

ESTUDO CINÉTICO DA CO-PIRÓLISE DO LODO DA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL E CASCA DE CAFÉ

Hilson Henrique Massucatti Canal¹
Cláudia Rodrigues Teles¹
Taisa Shimosakai de Lira¹
Thiago Padovani Xavier¹

¹Universidade Federal do Espírito Santo

DOI: 10.47168/rbe.v29i2.731

RESUMO

Com o avanço tecnológico, a utilização da biomassa como fonte energética se tornou uma alternativa à utilização de combustíveis fósseis, pois, contribuem para a redução da emissão dos gases de efeito estufa. O lodo da indústria de celulose e papel e as cascas de café possuem grande potencial de utilização para fins energéticos, principalmente pela sua composição, com alta concentração de matéria orgânica. Desta forma, este trabalho tem o objetivo de avaliar o potencial desses resíduos para aplicação em processos termoquímicos de conversão, mais especificamente a co-pirólise. Foi avaliado o comportamento da degradação térmica de misturas de 0, 25, 50, 75 e 100% de casca de café e lodo, em massa, bem como foram estimados os parâmetros cinéticos e termodinâmicos por meio da análise termogravimