassas está vinculada à conversão térmica e, pode ser observada como uma tendência no aumento da energia de ativação em relação ao diâmetro médio das amostras durante a análise das partículas, pois identifica a classe de tamanho de cada amostra. Desta forma, o processo de pirólise pode ser acompanhado pelo controle da transferência de calor, observado num gradiente espacial ao longo da partícula de referência, essa dimensão das partículas tem grande influência sobre as frações dos produtos.

Ao observar o aumento de cada partícula nota-se que ocorre uma ampliação do grau de temperatura no interior de cada uma delas, assim há possibilidade de se ampliar o rendimento em forma de carvão, pois a temperatura externa, ou de superfície é menor que a interna, isso leva ao decréscimo nas quantidades de gases e de líquidos (SILVA, 2008).

De acordo com Riegel *et al.* (2008), o alcatrão pirolítico é transportado pelos poros de cada partícula e pode se quebrar, isso contribui para formar o

metano e o monóxido de carbono. No entanto, também se pode observar uma reação oposta, pois existem partículas menores que são identificadas pelo tempo em que o alcatrão permanece no leito, uma vez que este é conduzido pelo gás que o arrasta dentro do leito, isto impede que sejam realizadas outras reações secundárias e impulsionam a maximização dos efeitos dos elementos condensáveis.

Outro fator a ser considerado é a atmosfera de nitrogênio, pois as partículas de biomassa que são usadas na experiência e são colocadas nos cadinhos possuem forma cilíndrica. Assim, o surgimento de gases inertes (hélio, argônio ou nitrogênio) removem o vapor dos produtos formados na pirólise, no entanto, esse vapor tem condutividade térmica maior do que N_2 e minimiza a diferença de temperatura entre a amostra e o gás, isso leva ao uso do nitrogênio como gás de purga nos estudos termogravimétricos.

De acordo com Zanatta (2012), é importante realizar a calibração para efetuar a análise termogravimétrica, realizando as medições do ponto de transição do níquel, bem como o ponto de fusão de padrões diferentes de metal são os procedimentos mais utilizados para a calibração periódica dos instrumentos termogravimétricos.

Uma das valiosas ferramentas de visualização e esclarecimento da experiência com curvas gravimétricas é Termogravimetria Derivada, que consiste no ato de esclarecer as variações sequenciais ou muito próximas que não são de fácil identificação, mas que aparecem em estágios coincidentes. As variações das curvas DTG são sequencias e divididas em partes cujos parâmetros são a determinação da temperatura do ponto onde tem início a decomposição, a identificação da velocidade máxima em que esta ocorre, ou seja, o pico que dá origem à curva termogravimétrica e o registro da temperatura onde acontece o final da decomposição da biomassa (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

2.7 A DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE SÓLIDOS

A estimativa do teor de lignina presente nas biomassas é investigada a partir de métodos de análise térmica. Os estudos gravimétricos comprovam que

as biomassas que possuem baixo teor de lignina são mais eficientes na produção biocombustível e as que possuem alto teor de lignina são melhores para produzir carvão. A obtenção do carvão vegetal não pode ser conduzida por um processo de pirólise com temperatura maior que 450° C.

Processos como a decomposição térmica, a fusão e a recristalização acontecem por meio da decomposição térmica e ocasionam transformações físicas e químicas na biomassa. Isto se deve à curva de degradação térmica que varia pela demonstração da resistência ou da estabilidade do material exposto ao processo. Quando o material apresenta estabilidade térmica suas substâncias mantêm as propriedades originais muito próximas das características anteriores ao processo. No entanto, essa mesma estabilidade determina as funções que o material vai realizar depois de submetido ao tratamento térmico (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

Cabe à investigação química determinar a constituição do mecanismo de reações da decomposição térmica dos elementos sólidos, pois estes necessitam de tais informações para que sejam usados apropriadamente na indústria, nos materiais da construção civil, nos óxidos catalisadores e em metais de alto grau de pureza. Assim, é necessário classificar os processos para adequar os meios e os mecanismos que podem ser utilizados durante o processo de transformação.

Os processos são realizados por meio da solução de equações, a fim de descobrir as reações possíveis no desenvolvimento de transformação de sólidos. As equações mais exploradas são:



Com o desenvolvimento de tais equações apresentam reações facilmente estudadas, pois sendo a fração (α) a determinante da perda de massa do reagente representadas por expressões matemáticas de maior grau de simplicidade. De acordo com Ioshida (1993) o mecanismo de uma reação do processo de transformação dos sólidos pode apresentar três processos consecutivos que compreendem a nucleação, o crescimento nuclear e uma etapa desaceleratória.

A nucleação surge em novas áreas nas interfaces entre os reagentes e também entre os mesmos reagentes e os produtos, isto acontece estabelecendo uma nova reação, somente onde ainda a reação não tenha se estabelecido previamente. O crescimento nuclear é o aumento dos núcleos até formar uma interface de reação contínua, isso acontece em decorrência das mudanças que ocorrem na geometria da interface enquanto ocorre a reação. Enfim, a desaceleração é a formação de uma interface com reação contínua que é acompanhada de um atraso à medida que a reação avança para o interior das partículas sólidas, devendo o processo ser observado em intervalos de α entre 0,1 a 0,9. No entanto, há que se considerar que no final da reação pode acontecer uma difusão dos produtos gasosos, especialmente, em relação aos sólidos que se decompõem, sendo essa uma etapa determinante para a velocidade em que acontece a reação.

2.7.1 Relação entre equações cinéticas e decomposição térmica de sólidos

De acordo com Silva (2005), para realizar a decomposição térmica de sólidos utilizam-se equações cinéticas que permitem desenvolver expressões matemáticas relacionando o produto formado com a função temporal e térmica que promovem o crescimento nuclear. O tratamento de dados por meio da utilização de equações cinéticas de reação permite sintetizar conclusões a partir de dados experimentais.

Para determinar a velocidade que a reação homogênea da Equação (1) promove, há que se verificar a redução de reagente A concentrado, ou ampliar a concentração de elementos, mantendo a temperatura, para isso utiliza-se a equação que determina a velocidade:

$$Velocidade = k.f(C) \tag{2}$$

Sendo assim, para determinar uma velocidade específica, a temperatura é representada por k, resultando na equação a seguir, demonstrada de Arrhenius:

$$k = A \exp \frac{-Ea}{RT} \quad (3)$$

Identifica-se nesta equação:

(R) é a constante dos gases ideias;

(A) é o fator de frequência ou pré- exponencial;

(T) é a temperatura;

(E) representa a energia de ativação aparente.

A representação da maioria das reações do estado sólido obtém-se a partir da utilização da equação 4 a seguir:

$$g(\alpha) = k(T)t \quad (4)$$

Explica-se esta equação pelas seguintes determinações:

$k(T)$ é a constante de velocidade;

$G(\alpha)$ é a forma matemática integrada que representa o modelo cinético da reação;

α é a fração decomposta no tempo t , grau de conversão ou fração de perda de massa geralmente dada por:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f}$$

Onde:

m_0 é a massa inicial;

m_t é a massa em um instante qualquer t ;

m_f é a massa final.

A análise de dados experimentais e o uso de equações cinéticas podem proporcionar ajustes na curva experimental que representa a decomposição térmica. Do ponto de vista de Yoshida (1993) para se decompor termicamente elementos sólidos deve-se classificar ao aspectos físico-químicos e geométricos determinados pelas etapas de velocidade por meio de processos controlados por nucleação, pelos mecanismos de difusão e pelas reações durante a fase limítrofe.

Para descrever os processos controlados por nucleação usam-se as seguintes equações: 1. Lei de potência; 2. Equação de Avrami-Erofeyev; 3. Equação de Prout-Tompkins e 4. Equação de ordem 1.

Os processos que são controlados por mecanismos de difusão acontecem quando a nucleação é instantânea e a reação tem como base a interpenetração das partículas reagentes determinando a velocidade do processo da seguinte forma: D_1 é a difusão unidimensional, D_2 difusão bidimensional, D_3 difusão tridimensional (equação de Jander), D_4 difusão tridimensional (equação de Ginstiling-Brounshtein).

O controle de processos por reações limítrofes ocorre quando a difusão acontece rapidamente, não permitindo a combinação dos reagentes na interface da reação, isso faz com que o processo seja controlado pela fase limítrofe.

No entender de Tanaka *et al.* (1982) essa velocidade é causada pelo movimento da interface, estabelecendo as relações entre α e t , encontradas por meio de considerações geométricas. Trata-se da geometria em contração representada por R_1 (crescimento nuclear unidimensional), R_2 (crescimento nuclear bidimensional) e R_3 (crescimento nuclear tridimensional).

Para realizar a decomposição térmica de elementos sólidos, muitos estudos levaram à criação de modelos cinéticos que são utilizados para determinar matematicamente os resultados que tal decomposição pode alcançar.

Os modelos cinéticos são apresentados por Souza (2008) em forma de uma tabela que sintetiza as equações cinéticas mais utilizadas conforme a Tabela 3.

Tabela 3. Modelos cinéticos

| FUNÇÃO | MECANISMO | $g(\alpha)$ |
|---|--|---|
| 1 Curvas $\alpha \times t$ aceleratórias | | |
| Pn | Lei da potência → crescimento uni, bi, ou tridimensional à velocidade constante, sem superposição de núcleos. | $\alpha^{1/n}$ |
| E1 | Lei exponencial | $\ln \alpha$ |
| 2 Curvas $\alpha \times t$ sigmoidais | | |
| Am | Avrami-Erofeyev → nucleação caótica seguida do crescimento nuclear à velocidade constante, sem superposição de núcleos (n = 2, 3, 4). | $[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n}$ |
| Na | Prout-Tompkins → nucleação em cadeias ramificadas independentes do tempo. | $\ln[\alpha/(1 - \alpha)] = C$ |
| Ax | Prout-Tompkins modificado → nucleação em cadeias ramificadas com superposição de núcleos e velocidade de ramificação inversamente proporcional a t. | $\ln[\alpha/(1 - \alpha)] = C$ |
| 3 Curvas $\alpha \times t$ desaceleratórias | | |
| 3.1 Baseadas nos modelos geométricos | | |
| R ₁ | Ordem 0 → reação na fase limítrofe, crescimento nuclear unidimensional, simetria plana. | $1 - (1 - \alpha)$ |
| R ₂ | Ordem 1/2 → reação na fase limítrofe, crescimento nuclear bidimensional, simetria cilíndrica. | $1 - (1 - \alpha)^{1/2}$ |
| R ₃ | Ordem 2/3 → reação na fase limítrofe, crescimento nuclear tridimensional, simetria esférica. | $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ |
| 3.2 Baseados nos mecanismos de difusão: | | |
| D ₁ | Difusão unidimensional → Simetria plana, lei parabólica. | α^2 |
| D ₂ | Difusão bidimensional → Simetria cilíndrica. | $(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$ |
| D ₃ | Difusão tridimensional → Simetria esférica, equação de Jander. | $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$ |
| D ₄ | Difusão tridimensional → Simetria esférica, equação de Gistling-Brounshtein. | $(1 - 2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$ |
| 3.3 Baseados na “ordem de reação” | | |
| F1 | F1 1ª Ordem → nucleação caótica, único núcleo por partícula - Lei de decaimento unimolecular (Mampel). | $-\ln(1 - \alpha)$ |
| F2 | F2 2ª Ordem. | $1/(1 - \alpha)$ |
| F3 | F3 3ª Ordem. | $[1/(1 - \alpha)]^2$ |

FONTE: Souza (2008)

2.8 TERMOGRAVIMETRIA DOS ISOTÉRMICOS E NÃO ISOTÉRMICOS NOS PROCESSOS CINÉTICOS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE SÓLIDOS

Sabe-se que os elementos sólidos reagem cineticamente à temperatura e ao tempo, o que conduz para a necessidade de se estudar como estas reações acontecem, uma vez que os elementos sólidos não possuem a mesma massa e volume e, isso exige que sejam realizados experimentos determinando como tais diferenciais interferem nos resultados da termogravimetria. Assim é necessário conhecer a instrumentação e o conhecimento necessário para cada processo desenvolvido (VIEIRA *et al.*, 2014).

De acordo com Tanaka *et al* (1982) o processo de transformação das biomassas exige conhecimentos específicos por sua complexidade, merecendo o desenvolvimento de cálculos e equações adequados a cada caso, o que levou ao surgimento de duas linhas de tratamentos teóricos relacionados à cinética que compreendem a decomposição do método isotérmico e do não isotérmico.

O método isotérmico permite o registro da variação de acordo com o tempo e a temperatura constante do elemento em transformação, porém neste método não é fácil observar a etapa inicial da reação pois a variação de temperatura ocorre de maneira brusca, sendo possível estudar a cinética isotérmica somente a partir da equação a seguir:

$$velocidade = \frac{d\alpha}{dt} = k(T).f(\alpha) \quad (5)$$

Sendo assim, veja-se a equação da seguinte forma:

- α é fração decomposta;
- t é tempo de reação;
- T é temperatura da amostra.

Utiliza-se a função $f(\alpha)$ a indicar provável mecanismo de processamento da reação de decomposição.

Desta forma, para desenvolver a equação considera-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \rightarrow \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T) dt \rightarrow \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T) \rightarrow \int_0^t dt \quad (6)$$

Ao se realizar a equação seguinte:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (7)$$

Obtém-se como resultado

$$g(\alpha) = \kappa(t) \quad (8)$$

Para se ajustar as equações da tabela 3 utiliza-se a função $g(\alpha)$, que nas equações cinéticas, podendo ser usadas também em programas digitais. Da mesma forma, a função $k(T)$, que é descrita pela Lei de Arrhenius, determina a constância da velocidade em que ocorrem as reações de acordo com a intensidade da temperatura em que os elementos são expostos.

O tratamento matemático das curvas cinéticas determinam os coeficientes de regressão linear das equações, assim é possível verificar qual o melhor modelo, considerando o que possui o menor desvio padrão e a maior correlação linear entre os valores que são calculados a partir da função $g(\alpha)$, pois isto permite considerar também o melhor valor de aceitação de energia. Com a determinação do modelo cinético é possível repetir a experiência em diferentes temperaturas para realizar o cálculo da energia de ativação e a linearização determinada com o pré-exponencial por meio uso da equação de Arrhenius.

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (9)$$

De acordo com Silva (2008) a obtenção do fator pré-exponencial obtém-se plotando o gráfico de $(\ln k)$ em relação a $(1/T)$ que é estabelecido também pelo

coeficiente linear da reta ($\ln A$) ativado pela energia do coeficiente angular da reta ($-E_a/R$).

2.8.1 Método não isotérmico

Desde o final do século XX, a termogravimetria vem difundindo o método não isotérmico através da realização de estudos cinéticos que envolvem a transformação de sólidos por meio do uso de técnicas de decomposição térmica. Os estudos nem sempre são aceitos no meio científico, mas continuam sendo desenvolvidos em busca de solução para a realização de transformação de elementos sólidos, isto resulta no surgimento e aprimoramento de novos métodos e técnicas e apresentam resultados inovadores em vários aspectos.

Os estudos de cinética iniciaram na década de 1950 e foram sendo divulgados na década seguinte com pesquisas que apresentaram resultados surpreendentes para a época. Os primeiros estudos aplicavam como equação o valor $k(T)$ mas com temperaturas limitadas, somente por volta de 1970 passou-se a utilizar como base a equação de Arrhenius para calcular o aquecimento;

$$\Phi = \frac{dT}{dt} \quad (10)$$

Para se calcular utiliza-se a seguinte equação:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\Phi} \exp \frac{-E_a}{RT} dT \quad (11)$$

Ao se utilizar a representação integral da equação soluciona-se facilmente o primeiro termo por que depende da função $f(\alpha)$, no entanto, ao se realizar o cálculo integral do exponencial não se obtém uma solução exata, o que determina a realização de cálculos matemáticos dando a diferentes métodos para o cálculo de parâmetros cinéticos que relacionam a velocidade à temperatura na produção de energia.

A equação integral a ser utilizada é:

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{A}{\Phi} \int_{T_i}^{T_f} \exp \frac{-E_a}{RT} dT \quad (12)$$

Existem outras equações que podem ser representadas da seguinte forma:

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{R\Phi} p(x) \quad (13)$$

Nesta equação $p(x)$ é a representação integral de temperatura representada por:

$$\int_{T_i}^{T_f} \exp \frac{-E_a}{RT} dT = \left(\frac{E_a}{R}\right) \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \left(\frac{E_a}{R}\right) p(x) \quad (14)$$

Considerando $x = E_a/RT$. Assim, o tratamento das equações dinâmicas e não isotérmicas necessitam de cuidados matemáticos baseados nos cálculos diferenciais, aproximados e integrais.

2.8.2 Método Flynn & Wall

Para determinar os parâmetros cinéticos foi desenvolvido o método não isotérmico diferencial por Flynn; Wall (1966). Porém é um método limitado quando se trata de cinética de primeira ordem e decomposições em estágios simples, pois estima-se somente os parâmetros E_a , A , R . De acordo com Rigoli *et al.* (2007) o método requer a realização de mais de três análises com taxa de aquecimento diferenciadas em cada experimento.

Para estimar a energia de ativação em processos de degradação térmica foram criados diversos métodos que se aproximam quando são avaliados e se apresentam em escalas que aproximam e se tornam muito semelhantes. A utilização de um método isoconversional contribui para que se avalie a cinética de decomposição das biomassas, assim pode-se perceber a ocorrência de mutações

em diferentes pontos formando uma reação heterogênea. Desta forma, pode-se descrever a reação, pois esta acontece de maneira independente nas diferentes taxas de aquecimento que acontecem durante a experiência, essa descrição se realiza com o uso da função integral de conversão $g(\alpha)$ assim apresentada na equação 15.

$$g(\alpha) \int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\Phi} \int_{T_i}^{T_f} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (15)$$

Considera-se que $x = \frac{-E_a}{RT} dT$ assim integralmente a equação representa

$$\int_{T_i}^{T_f} \exp \frac{-E_a}{RT} dT = \left(\frac{E_a}{R}\right) \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \left(\frac{E_a}{R}\right) p(x) \quad (16)$$

Para se desenvolver um rearranjo da equação considera-se:

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\Phi R} \quad (17)$$

Isso é possível usando o logaritmo:

$$\log g(\alpha) - \log p(x) = \log \frac{AE_a}{\Phi R} \quad (18)$$

Percebe-se que com o uso dessas equações $\log \frac{AE_a}{\Phi R}$ se apresenta como uso independente da temperatura

Sendo assim, a equação integral de Arrhenius não possui solução analítica, tornando-se necessário usar aproximações numéricas que permitam estabelecer estimativas de parâmetros cinéticos não isotérmicos.

Desta forma, a proposta de Doyle (1961) é representada pela equação:

$$\log p(x) = -2.315 - 0,4567 x \quad (19)$$

Considerando que $x =$

$$\log g(\alpha) + 2.315 + 0.4567x = \log \frac{AEa}{\Phi R} \quad (20)$$

A equação pode ser rearranjada da seguinte forma:

$$\log \Phi = \log \left(\frac{AEa}{R} \right) - \log g(\alpha) - 2.315 - 0.4567 \left(\frac{Ea}{RT} \right) \quad (21)$$

Com o uso desta equação realizam-se estudos cinéticos que representam a degradação térmica, no entanto, seu estudo requer que sejam realizadas experiências sob temperaturas variadas, permitindo que sejam aplicados princípios isoconversionais, porém, isto pode ser realizado sem o uso da função matemática do mecanismo de reação $g(\alpha)$, e também dispensa o uso de cálculos de energia de ativação, sendo o termo $\log(AEa) - \log g(\alpha) - 2.315$, isso é realizado com tratamento adequado à função $g(\alpha)$.

Sendo assim, a obtenção do gráfico que apresenta as taxas de conversão serve para apresentar as experiências que se realizam nas retas constantes, bem como nas inclinações possibilitando o cálculo energético de ativação que decorre da conversão, isso pode ser representado pela equação 22.

$$\text{Inclinação da reta} = \frac{d(\log \Phi)}{d\frac{1}{T}} = -0.4567 \frac{Ea}{R} \quad (22)$$

Existem outros métodos que são usados na realização de pirólise de diferentes tipos de biomassas tais como o método Kissinger e o método Friedman.

2.8.3 Método Kissinger

Kissinger (1957) adotou como técnica integrar uma sucessão de partes o que gera uma equação que representa a temperatura máxima que indica a taxa de perda de massa. Desta forma, pode-se determinar a energia de ativação quando atinge o ponto máximo e a sua taxa de reação conforme decorre das diferentes temperaturas.

Esse método possui como vantagens não apresentar limites no número de etapas. Para realizar o método Kissinger usa-se a equação 23

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_{max}^2}\right) = \left[\ln\left(\frac{-E_A}{R}\right) - \ln g(\alpha) \right] \frac{-E_A}{T_{max}} \quad (23)$$

Desta forma, a função $g(\alpha)$ representa $(1 - \alpha)^n$ e deve-se utilizar o método para temperaturas representadas por T_{max} . Assim, calculando o fator pré-exponencial a partir da equação 24:

$$A = \frac{\phi E_A \exp\left(\frac{E_A}{RT_{max}^2}\right)}{RT_{max}^2} \quad (24)$$

2.8.4 Método Friedman

A cinética de reação no estado sólido pode ser descrita pela equação 25:

$$\beta \frac{d\alpha}{dt} = A f(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (25)$$

Sendo α o grau de conversão, T a temperatura, A o fator pré-exponencial, E a energia de ativação, $f(\alpha)$, o modelo cinético diferencial, R a constante dos gases e β a razão de aquecimento (MAGDZIARZ *et al.*, 2013). O método diferencial de Friedman é baseado na forma logarítmica da equação (1) para $m \geq 3$ razões de aquecimento $\beta_i, = 2,1, \dots, m_i$, isto é:

$$\ln\left[\beta\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\alpha,i}\right] = \ln[A\alpha f(\alpha)] - \frac{E}{RT_{\alpha,i}} \quad (26)$$

Para cada α , a representação gráfica de $\ln\left[\beta\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\alpha,i}\right]$ em função de $RT_{\alpha,i}$ é uma reta cuja inclinação pode ser usada para estimar a energia de ativação E.

De acordo com Magdziarz *et al.* (2013) os três parâmetros cinéticos, A, E e f (α) são importantes para a interpretação e previsão de mecanismos cinéticos, sendo estimados na análise não isotérmica a partir de um conjunto de curvas experimentais determinadas com base na variação da massa de uma amostra em função do tempo ou da temperatura. Essas curvas são determinadas por técnicas termoanalíticas, tais como: Termogravimetria (TG), Termogravimetria derivada (DTG), Análise térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) que apresentam informações relevantes sobre o material utilizado.

Entre os métodos empregados para a estimação dos parâmetros cinéticos destaca-se o método isoconversional de Friedman (Diferencial) que permite obter estimativas da energia de ativação em função do grau de conversão sem a necessidade de estabelecer hipóteses iniciais sobre o modelo cinético da reação (BUDRUGEAC, 2001; CAPELA *et al.*, 2009; CRIADO *et al.*, 2008).

2.9 ESTUDOS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE BIOMASSAS DE ALGAS

Atualmente, a pesquisa de algas ganha a atenção na produção de biocombustíveis apresentando vantagens que incluem maior produtividade em massa e sem necessidade de transporte interno de nutrientes e água.

Como a propriedade de bio-óleo a partir da biomassa de algas é mais adequada para combustível, muitos pesquisadores têm realizado pirólise de microalgas cultivadas para obtenção do biocombustível. Da literatura, é observado que o rendimento de bio-óleo varia com o tipo de algas. O mesmo pode ser observado a partir dos trabalhos realizados por Miao X, Wu Q (2004) que havia estudado a pirólise de diferentes microalgas para bio-óleo e relatou o rendimento *Chlorella protothecoides* (17,5%), *Microcystis aeruginosa* (23.7 %) e

C. protothecoides (57,9%). Percebe-se que os rendimentos da pirólise de biomassa de algas para obtenção do bio-óleo dependem da composição das mesmas.

Estudos sobre a pirólise de biomassa de algas para obtenção de biocombustíveis tem alcançado resultados promissores que poderiam levar a aplicações comerciais. Algumas espécies de algas já foram testadas em processos de pirólises: *Chlorella*, *Emiliania huxleyi*, *Nannochloropsis*, *Plocamium*, *Sargassum*, *Spirulina*, *Synechococcus*, *Tetraselmis* e consórcios mistos cultivadas. (SABER, 2016).

Um exemplo de pesquisa atual na pirólise de microalgas foi realizado por Saber (2016), o qual consiste em proliferação de algas verde-azuladas (BGAB) num reator de leito fixo. Eles investigaram os efeitos da temperatura, o tamanho de partícula, e a taxa de fluxo de gás de varrimento, os rendimentos do produto e as propriedades do bio-óleo. O rendimento de óleo máximo de 54,97% foi obtido a uma temperatura de 500°C, de tamanho de partícula inferior a 0,25 mm e taxa de nitrogênio igual 100 ml/min. O bio-óleo foi caracterizado com um alto valor de aquecimento de 31,9 MJ/kg, concluindo que a pirólise de biomassa de algas é um processo promissor para a produção de combustíveis renováveis. Os catalisadores têm sido utilizados na pirólise de algas, a fim de aumentar a produção de bio-óleo ou melhorar a sua qualidade.

Anand (2016) avaliou o potencial para obter produtos de química fina e intermediários de uma abundantemente e disponível espécie de algas, *spirulina*. A energia média de ativação aparente e fator de frequência para a primeira ordem de decomposição foi avaliada pelo método isoconversional integrante da Vyazovki foi de 206,4 kJ/mol e $1017,97 \pm 1,43 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. A pirólise rápida não catalítica esteve na gama de temperaturas de 350-800°C. A produção de produtos orgânicos, tais como alcanos/alquenos de cadeia longa (> C10) e ácidos carboxílicos diminuiu com a temperatura, enquanto que de LMW orgânicos aromáticos e de CO₂ aumentou com a temperatura.

A adição de catalisadores ZSM5 em algas em 600°C alterou significativamente o espectro de produtos envolvendo a formação de nitrilos, compostos aromáticos, e cicloalcanos. Acetonitrilo, benzeno, tolueno, xileno,

ciclobutano e dimetil ciclopropano foram os principais produtos orgânicos. O valor calorífico dos componentes orgânicos no pirolisado (>30 MJ/kg) foi significativamente mais elevada do que a de algas em bruto (20,75 MJ/kg). Um aumento da carga de catalisador e temperatura (350-600°C) resultou no aumento significativo na produção de monoaromáticos, poliaromáticos e cicloalcanos. Este estudo mostra que os intermediários orgânicos úteis podem ser obtidos através de pirólise rápida catalítica da *spirulina* (ANAND, 2016).

Chiodo (2016) realizou uma investigação sobre a viabilidade da produção de combustíveis bio-óleo e bio-char (White-Pine), em algas da espécie *Posidonia oceanica* e *Lacustrine alga* por pirólise. As experiências foram efetuadas num reator de leito fixo a temperaturas diferentes (400, 500 e 600°C). A análise termogravimétrica (TGA / DTG) foram usadas a fim de investigar o comportamento pirolítico, rendimento de produtos e composição de pirólise de algas foram comparados com os obtidos a partir de biomassa terrestre.

Rendimentos de carvão estavam na faixa de 22-48% em peso de algas e 20-27% em peso de biomassa lignocelulósica. Devido ao teor de cinzas superior (17-38%), o caractere obtido a partir de biomassa de algas tinha um valor de aquecimento inferior ao White-pinho. Em contraste, os rendimentos de óleo de algas variaram entre 34 e 55% em peso, enquanto os rendimentos de biomassa lignocelulósica estavam na gama de 41,4 - 47,2%. O óleo de *Posidonia oceanica* mostrou um elevado valor de combustão (26,1 MJ/kg) perto do valor do óleo obtido a partir de pinho branco (30,1 MJ/kg) (CHIODO, 2016).

Radhakumari (2016) apresentou um estudo cinético de biodiesel a partir de óleo de algas extraída de *Enteromorpha compressa*. À medida que a energia consumida na produção de biodiesel excedeu a produção de energia de biodiesel de algas em 53% em condições otimizadas, existe uma eficiente técnica para a conversão de biomassa de algas para combustíveis necessários a ser investigado. Uma das alternativas é o tratamento térmico de biomassa de algas por pirólise em bio-óleo. Produção de biodiesel a partir de algas tem sido dificultada pela intensa energia de extração, desidratação e processamento.

Para superar estes problemas, a biomassa de algas pode ser inteira processada sob condições de pirólise, para obter bio-óleo, em vez de processar

separadamente da fracção lipídica. Em seu estudo, afirma que o tratamento térmico de biomassa de algas vem se apresentando como a melhor alternativa. A análise termogravimétrica é uma nova técnica usada obter o comportamento térmico de biomassa de algas, sob condições de pirólise. A pirólise é um processo complexo composto reação de degradação da proteína, hemicelulose, celulose e lignina, em diferentes zonas de temperatura. As amostras foram aquecidas durante um faixa de temperatura 473-1273K em três diferentes taxas de aquecimento de 278, 283, e 303 K/min a uma constante taxa de N₂ de 30 ml/min. Os resultados obtidos a partir do processo de decomposição indicam que existem três principais etapas: desidratação, pirólise ativa e pirólise passiva. A decomposição máxima das amostras de biomassa ocorreu entre 493-923K, devido à liberação de 60-65% de voláteis totais (RADHAKUMARI, 2016).

Radhakumari (2016), explica que a pirólise lenta de resíduos de biomassa de algas após a extração do óleo deu um rendimento de bio-óleo 31,1%. Biochar, um produto sólido a partir da pirólise, é rica em mineral (Cinzas) de conteúdo, devido ao acúmulo de minerais em algas biomassa durante o seu crescimento. A presença e concentração de minerais e oligoelementos em biomassa de algas é, devido à sua biosorção, propriedades e o ambiente em que a biomassa tem sido cultivada. Dependendo do perfil mineral e composição elementar da biomassa de algas, diferentes elementos podem ser extraídos a partir do bio-carvão sólido ou cinza para várias aplicações na indústria.

A cinética da pirólise é complexa devido às variações simultâneas nas propriedades físicas e químicas da biomassa. A pirólise é uma técnica promissora para a conversão de biomassa lignocelulósica de forma eficaz de algas para produto líquido a temperaturas em torno de 773-873K sob rápido condições de pirólise. Investigação sobre resíduos de algas mista como matéria-prima é escasso; por conseguinte, o volátil condensável perda de massa é estudado para obter uma visão sobre o comportamento de degradação térmica. O processo de decomposição de várias etapas resultou na energia de ativação com a conversão progressiva. O teor de matéria volátil da amostra de biomassa teve o maior efeito significativo sobre a energia de ativação (RADHAKUMARI, 2016).

Contudo, o presente trabalho dá uma visão sobre o comportamento das macrófitas *Eichhornia crassipes* e *Pistia stratiotes* com potencial para uso na

produção de biocombustível. Estudos da decomposição térmica através de análises termogravimétricas em diferentes taxas de aquecimento sob condições de pirólise serão avaliados. O comportamento térmico de várias biomassas difere uma das outras. Assim, um conhecimento abrangente do mecanismo da pirólise e cinética são requeridos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As especificações das biomassas e os materiais utilizados na realização deste estudo são apresentados neste capítulo, bem como descrevem-se os procedimentos e os métodos científicos já desenvolvidos que servem de parâmetros para se determinar resultados que sejam satisfatórios na realização de uma experimentação de pirólise das biomassas de *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes*.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

As biomassas estudadas foram: *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes* originárias do Lago de Itaipu, na cidade de Foz do Iguaçu. O estudo da cinética da degradação das biomassas para utilização como fins energéticos exige o pleno conhecimento das propriedades físicas e químicas dos materiais.

Neste trabalho foram utilizadas metodologias que envolvem a determinação da granulometria, a constituição físico-química (umidade, cinza, material volátil, lignina e celulose), poder calorífico, constituição química CNH e O e análise termogravimétrica.

3.2 PREPARO DAS AMOSTRAS DAS BIOMASSAS *PISTIA STRATIOTES* E *EICHHORNIA CRASSIPES*

O material foi coletado e secado em ambiente natural (à sombra) por um período de 20 dias. Após colocados em um triturador e levado em estufa a 60°C por 72 horas para pré-tratamento de secagem. Para determinar as características físicas químicas do material particulado foram realizados ensaios com pequenas amostras, porém estas são representativas para determinar a partida de sólidos, assim foi utilizado o método de amostragem de divisões sucessivas (método de coneamento ou quarteamento) efetuado manualmente de

acordo com a Metodologia: AACC International Method 62-20.02 Page 1 of 1 realizada pelo Laboratório Nucleotec – Foz do Iguaçu.

3.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Para se determinar o tamanho das partículas das amostras realizou-se a análise granulométrica por peneiramento (de acordo com a NBR-7181/ABNT), ou seja, a percentagem em peso que cada faixa especificada de tamanho de grãos representa na massa seca total utilizada para o ensaio. Através dos resultados obtidos, foi possível a construção da curva de distribuição granulométrica, que possui fundamental importância no dimensionamento do alimentador e da velocidade superficial do gás.

O peneiramento foi realizado utilizando-se cerca de 120g de amostra que consegue passar na #10 (2,00mm), no momento da preparação da amostra, seguindo-se o seguinte procedimento experimental:

Põe-se o material na #200 (0,075mm), lavando-o e em seguida colocando-o na estufa. Juntou-se e empilhou-se as peneiras de aberturas compreendidas entre as peneiras #10 (2,00mm) e #200 (0,075mm), colocou-se o material seco no conjunto de peneiras e agitou-se o conjunto mecânica ou manualmente (tomando-se todos os cuidados descritos para o caso do peneiramento grosso). Pesou-se a fração de solo retida em cada peneira.

Para o cálculo do percentual de Massa Total da Amostra Seca, utiliza-se a equação 26.

$$Ms = \frac{(Mt - Mg)}{(100 + h)} \cdot 100 + Mg \quad (26)$$

Onde: Ms = massa total da amostra seca.

Mt = massa da amostra seca ao ar.

Mg = massa do material seco retido na peneira de 2,00mm.

h = umidade higroscópica da material passado na peneira de 2,00mm.

Para o cálculo de percentagem de material passado em cada peneira.

$$Qg = \frac{(Ms - Mi)}{Ms} \cdot 100 \quad (27)$$

Onde:

Qg = porcentagem de material passado em cada peneira.

Ms = massa total da amostra seca.

Mi = massa do material retido acumulado em cada peneira.

h = umidade higroscópica da material passado na peneira de 2,00mm.

A partir dos valores calculados traçou-se a curva de distribuição granulométrica, marcando-se no eixo das abcissas, em escala logarítmica, os “diâmetros” das partículas e no eixo das ordenadas, em escala natural, os percentuais das partículas menores do que os diâmetros considerados, isto é, os percentuais de solo que passam nas peneiras.

3.4 CONSTITUIÇÃO FÍSICA E QUÍMICA

Para a realização das análises físico-químicas foram utilizadas as metodologias citadas na Tabela 4:

Tabela 4. Instrumentos de análises físico-químicas

| ANÁLISE | METODOLOGIA |
|-------------------------|-----------------------------|
| Umidade | NBR 8112 |
| Cinzas | NBR 8112 |
| Material Volátil | NBR 8112 |
| Lignina | Van Soest & Wine (1968) |
| Celulose | Silva (1981) |
| Hemicelulose | Van Soest (1994) |
| Fibra Detergente Acido | FBT Acid Detergent Fiber |
| Fibra Detergente Neutro | FBT Neutral Detergent Fiber |

FONTE: Adaptado pela autora

3.5 ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar baseia-se na combustão de uma amostra do material analisado determinando seus principais elementos e identificando os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio dos materiais investigados. Foram determinadas as porcentagens totais de CNH, em duplicatas, nas amostras de biomassa. As análises de constituição elementar foram realizadas no Laboratório da Central Analítica da Universidade de São Paulo (USP). O equipamento utilizado foi o analisador elementar Perkin-Elmer CNH 2400 de acordo com o procedimento da Norma ASTM D3172-89 (1997).

3.5.1 Determinação do oxigênio

Após a análise elementar, que determinou as quantidades de carbono, hidrogênio e nitrogênio (em porcentagem em massa) o cálculo do teor de oxigênio foi obtido pela, considerando que o restante da amostra era constituída apenas por oxigênio, utilizando a seguinte equação:

Cálculo:

$$\% \text{ oxigênio} = 100 - (\% C + \% H + \% N) \quad (29)$$

3.6 ANÁLISE PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS)

As amostras de biomassa obtidas foram fundamentais para verificar e avaliar o poder calorífico superior adequando-as à categoria de combustíveis. O poder calorífico superior (PCS) foi determinado por meio de experimentação no laboratório do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura (PGEAGRI) da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Campus de Cascavel. As análises foram realizadas com a utilização de uma bomba calorimétrica marca e2k da empresa Cal2k, que

possui uma resolução de $0,001 \text{ MJ.kg}^{-1}$, trabalhando com uma pressão de 30 atm de O_2 .

3.7 TERMOGRAVIMETRIA NÃO ISOTÉRMICA

Para realizar experiências de análise termogravimétrica com amostras de biomassa foi utilizado o equipamento STA 6000 Perkin Elmer sob fluxo contínuo de nitrogênio gasoso (N_2) de alta pureza 99,999 %, à taxa de 20 ml.min^{-1} . Os experimentos dinâmicos foram executados tomando como ponto de partida a temperatura ambiente, aproximadamente 24°C até 900°C e na sequência foram empregadas as taxas de aquecimento: 5, 10, 15 e $20 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, posteriormente foram considerados os valores de perda de massa entre 10 e 90 % para o cálculo dos parâmetros cinéticos.

3.8 ESTUDO CINÉTICO

As curvas termogravimétricas não-isotérmicas que resultam deste experimento foram obtidos com o tratamento dos dados cinéticos, assim foram obtidos resultados que determinam os parâmetros cinéticos: energia de ativação (E) e fator pré-exponencial (A). Foi considerado que a ordem de reação foi de primeira ordem. Desta forma, foram utilizadas taxas de aquecimento em graus centígrados com variações de 5, 10, 15 e $20 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ e intervalo de fração decomposta (α) de 0,10 a 0,90. A realização desta análise tornou-se possível com o uso do programa computacional Fortran.

3.8.1 Escolha do mecanismo de decomposição

O mecanismo de reação que contribui para realizar a decomposição térmica, é obtido a partir das curvas termogravimétricas utilizando-se as massas citadas na Tabela 5 nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e $20 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, e na fração decomposta (α) de 0,10 a 0,90.

Tabela 5. Massas utilizadas nas curvas termogravimétricas das biomassas

| | MASSA (mg) | | | |
|-----------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| | 5 °C/min | 10 °C/min | 15 °C/min | 20 °C/min |
| <i>Pistia stratiotes</i> | 6,54 | 6,63 | 6,95 | 7,21 |
| <i>Eichhornia crassipes</i> | 7,26 | 6,47 | 7,38 | 7,19 |

FONTE: Dados da pesquisa

O mecanismo de decomposição térmica descreve as reações que são determinadas pela função $g(\alpha)$ utilizando-se o método integral da equação 12.

A função integral da temperatura foi resolvida numericamente utilizando o método da quadratura gaussiana, usando a função $g(\alpha)$ dependente do modelo cinético descrito (KRONROD,1965). Desta forma, os modelos de reação química e de nucleação e crescimento consideraram $n = 1$ e ordem generalizada, entretanto, cada função $g(\alpha)$, gera um gráfico com auxílio de um programa computacional, assim foi escolhida a função que forneceu um coeficiente de correlação linear à unidade e com menor desvio padrão.

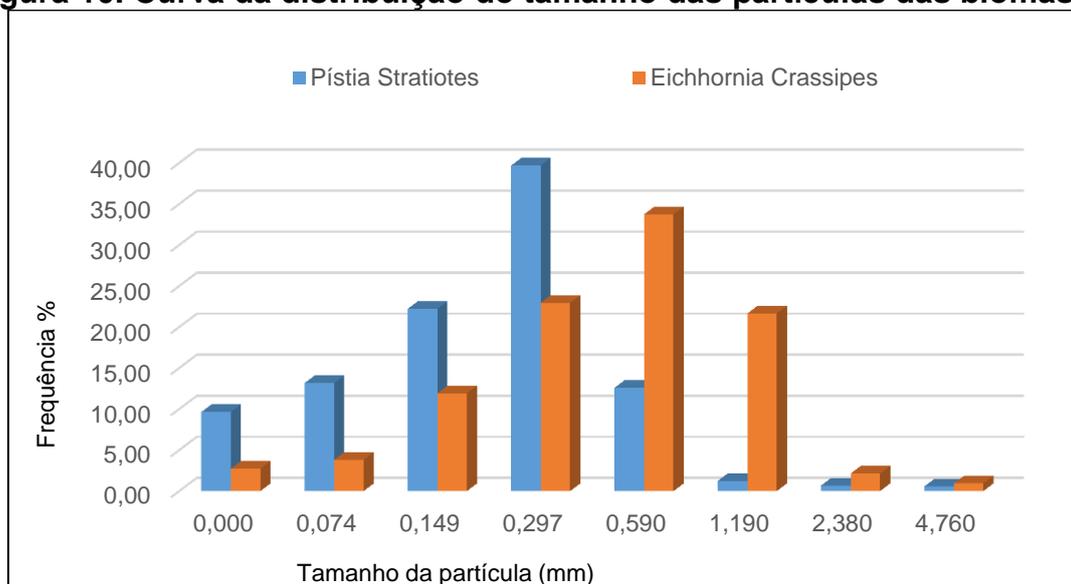
3.8.2 Determinação dos parâmetros cinéticos

Para determinar os parâmetros cinéticos das curvas termogravimétricas dinâmicas estudadas nos compostos foi utilizada a função integral da equação de Arrhenius, os cálculos foram aplicados com auxílio de um programa de regressão linear, utilizando as constantes de velocidade decorrentes do mecanismo de reação mais adequado ao modelo de decomposição térmica de cada biomassa.

4 ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de granulometria da biomassa de *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes*, é demonstrada pela distribuição de partículas classificadas por porcentagem de frequência e pelo tamanho das partículas em mm, apresentando os resultados na Figura 10. Assim demonstra-se que a análise granulométrica fornece frações que são apresentadas na massa da biomassa depois de processada e particulada classificando o diâmetro das partículas. A importância dessa informação é que ela dimensiona o alimentador e a velocidade superficial do gás da biomassa.

Figura 10. Curva da distribuição do tamanho das partículas das biomassas



Nota: Dados experimentais

As amostras de *Pistia stratiotes* possui partículas que apresentam uma predominância de diâmetro entre 0,149 mm e 0,297 mm, em média 30,96%, em relação comparativa *Eichhornia crassipes*, apresenta 28,35% das partículas com diâmetro entre 0,297 – 0,590 mm, apresentando-se, portanto, mais denso.

Seye *et al.* (2008) afirma que existe uma dependência da energia de ativação em relação à granulometria da biomassa, pois ao observar essa relação encontrou valores que permitem estabelecer parâmetros cinéticos que contribuem para uma conversão térmica. Sendo assim, ocorre uma tendência em ampliar a

energia de ativação com o aumento do diâmetro médio das partículas de biomassa da amostra classificadas por tamanho.

As dimensões das partículas exercem influência que incidem sobre as frações dos produtos. Nota-se que o aumento do tamanho das partículas gera a ampliação do gradiente de temperatura no interior da partícula (GONZALEZ, 2000 & ENCINAR *et al.*, 1996).

4.1 DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DE BIOMASSA

O diâmetro equivalente médio para as partículas de biomassa é conhecido como diâmetro de Sauter, obtido com base na análise granulométrica, de acordo com Perry *et al* (1997). Na Tabela 6 apresenta-se o estudo para as biomassas de *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes*.

Tabela 6. Diâmetro médio de Sauter para as biomassas utilizadas

| Biomassa | Diâmetro (mm) |
|-----------------------------|---------------|
| <i>Pistia stratiotes</i> | 0,17 |
| <i>Eichhornia crassipes</i> | 0,38 |

FONTE: Adaptado pela autora

Foram escolhidos os menores tamanhos de partículas para que sejam evitadas as resistências e transferências de massa e calor. Desta forma, de acordo com Miller e Bellan (1997) pode-se considerar a difusão desprezível e manter o controle cinético, assim determina-se que o tamanho das partículas deve situar-se entre 0,1 e 1,0 mm.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIOMASSA

4.2.1 Constituição bromatológica das biomassas

Na Tabela 7 representa a composição químico-bromatológica das macrófitas estudadas, uma vez que estas variáveis assumem um papel de grande

importância na análise qualitativa e quantidade do processo de pirólise.

A análise química bromatológica consiste em caracterizar a biomassa em seus principais componentes em base seca e percentual de peso.

Tabela 7. Resultado da constituição bromatológica das biomassas

| Biomassa | <i>Pistia stratiotes</i> | <i>Eichhornia crassipes</i> |
|------------------|--------------------------|-----------------------------|
| Celulose (%) | 16,43 | 23,57 |
| Hemicelulose (%) | 16,52 | 24,79 |
| Lignina (%) | 15,70 | 12,12 |
| FDA (%) | 32,13 | 35,69 |
| FDN (%) | 48,65 | 60,48 |

FONTE: Adaptado pela autora

Fatores ambientais como temperatura, luminosidade, fotoperíodo, umidade estão diretamente relacionados à composição química e ou bromatologia das plantas aquáticas. Geralmente no período de maior precipitação pluviométrica, a elevação da temperatura e da intensidade luminosa, associada à disponibilidade de umidade, promovem rápido aumento da atividade metabólica, o que diminui o “pool” de fotoassimilados e os metabólitos do conteúdo celular. Assim, os produtos da fotossíntese são convertidos em tecidos estruturais, como celulose e hemicelulose e principalmente lignina (VAN SOEST, 1975).

Mishima, *et al* (2008) encontrou para *Eichhornia crassipes* as seguintes porcentagens: 19,70% de celulose e 27,10% de hemicelulose e para *Pistia stratiotes*: 16,50% de celulose e 17,30% de hemicelulose, o valor encontrado foi de 26,10 % para celulose e 6,30% para lignina. Tavares & Santos (2013) encontrou 26,87% Lignina e 3,50% de celulose.

4.2.2 Análise elementar das amostras de biomassas

Os resultados da análise elementar do conteúdo de C, H e N para as amostras em estudo mostram que, a *Eichhornia crassipes* apresentou maior porcentagem de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio.

Na Tabela 8 é apresentado os resultados da análise elementar das biomassas estudadas em porcentagem em base seca.

Tabela 8. Resultado da análise elementar para as biomassas

| Biomassa | <i>Pistia stratiotes</i> | <i>Eichhornia crassipes</i> |
|------------|--------------------------|-----------------------------|
| Carbono | 32,82% | 36,6% |
| Hidrogênio | 5,00% | 5,37% |
| Nitrogênio | 2,57% | 2,66% |
| Oxigênio | 59,61% | 55,37% |

FONTE: Adaptado pela autora

Para Tavares e Santos (2013), considerando – se as substâncias que constituem a parede celular das plantas, é importante ressaltar que a lignina é rica em carbono e hidrogênio, que são os elementos que produzem calor, e portanto, têm mais poder calorífico que a celulose. O mesmo apresentou resultados para macrófita *Eichhornia crassipes*: 31,08% C, 4,69% H, 1,28% N.

Diversos estudos têm demonstrado que a composição química das diferentes partes das macrófitas aquáticas reflete a função da estrutura vegetal (ESTEVES & NOGUEIRA, 1991).

4.2.3 Composição Química imediata

Tavares e Santos (2013) afirma que a composição química imediata refere-se ao percentual de umidade, voláteis e cinzas baseado na massa do combustível. Logo, a biomassa com maior teor de voláteis e menor teor de cinzas apresenta maior teor de poder calorífico.

Este fato foi evidenciado na Tabela 9 para a biomassa *Eichhornia crassipes*. Comparando-se os resultados entre *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes* nota-se que há diferenças de elementos voláteis na composição de ambas, o que indica uma composição físico-química diferenciada entre as duas biomassas em análise.

Tabela 9. Análise imediata das biomassas em base seca

| Biomassa | <i>Pistia stratiotes</i> | <i>Eichhornia crassipes</i> |
|----------------------|--------------------------|-----------------------------|
| Umidade (%) | 22,69 | 20,86 |
| Voláteis à 900°C (%) | 78,91 | 85,08 |
| Cinzas à 700°C (%) | 22,22 | 15,28 |

FONTE: Adaptado pela autora

Tan *et al.* (2008) quantificaram um teor de cinzas para a macrófita *Eichhornia crassipes* de 21,16% (raízes) e 12,72% (parte aérea), no entanto Schneider e Rubio (1999) determinaram para a planta inteira o teor de 20,3%. O teor de cinzas pode variar em razão de características do meio onde estas são coletadas e da preparação do material.

4.2.4 Poder calorífico superior das amostras de biomassa

O Poder Calorífico Superior é a quantidade de energia liberada durante a transferência de calor, assim, pode-se estabelecer uma razão entre a maior energia liberada, ou seja, maior PCS, melhor a eficiência do processo.

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos para o poder calorífico superior em MJ/kg para as biomassas *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes*.

Tabela 10. Resultado do poder calorífico superior (PCS) para as biomassas

| Biomassa | <i>Pistia stratiotes</i> | <i>Eichhornia crassipes</i> |
|--------------|--------------------------|-----------------------------|
| PCS (MJ/kg) | 10,83 | 12,96 |

FONTE: Adaptado pela autora

Um estudo realizado Oliveira, (2010) verificou que o *Eichhornia crassipes* apresentou 14,72 MJ/kg, destacando que a macrófita possui o menor teor de carbono 36,0 %, hidrogênio 5,03 % e maior teor de nitrogênio 2,39 % e um elevado teor de cinzas 13,7 % afirmando que elevado teor de cinzas em um material representa quantidade de material inerte na geração de energia.

Para Tavares e Santos (2013), o PCS é altamente influenciado pelos teores de umidade (uma vez que a quantidade de água livre na biomassa determina a quantidade de energia efetivamente disponível) e cinzas (que são compostas por todo o material que não queima, tornando-se resíduo no processo de combustão). O valor apresentado foi de valores de 4.315 kcal/kg para macrófita *Eichhornia crassipes*.

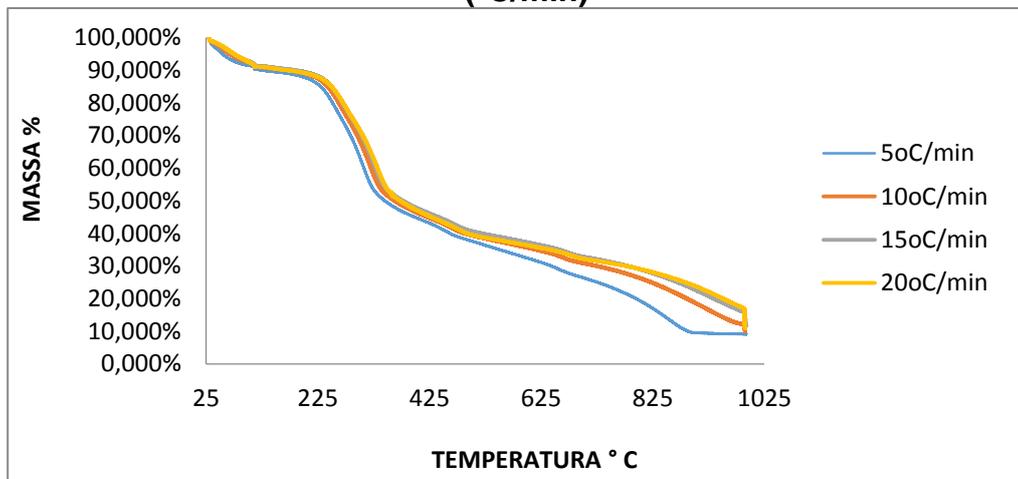
4.3 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

As macrófitas foram estudadas por termogravimetria com o intuito de analisar as características de degradação dos diferentes materiais. A amplitude da perda de massa para estas duas etapas do processo de conversão difere de uma espécie de biomassa para outra.

As Figuras 11 - 12 apresentam os resultados termogravimétricos para o as biomassas *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes* respectivamente. Os gráficos foram plotados em percentual de massa pela temperatura em °C, em atmosfera de nitrogênio de alta pureza e para as taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C / min. A partir da temperatura ambiente até aproximadamente 950°C aproximadamente.

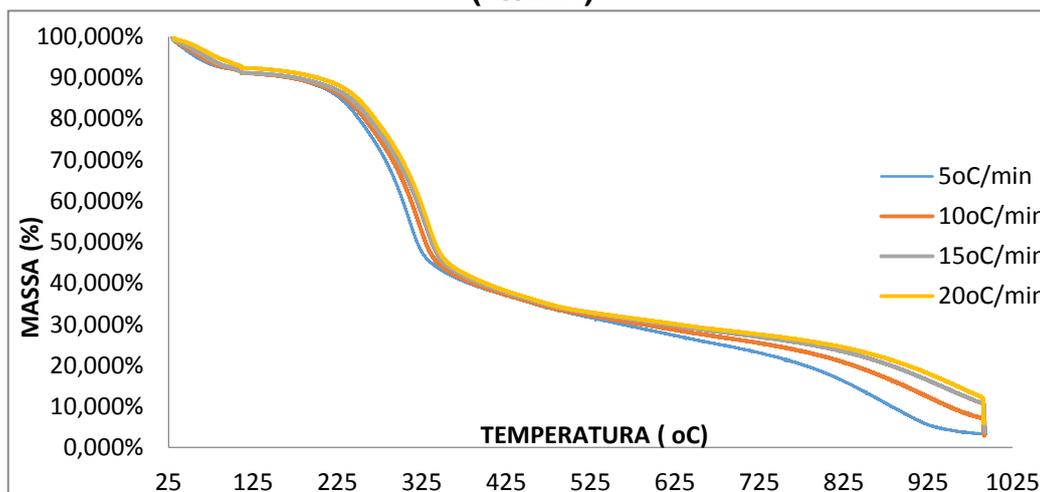
Em geral três zonas de perda de massa podem ser observadas. A perda de massa inicia na região de 50 - 100 °C se deve principalmente à evaporação da umidade, água adsorvida na amostra. A região de temperatura variando de 220 - 300 °C é atribuída principalmente a despolimerização térmica da hemicelulose e clivagem de ligações glicosídicas da celulose (GHETTI *et al*, 1996; MANFREDI *et al.*, 2006). A decomposição da lignina aparece como um pico largo na região de 200-500 °C e a degradação da celulose ocorrem entre 275 e 400 °C (ALVAREZ & VÁZQUEZ, 2004).

Figura 11. TG da *Pistia Stratiotes* em Diferentes Taxas de Aquecimento (°C/min)



FONTE: Dados da pesquisa

Figura 12. TG da *Eichhornia crassipes* em Diferentes Taxas de Aquecimento (°C/min)



FONTE: Dados da pesquisa

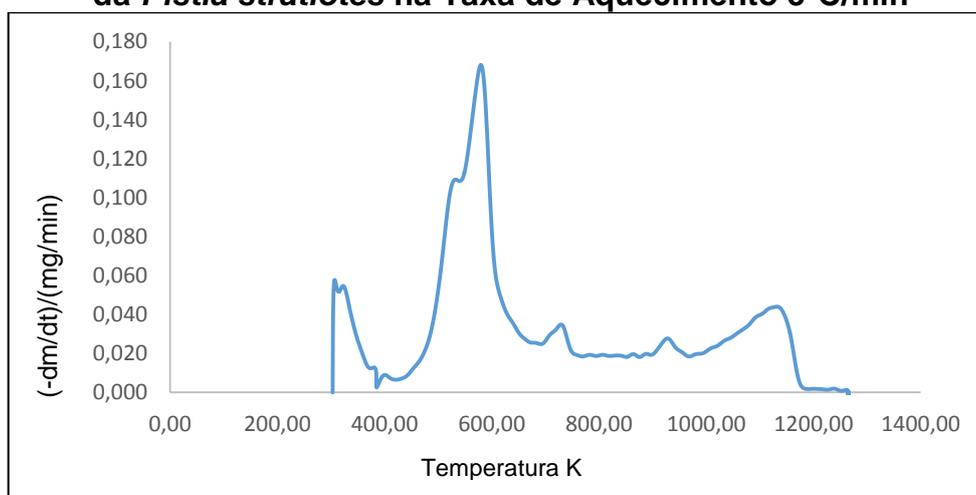
Com o aumento da taxa de aquecimento, ocorre uma decomposição térmica dessas biomassas contribuindo para que aconteçam temperaturas mais elevadas, pois no processo de pirólise das biomassas macrófitas *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes* esta característica se encontra relacionada à composição química das biomassas.

4.3.1 Análise da Derivada da Termogravimetria

As figuras 13 a 16 apresentam a sequência da decomposição pirolítica da *Pistia stratiotes* em taxas de aquecimento de 5, 10, 15, 20°C/min por meio do cálculo numérico da taxa de variação da massa em função do tempo em função da temperatura.

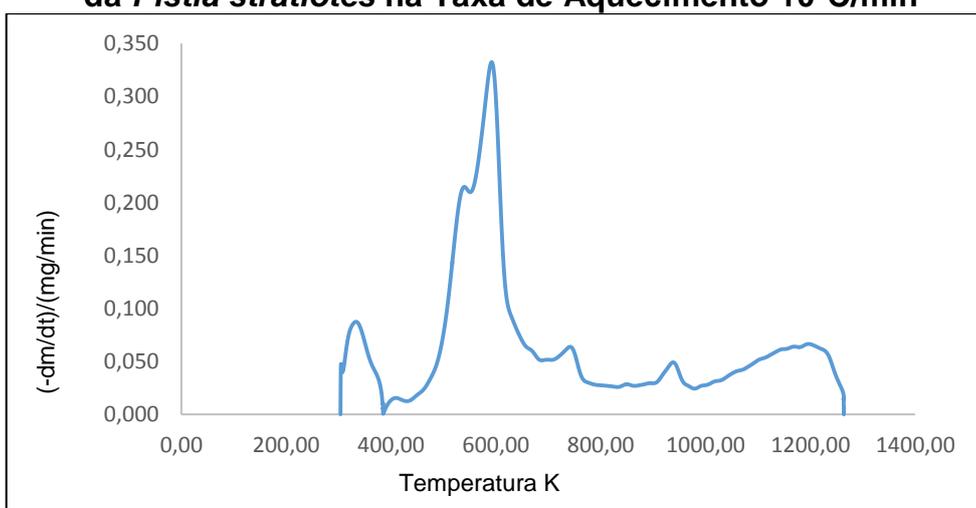
As temperaturas variam de 310°C a 334°C e as perdas de massas maiores ocorrem quando a temperatura é mais elevada.

Figura 13. Curva Termogravimétrica Derivada da Decomposição Pirolítica da *Pistia stratiotes* na Taxa de Aquecimento 5°C/min



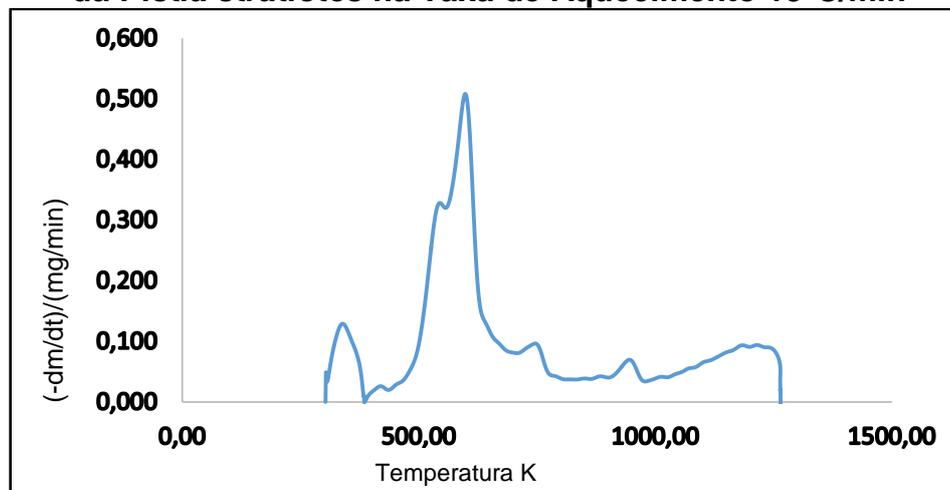
FONTE: Dados da pesquisa

Figura 14. Curva Termogravimétrica Derivada da Decomposição Pirolítica da *Pistia stratiotes* na Taxa de Aquecimento 10°C/min



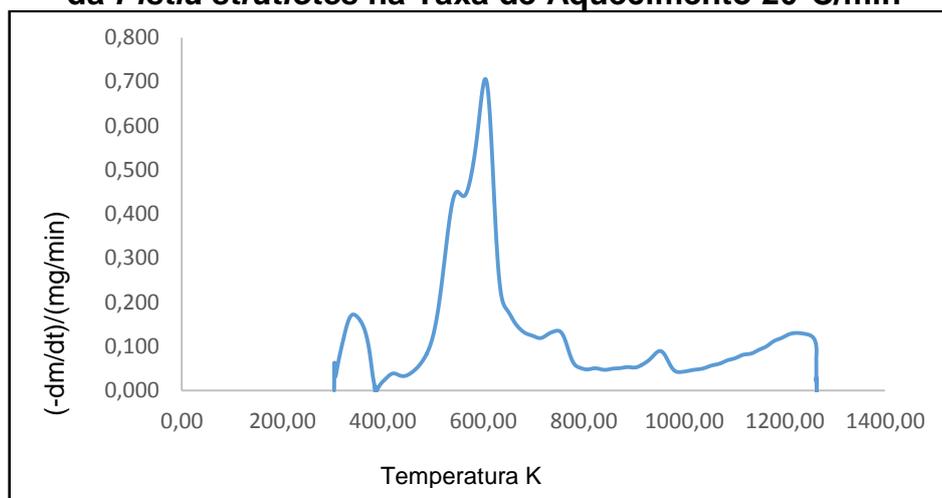
FONTE: Dados da pesquisa

Figura 15. Curva Termogravimétrica Derivada da Decomposição Piro-lítica da *Pistia stratiotes* na Taxa de Aquecimento 15°C/min



FONTE: Dados da pesquisa

Figura 16. Curva Termogravimétrica Derivada da Decomposição Piro-lítica da *Pistia stratiotes* na Taxa de Aquecimento 20°C/min



FONTE: Dados da pesquisa

Para a *Pístia stratiotes*, a pirólise concentrou-se na faixa de temperatura de 195 – 492°C aproximadamente e a taxa de perda máxima de massa de 69,70% foi atingida na temperatura de 334 °C referente a celulose, demonstrado na tabela 11. A biomassa foi pirolisada e o resíduo foi em média de 11,53 % em relação à massa inicial da amostra.

Tabela 11. Relação entre Taxa de Aquecimento e Perda de Massa da *Pistia stratiotes*

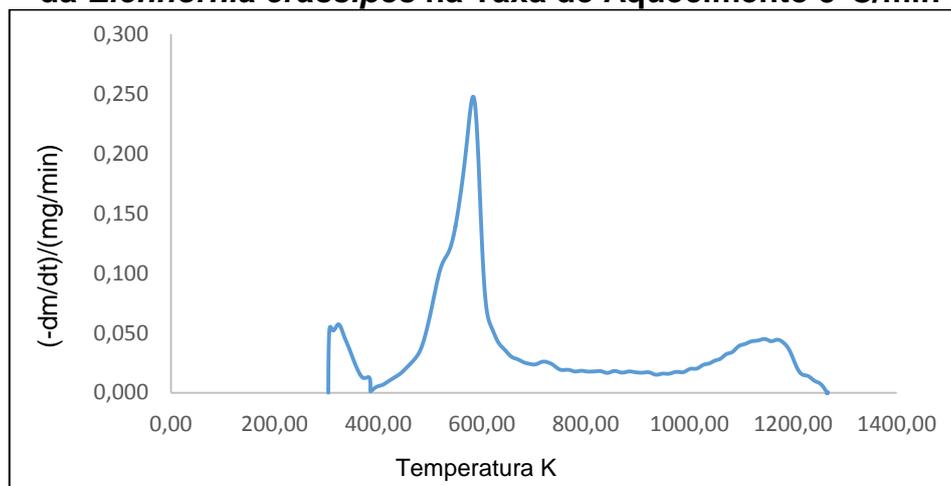
| Taxa de aquecimento (°C/min) | 5 | 10 | 15 | 20 |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Temperatura Máxima (°C) | 310°C | 321°C | 328°C | 334°C |
| Perda de Massa (%) | 16,70% | 33,10% | 50,60% | 69,70% |

FONTE: Dados da pesquisa

A análise pirolítica da *Eichhornia crassipes* apresenta variações em relação à pirólise da *Pistia stratiotes* configurando uma relação da densidade e quantidade de líquidos que cada macrófita apresenta.

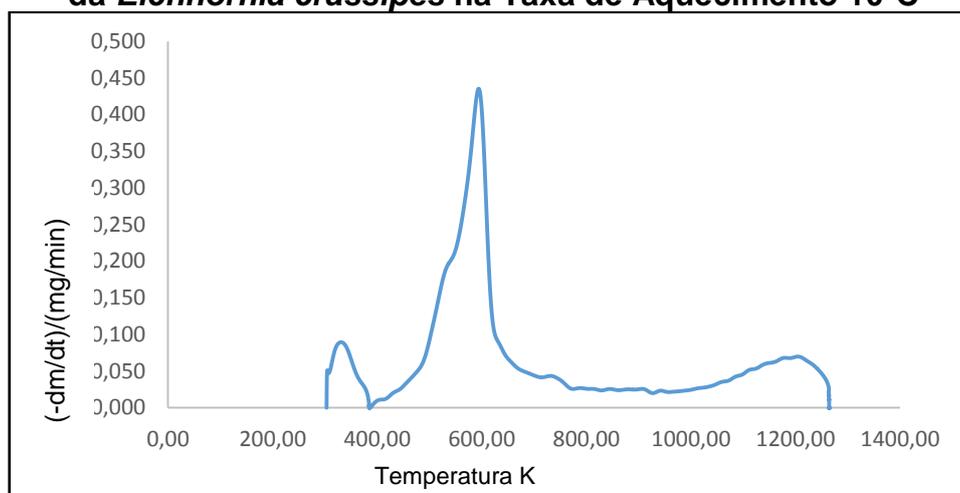
As figuras 17 a 20 apresentam a sequência da decomposição pirolítica da *Eichhornia crassipes* em taxas de aquecimento de 5, 10, 15, 20°C/min por meio do uso da fórmula $(-dm/dt) \times T K$, do método Kissinger.

Figura 17: Curva Termogravimétrica Derivada da Decomposição Pirolítica da *Eichhornia crassipes* na Taxa de Aquecimento 5°C/min



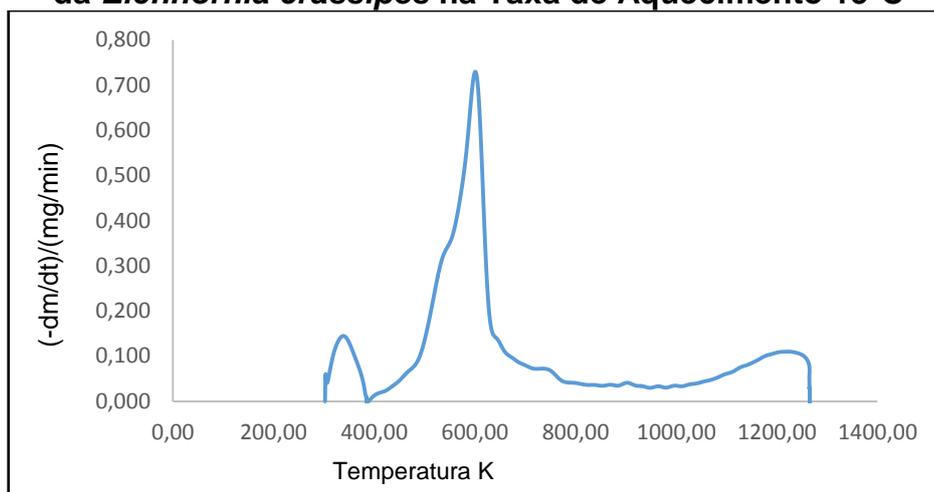
FONTE: Dados da pesquisa

Figura 18. Curva Termogravimétrica Derivada da Decomposição Piroclítica da *Eichhornia crassipes* na Taxa de Aquecimento 10°C



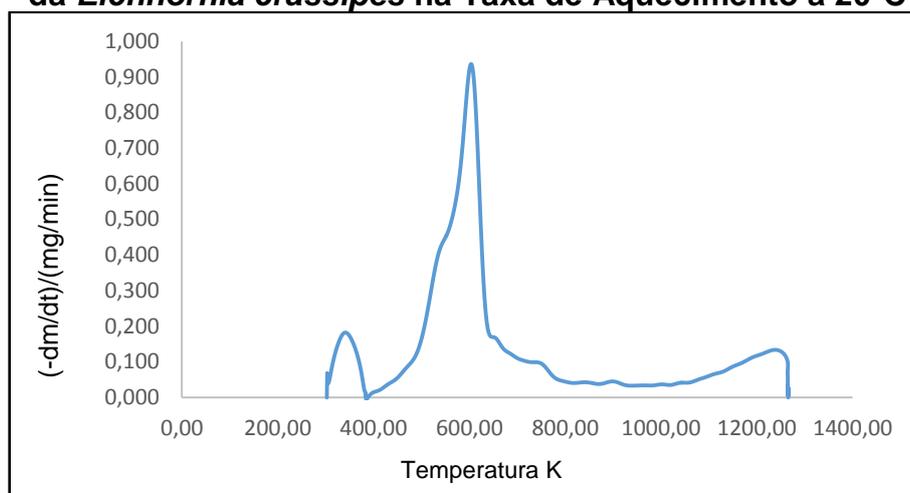
FONTE: Dados da pesquisa

Figura 19. Curva Termogravimétrica Derivada da Decomposição Piroclítica da *Eichhornia crassipes* na Taxa de Aquecimento 15°C



FONTE: Dados da pesquisa

Figura 20. Curva Termogravimétrica Derivada da Decomposição Piro-lítica da *Eichhornia crassipes* na Taxa de Aquecimento a 20°C



FONTE: Dados da pesquisa

Para a *Eichhornia crassipes* a pirólise foi concentrada na faixa de temperatura de 221 - 477 °C aproximadamente e a taxa de perda máxima de massa foi de 89,20 % atingida na temperatura de 335 °C (referente a celulose), conforme demonstrado na tabela 12. A partir da temperatura de 502 °C, quase toda a biomassa foi pirolisada e o resíduo foi em média de 3,81 % em relação à massa inicial da amostra.

Tabela 12. Relação entre Taxa de Aquecimento e Perda de Massa da *Eichhornia crassipes*

| Taxa de aquecimento (°C/min) | 5 | 10 | 15 | 20 |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Temperatura Máxima (°C) | 313 °C | 324 °C | 330 °C | 335 °C |
| Perda de Massa (%) | 24,50% | 43,10% | 69,80% | 89,20% |

FONTE: Dados da pesquisa

Um estudo realizado por Oliveira (2010) sobre o comportamento termogravimétrico para o *Eichhornia crassipes*, apresentou uma perda de massa à temperatura de 266,43 °C e um pico de decomposição um 324,48 °C (perda de massa 43,06%) referente a celulose.

Estudos comprovam que com o aumento na taxa de aquecimento provoca um aumento na temperatura da perda máxima de massa paras as biomassas apresentadas.

4.3.2 Cálculo dos parâmetros cinéticos pelo método de isoconversão Flynn-Wall-Ozawa (FWO).

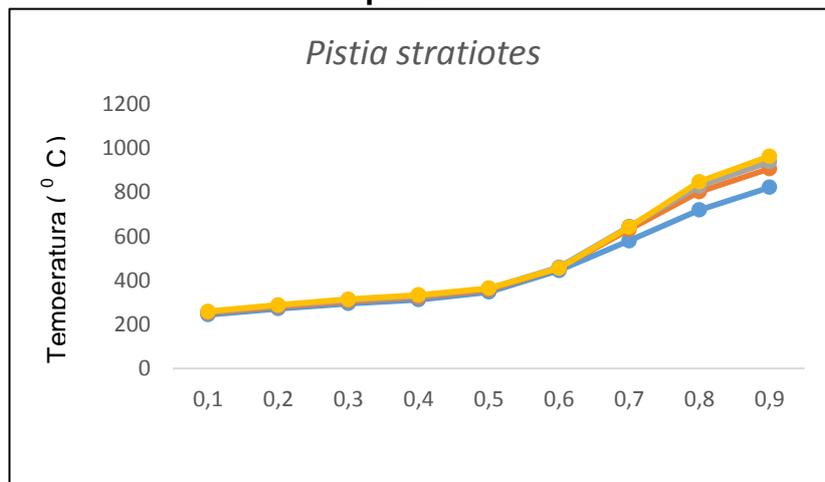
O cálculo dos parâmetros cinéticos apresenta resultados quando são realizados pelo método de isoconversão *Flynn-Wall-Ozawa* (FWO) onde são apresentados em seqüência para as biomassas *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes*.

O método FWO se baseia no modelo de isoconversão que pode ser descrito da seguinte forma: quando acontece uma dada conversão o mecanismo de reação é o mesmo, independente da temperatura em que ocorra. Assim, determina-se a temperatura quando se verifica uma dada conversão em condições experimentais de diferentes taxas de aquecimento. Para se calcular a energia de ativação realiza-se uma determinada conversão que pode ser realizada tomando como ponto de partida o coeficiente angular das retas obtidas em gráficos de $\log \phi$ em função $(1/T)1000 / k$ (ZANATTA, 2012).

4.3.2.1 Parâmetros cinéticos da *Pistia stratiotes*

A realização da pirólise da *Pistia stratiotes*, que pode ser observada na Figura 21, demonstra que a conversão $\alpha = 0,1$ se inicia a 244 °C, e a conversão máxima $\alpha = 0,9$ ocorrem a 823 °C, para a taxa de reação de 5 °C / min. Para a maior taxa de aquecimento, que é de 20 °C / min, a conversão $\alpha = 0,1$ se inicia a 259 °C, e a conversão máxima $\alpha = 0,9$ ocorrem a 963 °C.

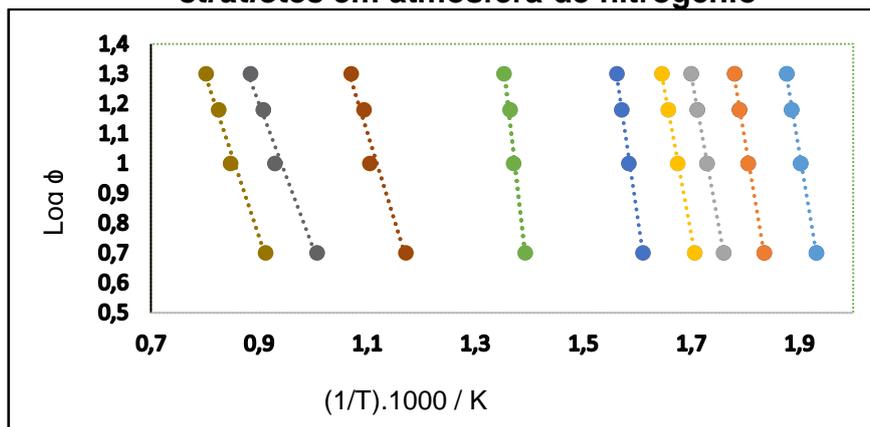
Figura 21. Efeito das taxas de aquecimento/ temperatura na conversão da pirólise



FONTE: Dados da pesquisa

A regressão linear para a *Pistia stratiotes* é apresentada na Figura 22, e resultou em um coeficiente de correlação superior a 0,9000, para todas as conversões, com exceção da conversão 06 e 07, utilizadas mostrando a dispersão dos pontos experimentais, assim este método pode ser empregado para o cálculo das energias de ativação da *Pistia stratiotes*. A literatura científica não apresenta parâmetros de comparação para verificação dos resultados.

Figura 22. Método isoconvercional FWO na decomposição da *Pístia stratiotes* em atmosfera de nitrogênio



FONTE: Dados da pesquisa

A Tabela 13 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos pelo método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) para a decomposição da *Pístia stratiotes*.

Tabela 13. Resultado do método isoconvercional (FWO) para *Pístia stratiotes*

| Parâmetros | Conversão α | | | | | | | | |
|-------------|--------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
| R^2 | 0,9978 | 0,997 | 0,9992 | 0,9996 | 0,9847 | 0,9851 | 0,8751 | 0,9659 | 0,9812 |
| log A (1/s) | 1,33 | 1,31 | 1,26 | 1,24 | 1,34 | 1,36 | 0,91 | 0,76 | 0,73 |
| Ea (kJ/mol) | 196 | 196 | 180 | 178 | 239 | 131 | 114 | 91 | 103 |

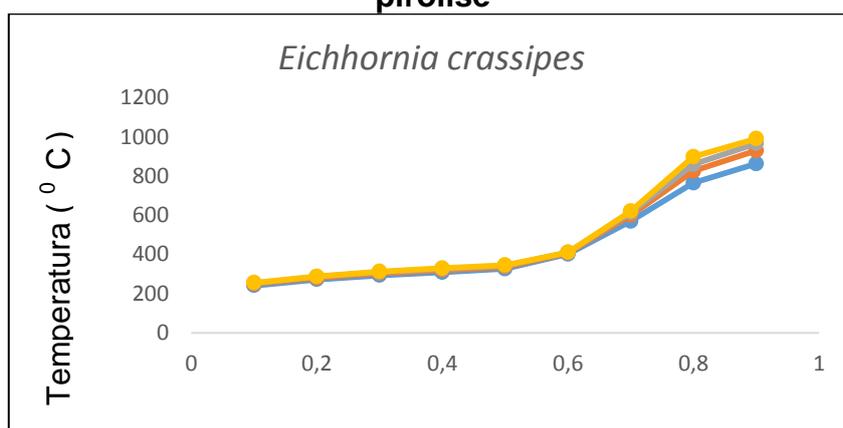
FONTE: Dados da pesquisa

Não foram encontradas referências nas literaturas que possam servir de parâmetros de comparação sobre esse tema.

4.3.2.2 Parâmetros cinéticos da *Eichhornia crassipes*

Para a pirólise da *Eichhornia crassipes*, observa-se na Figura 23, que a conversão $\alpha = 0,1$ se inicia a 241 °C, e a conversão máxima $\alpha = 0,9$ ocorrem a 863 °C, para a taxa de reação de 5 °C / min. Para a maior taxa de aquecimento, que é de 20 °C / min, a reação de conversão $\alpha = 0,1$ se inicia a 255 °C, e a conversão máxima $\alpha = 0,9$ ocorrem a 991 °C.

Figura 23. Efeito das taxas de aquecimento/temperatura na conversão da pirólise

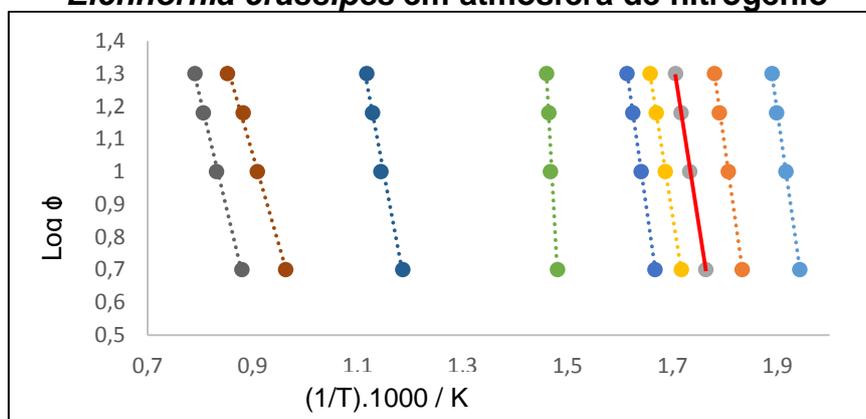


FONTE: Dados da pesquisa

A regressão linear para a *Eichhornia crassipes* apresentada na Figura 24, resultou em um coeficiente de correlação superior a 0,9000, para todas as conversões. A Tabela 14 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos pelo

método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) para a decomposição da *Eichhornia crassipes*.

Figura 24. Método isoconvercional FWO para a decomposição da *Eichhornia crassipes* em atmosfera de nitrogênio



FONTE: Dados da pesquisa

Tabela 14. Resultado do método isoconvercional (FWO) para *Eichhornia crassipes*

| Parâmetros | Conversão α | | | | | | | | | |
|-------------|--------------------|--------|--------|--------|------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.7 | 0.8 | 0.9 |
| R^2 | 0,9984 | 0,9992 | 0,9999 | 0,9998 | 1 | 0,9776 | 0,9861 | 0,9951 | 0,9976 | 0,9976 |
| log A (1/s) | 1,35 | 1,33 | 1,28 | 1,26 | 1,29 | 1,64 | 1,04 | 0,78 | 0,82 | 0,82 |
| Ea (kJ/mol) | 204 | 204 | 188 | 184 | 204 | 531 | 156 | 100 | 121 | 121 |

FONTE: Dados da pesquisa

4.3.3 Método Kissinger

Desde os anos da década de 1950, Kissinger já utilizava a técnica de integrar uma sucessão por partes gerando uma equação pautada na temperatura máxima da taxa de perda de massa, o que transformou em um método usado ainda atualmente. Assim, calcula-se a energia de ativação no ponto máximo da taxa de reação, em diferentes temperaturas. O método possui vantagens de não apresentar limites no número de etapas, pois vale-se de equações e gráficos para definir o índice de ativação da energia (ZANATTA, 2012).

4.3.3.1 Parâmetros cinéticos da *Pístia stratiotes*

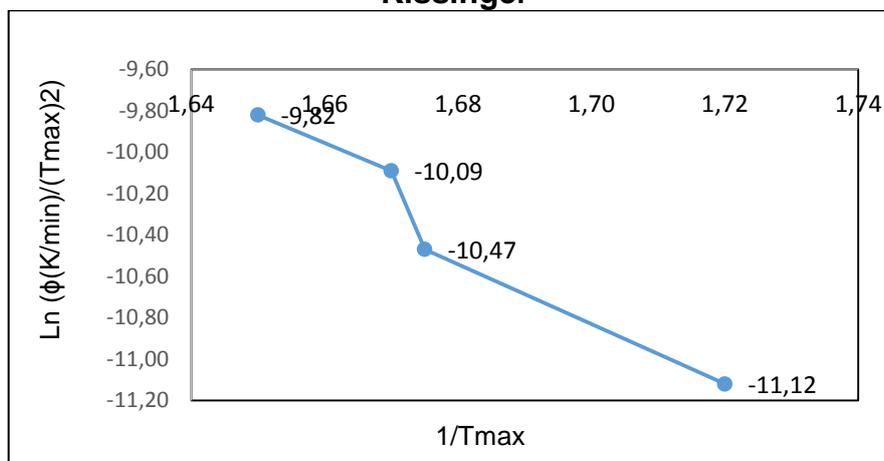
A tabela 15 apresenta os valores que foram extraídos das curvas de TG da *Pístia stratiotes*, que apresentam diferentes taxas de aquecimento que contribuem para a construção do gráfico da Figura 25. Esta linearização permite a obtenção dos parâmetros de Arrhenius da decomposição térmica da celulose.

Tabela 15. Temperatura máxima da *Pístia stratiotes*

| Taxa de aquecimento (°C/min) | 5 | 10 | 15 | 20 |
|------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Conversão (α) | 0,17 | 0,33 | 0,51 | 0,70 |
| Temperatura Máxima (°C) | 309 | 322 | 327 | 334 |

FONTE: Dados da pesquisa

Figura 25. Linearização dos dados da *Pístia stratiotes* pelo método Kissinger



FONTE: Dados da pesquisa

Os parâmetros cinéticos calculados por Kissinger apresentam resultados para *Pístia stratiotes* da mesma ordem de grandeza de valores obtidos pelo método de Flynn Wall Ozawa, porém é obtido de maneira mais simples e objetiva, como demonstrado na tabela 16.

Tabela 16: Parâmetros cinéticos da decomposição de *Pístia Stratiotes*

| | Ea (KJ/mol) | Log A (1/s) | R2 |
|--------------------------|-------------|-------------|---------------|
| <i>Pistia stratiotes</i> | 156 | 1,32 | 0,9549 |

FONTE: Dados da pesquisa

4.3.3.2 Parâmetros cinéticos para *Eichhornia crassipes*

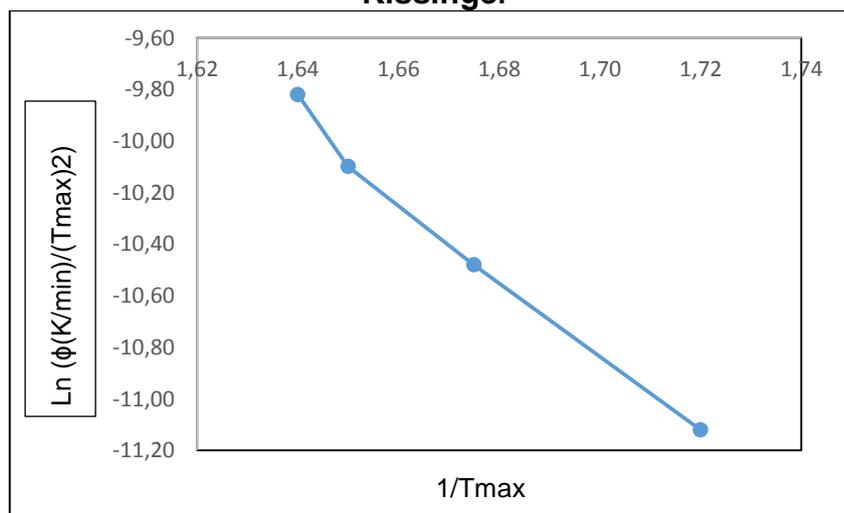
Os valores apresentados na tabela 17 foram extraídos das curvas de TG da *Eichhornia crassipes*, que apresentam diferentes taxas de aquecimento que contribuem para a construção do gráfico da Figura 26. Esta linearização permite a obtenção dos parâmetros de Arrhenius da decomposição térmica apresentados na tabela 18.

Tabela 17. Temperatura Máxima da *Eichhornia crassipes*

| Taxa de aquecimento (°C/min) | 5 | 10 | 15 | 20 |
|------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Conversão (α) | 0,25 | 0,43 | 0,70 | 0,93 |
| Temperatura Máxima (°C) | 309 | 323 | 332 | 335 |

FONTE: Dados da pesquisa

Figura 26. Linearização dos dados da *Eichhornia crassipes* pelo método Kissinger



FONTE: Dados da pesquisa

Kissinger determina os parâmetros cinéticos por meio de cálculos de

gráficos e equações e seus resultados para *Eichhornia crassipes* são mantidos nos mesmos valores obtidos por Flynn Wall Ozawa, isso acontece por que seus métodos são mais simples e rápidos, mas igualmente seguros.

Tabela 18. Parâmetros cinéticos da decomposição da *Eichhornia crassipes*

| | Ea (KJ/mol) | Log A (1/s) | R ² |
|-----------------------------|-------------|-------------|----------------|
| <i>Eichhornia crassipes</i> | 130 | 1,20 | 0,9896 |

FONTE: Dados da pesquisa

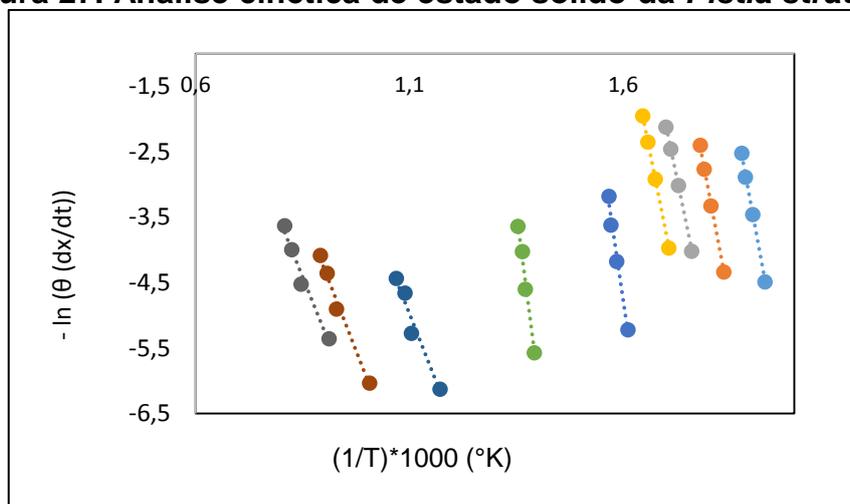
4.3.4 Método Friedman

O método Friedman consiste na análise cinética de reação no estado sólido que pode ser descrita também por meio de equação, conforme apresentada nos fundamentos deste estudo.

De acordo com Magdziarz *et al.*(2013) estas equações se utilizam do cálculo de α para o grau de conversão, T para temperatura, A para o fator pré-exponencial, E para a energia de ativação, f (α) para o modelo cinético diferencial, R para a constante dos gases e β para a razão de aquecimento.

Esta linearização permite a obtenção dos parâmetros de Arrhenius da decomposição térmica apresentados na Figura 27 e Tabela 19.

Figura 27. Análise cinética de estado sólido da *Pistia stratiotes*



FONTE: Dados da pesquisa

Tabela 19. Análise cinética de Friedman para *Pistia stratiotes*

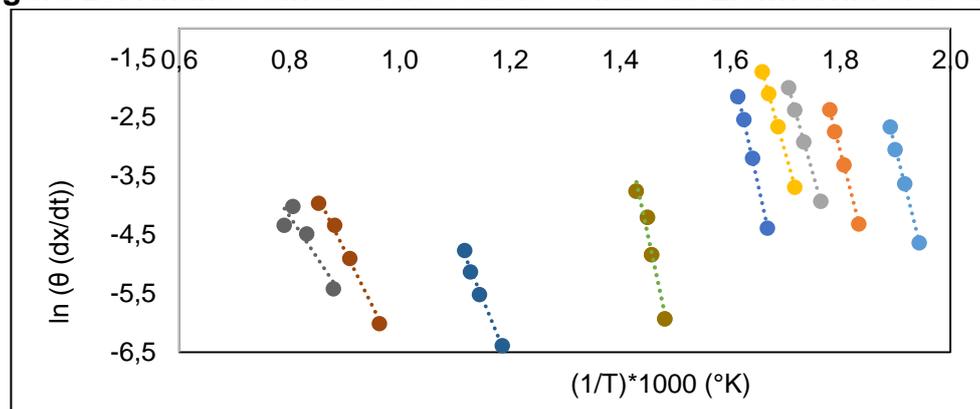
| | Conversão α | | | | | | | | |
|----------------|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Parâmetros | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 0.9 |
| Ea (kJ/mol) | 295 | 290 | 262 | 274 | 369 | 490 | 153 | 140 | 135 |
| A (1 / s) | 1,81 | 1,78 | 1,71 | 1,72 | 1,82 | 1,88 | 1,19 | 1,04 | 0,97 |
| R ² | 0,9994 | 0,9990 | 0,1000 | 0,9999 | 0,9837 | 0,7159 | 0,8889 | 0,9891 | 0,9758 |

FONTE: Dados da pesquisa

Os valores médios para *Pistia stratiotes* estão resumidos na Tabela 19, cujo estudo para os dados simulados mostrou que o método diferencial de Friedman gerou boas estimativas para os valores acima. O método isoconversional diferencial permitiu realizar uma estimativa das energias de ativação em função das taxas de conversão.

Esta linearização permite a obtenção dos parâmetros de Arrhenius da decomposição térmica apresentados na Figura 28 e na tabela 20.

Figura 28. Análise cinética de estado sólido da *Eichhornia crassipes*



FONTE: Dados da pesquisa

Tabela 20. Análise cinética de Friedman para *Eichhornia crassipes*.

| | Conversão α | | | | | | | | |
|-------------|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Parâmetros | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 0.9 |
| Ea (kJ/mol) | 305 | 303 | 276 | 275 | 349 | 875 | 190 | 156 | 117 |

| | | | | | | | | | |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| A (1 / s) | 1,83 | 1,80 | 1,74 | 1,73 | 1,82 | 2,18 | 1,32 | 1,08 | 0,85 |
| R² | 0,9985 | 0,9993 | 0,9998 | 0,9983 | 0,9983 | 0,9787 | 0,9922 | 0,9911 | 0,8356 |

FONTE: Dados da pesquisa

O resultado para os parâmetros cinéticos calculados pelo método de Friedman para as biomassas *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes* é da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos pelo método de Flynn Wall Ozawa e Kissinger, o primeiro, porém é muito mais simples e rápido.

Entre os métodos empregados para a estimação dos parâmetros cinéticos destaca-se o método isoconversional de Friedman (Diferencial) que segundo Budrugaec (2001); Capela *et al.* (2009) e Criado *et al.* (2008), permite obter estimativas da energia de ativação em função do grau de conversão sem a necessidade de estabelecer hipóteses iniciais sobre o modelo cinético da reação.

4.3.5 Resultados dos Rendimentos da Pirólise das Macrófitas

Os rendimentos da pirólise das biomassas *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes* para diferentes taxas de aquecimento são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21. Rendimento da pirólise dos componentes da biomassa para diferentes taxas de aquecimento (°C/min)

| Taxa de aquecimento (°C/min) | 5 | 10 | 15 | 20 |
|---------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <i>Pistia stratiotes</i> (%) | 89,83 | 88,93 | 87,13 | 87,97 |
| <i>Eichhornia crassipes</i> (%) | 96,19 | 96,59 | 95,73 | 96,07 |

FONTE: Dados da pesquisa

Para as *biomassas*, nos dados da TG, pode-se observar que, com o aumento da taxa de aquecimento há um aumento na quantidade residual após a pirólise. A *Eichhornia crassipes* apresenta a maior desvolatilização da matéria cerca de 96,19% da massa inicial foi convertida, enquanto que para a *Pistia stratiotes* apresentou o menor porcentagem de massa convertida que foi de apenas 88,46%.

5 CONCLUSÕES

O comportamento térmico e as características da cinética das duas amostras de macrófitas foram estudados em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20°C/min) sob fluxo contínuo de Nitrogênio gasoso de alta pureza 99,99%. O efeito da taxa de aquecimento influencia os perfis da curva de TG / DTG para cada amostra apresentada. A taxa máxima de perda de peso das amostras aumenta proporcionalmente com o aumento da taxa de aquecimento.

Os dados experimentais permitiram determinar os parâmetros da cinética para uma melhor compreensão da decomposição térmica das biomassas através de ensaios dinâmicos, obtidos por análise Termogravimétrica (TGA). A novidade deste estudo aplicou-se nos três métodos isoconversionais não isotérmicos: Friedman, Kissinger e FWO para obter os valores de energia de ativação para a pirólise das biomassas *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes*. Os valores encontrados mostraram-se condizentes.

Para *Pistia stratiotes* a energia de ativação calculada pelo método FWO apresentou na faixa de 178,60 kJ / mol – 332,79 kJ / mol, Kissinger 155,89 kJ / mol e Friedman na faixa de 153,75 kJ / mol – 369,09 kJ / mol.

Para *Eichhornia crassipes* a energia de ativação calculada pelo método FWO apresentou na faixa de 156,59 kJ / mol – 531,80 kJ / mol, Kissinger 130,46 kJ / mol e Friedman na faixa de 156,53 kJ / mol – 349,47 kJ / mol.

O perfil de perda de massa do processo de pirólise das biomassas *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes* envolveu duas etapas em todas as taxas de aquecimento empregadas (de 5 a 20°C min⁻¹), associadas à decomposição de celulose e hemicelulose. Uma terceira etapa pôde ser observada empregando-se menores taxas de aquecimento (5°C.min⁻¹). Essa terceira etapa foi atribuída à decomposição da lignina.

Para a *Pístia stratiotes* a degradação térmica concentrou-se na faixa de temperatura de 195 – 492°C aproximadamente e a taxa de perda máxima de massa de 69,70% foi atingida na temperatura de 334°C. A biomassa foi pirolisada e o resíduo foi em média de 11,53 % em relação à massa inicial da amostra.

Para a *Eichhornia crassipes* a pirólise foi concentrada na faixa de temperatura de 221- 477°C aproximadamente e a taxa de perda máxima de massa foi de 89,20% foi atingida na temperatura de 335 °C. A partir da temperatura de 502°C, quase toda a biomassa foi pirolisada e o resíduo foi em média de 3,81 % em relação à massa inicial da amostra.

Diante do estudo evidenciado, o potencial energético das macrófitas *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes* conclui-se que as biomassas em geral podem ser consideradas como matéria prima na geração de biocombustíveis.

REFERÊNCIAS

ALVAREZ, V. A.; VÁZQUEZ, A. Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fiber biocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 84, pp.13–21, 2004.

ANAND, V; SUNJEEVA,V.; R. VINU. Catalytic fast pyrolysis of *Arthrospira platensis* (spirulina) algae using zeolites. In: **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 118 (2016) 298–307. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/jaap>. Acesso em: 18 jul. 2016.

AZEVEDO NETO, J.M. 1988. Novos conceitos sobre eutrofização. **Revista DAE**, 48(151): 22–28.

BERGIER, I. *et al.* **Cenários de Desenvolvimento sustentável no Pantanal em função de tendências hidroclimáticas**. Corumbá: Embrapa Pantanal, 2008. 20p. (Embrapa Pantanal, Documentos, 98)

BIOENERGY, I. The IEA. **Bioenergy 2009**. Annual Report. Bioenergy: a sustainable and reliable energy source, (IEA), I.E.A., 2010.

BORGES, F. C. **Proposta de um Modelo Conceitual de Biorrefinaria com Estrutura Descentralizada**. 2010. 121 Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

BORGES, Fernanda Cabral. **Estudo do Processamento Termoquímico de Biomassas com Micro-ondas: Pirólise Rápida de Biomassas Residuais e Microalgas**. (Tese de Doutorado em Engenharia Química) Porto Alegre: UFRGS, 2014.

BUDRUGEAC,P. Critical Analysis of the Isoconversional Methods for Evaluating the Activation Energy: I. Theoretical Background, **J. Therm. Anal. Cal.** vol. 63, pp. 457- 463, 2001.

BULLER, L.S. *et.al.* **Modelagem do Crescimento e da Colheita Periódica do Aguapé (*Eichhornia crassipes*) para Produção de Biocombustíveis**. In: 5. Simpósio sobre recursos naturais e socioeconômicos do Pantanal. 2010.

CAPELA, J.M.V.; CAPELA, M. V.; RIBEIRO, C. A. Rational Approximations of the Arrhenius Integral Using Jacobi Fractions and Gaussian Quadrature. **J Math Chem**, vol. 45, pp.769-775, 2009.

CRIADO, J. M.; SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E.; PÉREZ-MAQUEDA, L.A. **Critical Study of the Isoconversional Methods of Kinetic Analysis**, **J. Therm. Anal. Cal.** , vol. 92, pp. 199-203, 2008.

CAMARGO, A. F. M.; PEZZATO, M. M.; HENRY-SILVA, G. G. 2003. **Fatores limitantes à produção primária de macrófitas aquáticas**. In: Thomaz, S. M. &

BINI, L. M. **Ecologia e Manejo de Macrófitas Aquáticas**. Cap. 3, p. 59–83. Maringá: UEN.

BRASIL. Empresa De Pesquisa Energética. **Balço Energético Nacional 2011: Ano Base 2010**. Rio de Janeiro: EPE, 2011. 66 p. Disponível em: <<http://epe.gov.br>>. Acesso em: 12 jun. 2015.

CAPOTE, F. G. **Caracterização e classificação de co-produtos compactados da Biomassa para fins energéticos**. 2012. Dissertação (Mestrado Interinstitucional em Bioenergia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

CARVALHO, J.F., **Combustíveis fósseis e insustentabilidade**, Ciência e Cultura, setembro de 2008.

CARVALHO, W. *et al.* **Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira**. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 8, 2191-2195, 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n8/v32n8a33.pdf>>. Acesso em: 30 jun. 2015.

CHIODO, V. *et al.* Pyrolysis of different biomass: Direct comparison among Posidonia Oceanica, Lacustrine Alga and White-Pine. **In: journal homepage**. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/fuel>. Acesso em: 18 jul. 2016.

DOYLE, C. D. Kinetic analysis of thermogravimetric data. **J. Appl. Polym. Sci.**, 5 (15), 285–292, 1961.

ENCINAR J. M.; GONZALEZ J. **Fixed-Bed pyrolysis of Cynara carduncilus L. product yields and composition**. *Fuel Processing Technology*, v. 68, p. 209-222, 2000.

ENCINAR J.M.; BELTRAN, F.C.; BERNALTE, A. **Pyrolysis of two agricultural residues: olive and grape bagasse influence of particle size and temperature**. *Biomass and Bionergy*, v. 11, p. 397 - 409, 1996.

ESTEVEES, F.A.; CAMARGO, A.F.M. 1986. **Sobre o papel das macrófitas aquáticas na estocagem e ciclagem de nutrientes**. *Acta Limnologica Brasiliensia*, 1: 273-298.

ESTEVEES, F. A.; NOGUEIRA, F. **Principais componentes químicos e conteúdo energético da macrófita aquática Nymphaea ampla D.C., em função de seu estágio fenológico**. *Cienc. Cult.*, São Paulo, v. 42, n. 12, p. 1187-1191, 1991.

FEEDIPEDIA. Macrófita Eichhornia crassipes, 2015, Disponível em: <<http://www.feedipedia.org/node/160>>. Acesso em: Jul. 2016.

FOLETTTO, L. F. *et al.* **Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz**, *Quím. Nova*, 28 (2005) 1055-1060.

GEORGES, F. **Caracterização da palha da cana-de-açúcar do rio grande do sul e de seus produtos de pirólise.** (Dissertação de mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. Porto Alegre: UFRGS, 2011.

GHETTI, P.; RICCA, L.; ANGELINI, L. **Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products.** Fuel, v. 75, n. 5, 1996.

HENRY-SILVA, Gustavo Gonzaga; CAMARGO, Antonio Fernando Monteiro. **Valor nutritivo de macrófitas aquáticas flutuantes** (*Eichhornia crassipes*, *Pistia stratiotes* e *Salvinia molesta*) utilizadas no tratamento de efluentes de aquicultura. In: Acta Scientiarum Maringá, v. 24, n. 2, p. 519-526, 2002.

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

IOSHIDA, M. I. **Cinética e mecanismo de reação de decomposição térmica no estado sólido: influência de variações estruturais no ligante sobre os parâmetros cinéticos.** Tese Doutorado em Química. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1993.

IRGANG, B.E.; GASTAL Jr., C.V. de S. **Macrófitas aquáticas da planície costeira do RS.** Porto Alegre: UFRGS, 1996.

KISSINGER, H.E. **Reactions kinetics in differential thermal analysis.** Analytical Chemistry; v. 29 (11), p. 1702 –1706, 1957.

KRONROD, A. S. **Nodes and weights of quadrature formulas.** Sixteen-place tables, New York: Consultants Bureau (Authorized translation from the Russian) 1965.

LEITÃO JR. A.M. *et al.* **Sistema de tratamento alternativo de efluentes utilizando macrófitas aquáticas:** um estudo de caso do tratamento de efluentes frigoríficos por *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes*. In: Caminhos de Geografia Uberlândia v. 8, n. 23, ed. Especial, p. 8–19 (s/d.)

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

MAGDZIARZ,A.; WILK,M.; STRAKA, R. **A Novel Approach for Analyzing Thermal Properties of Sewage Sludge.** AGH University of Science and Technology. Faculty of Metal Engineering and Industrial Computer Science, Al. Mickiewicza 30; 30-059 Krakow, Poland, 2013.

MANFREDI, B. L. *et al.* **Thermal degradation and fire resistance of unsaturated polyester modified acrylic resins and their composites with natural fibers.** Polymer Degradation and Stability, v. 91, p. 255–261, 2006.

MARTINI, P. R. R. **Conversão Pirolítica de Bagaço Residual da Indústria de Suco de Laranja e Caracterização Química dos Produtos**. 2009. Dissertação (mestrado em química) PPGQ, Santa Maria: UFSM, 2009.

MAURO, J.B.N.; GUIMARÃES, J.R.D.; MELAMED, R. Aguapé agrava contaminação por mercúrio. In: **CIÊNCIA HOJE**. vol. 25, n. 150. (s/d.)

MEES, J. B. R. **Uso de aguapé (*Eichhornia crassipes*) em sistema de tratamento de efluentes de matadouro e frigorífico e avaliação de sua compostagem**. 2006. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Agrícola). Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel.

MELO, José Antonio Sales de. **Inovação tecnológica: O uso direto de óleos vegetais como vetor energético no Brasil**. Brasília, 2009.

MENDONÇA, Fabrício Silvestre. **Proposta de Rota Tecnológica para a Produção de 2,5-Dimetilfurano (DMF) a partir do Excedente de Bagaço de Cana-de-Açúcar**. Rio de Janeiro, 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2010.

MIAO, X.; WU, Q.; **Bioresour**. 97: 841Technol. 2006,

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balço Energético Nacional 2008: Resultados preliminares**. Rio de Janeiro: Empresa de Pesquisa energética, EPE, 2008. p.13,

MISHIMA, D. *et al.* **Ethanol production from candidate energy crops: water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and water lettuce (*Pistia stratiotes* L.)**. In: **Bioresour Technol**. 2008 May;99(7):2495-500. Epub 2007 Jun 15.

MOSSE, R.A.; CHAGAS, J.M.; TERRA, A.R.S. **1980.Utilização de lagoas de maturação com aguapé (*Eichhornia crassipes*) na remoção de algas e coliformes em efluentes de lagoas de estabilização**. Engenharia Sanitária, 19(1): 72-76.

MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A.D. **Análise Térmica de Materiais**. 1. ed. São Paulo, SP, 2002. 300p.

MILLER, R. S.; BELLAN, J. **Um Modelo Generalizado Pirólise de Biomassa Com base em celulose, hemicelulose e lignina Cinética**, In: **Combustão. Sci. e Tech.**, v. 126 (1-6), p. 97-138, 1997.

MYBIGSFARM. Macrófita *Pistia stratiotes*, 2013, Disponível em: <<https://mybigsfarm.wordpress.com/tag/pistia-stratiotes>>. Acesso em: Jul. 2016.

OLIVARES-GÓMEZ E. **Estudo da Pirólise Rápida de Capim Elefante em Leito Fluidizado Borbulhante mediante a Caracterização dos Finos de Carvão**.

Tese de doutorado. FEAGRI, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Campinas, São Paulo, 2002.

OLIVEIRA, Adriana Ferla. **Avaliação do desempenho de fibras lignocelulósicas na sorção de óleos diesel e biodiesel**. Botucatu, SP: UNESP, 2010.

OLIVEIRA, Luiz Gustavo Silva de. **Aproveitamento energético de resíduos agrícolas: o caso da agroeletricidade distribuída**. Rio de Janeiro: UFRJ, COPPE, 2011.

PEREIRA, M.J. **Energia: Eficiência e Alternativas**. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, 2009. 126p.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Perry's Chemical Engineer's Handbook**. United States: McGraw-Hill, 7th edition, 1997.

PISTORI, Raquel Eduarda Trevisan. **Crescimento das macrófitas aquáticas flutuantes *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms, *Pistia stratiotes* L. e *Salvinia molesta* (Mitchell) em diferentes concentrações de nutrientes**. Tese (doutorado). Universidade Estadual Paulista, Centro de Aquicultura, Jaboticabal, SP: UNESP, 2009.

RADHAKUMARI, M.; PRAKASH D. Jaya; SATYAVATHI, B. **Pyrolysis characteristics and kinetics of algal biomass using tga analysis based on ICTAC recommendations**. In: Biomass Conv. Bioref. (2016) 6:189–195.

RIEGEL, I. et al. Análise termogravimétrica da pirólise da Acácia negra (*Acacia mearnsii* de Willd.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. **Revista Árvore**, v.32, n.3, p.533-543, 2008.

RIGOLI, I. C. et al. Thermal decomposition of copolymers used in dental resins formulations photocured by ultra blue IS. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, n. 6, pp. 3295 - 3300, 2007.

SABER, Mohammad; NAKHSHINIEV, Bakhtiyor; YOSHIKAWA, Kunio. A review of production and upgrading of algal bio-oil. In: Renewable and Sustainable Energy Reviews 58 (2016) 918–930. Disponível em: **journal homepage**. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/rser>. Acesso em: 18 jul. 2016.

SALIBA, E.O.S. et al. Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química. In: **Cienc. Rural vol.31 no.5 Santa Maria Sept./Oct. 2001**. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n8/_v32n8a33.pdf>. Acesso em: 30 jun. 2015.

SCHNEIDER, I.A.H.; RUBIO, J. **Plantas Aquáticas: adsorventes naturais para a melhoria da qualidade das águas**. XIX Prêmio Jovem Cientista, 2003. Água: Fonte de Vida, 2003. 16p.

SEYE, O. CORTEZ, L. A. B. GOMEZ, E. O. **Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos.** Faculdade de Engenharia Agrícola. Universidade Estadual de Campinas, 2008.

SILVA, A.A.L. *et al.* Obtenção e caracterização de concentrado protéico alimentar obtido a partir de *eichhornia crassipes* (aguapé) colhidas no rio Apodi/ Mossoró. In: **I Encontro Regional De Química: Ciência, Tecnologia e Sociedade.** Natal-RN: UFRN/FANAT/DQ. (s/d.)

SILVA, M. C. D. **Obtenção e avaliação térmica do corante natural bixina a partir das sementes de urucum (Bixa orellana, L.).** Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, 2005.

SILVA, Marcelo Alexandre. **Estudo térmico e cinético de precursores naturais de hormônios.** João Pessoa, 2008. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba. 2008.

SILVÉRIO, F.O.; BARBOSA, L.C.A.; PILÓ-VELOSO, D. A pirólise como técnica analítica. **Quím. Nova** vol.31 no.6 São Paulo 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422008000600045&script=sci_arttext>. Acesso em: 28 jun. 2015.

SOUZA, Marco Antônio Feitosa. **“Avaliação Termoanalítica e Cinética de Medicamentos Antiretrovirais (Estavudina, Lamivudina, Zidovudina) e síntese de novos produtos derivados dos antiretrovirais”** João Pessoa, 2008. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba. 2008.

STEWART, K. K. Nutrient removal potentials of various aquatic plants. **J. Hyacinth Control.** v. 34, p. 123-29, 1987.

TAN, L. *et al.* Experimental and kinetic modelling studies on the acid-catalysed hydrolysis of the water hyacinth plant to levulinic acid. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 8367–8375, 2008.

TANAKA, H.; OHSHIMA, S. C.; NEGITA, H. **The problem of discerning kinetic models for solid decompositions from isothermal analyses.** *Thermochim. Acta*, 53, p. 387-390; 1982.

TAVARES, S. R. L.; SANTOS, T.E. **Uso de diferentes fontes de biomassa vegetal para produção de biocombustíveis sólidos.** In: HOLOS, Ano 29, Vol. 5, Dez. 2013.

TOMAZ, S.M.; BINI, L.M. **Ecologia e manejo de macrófitas aquáticas.** Maringá: EDUEM, 2003.

VAN SOEST, P. J. Composition and nutritive value of forage. In: HEALTH, M.E. *et al.* **The Science of Grassland Agriculture.** 2th ed. Iowa: State University Press. 1975. p.53-63.

VIEIRA, G.E.G. *et al.* Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. In: **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 15, n. 24, p. 105-212, jul./dez. 2014. Disponível em: <www.scielo.org.br>. Acesso em: 12 fev. 2015.

ZANATTA, Elciane Regina. **Estudo cinético da pirólise das biomassas:** bagaço de mandioca, casca de soja e bagaço de cana. (2012). (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) Toledo, PR: UNIOESTE, 2012.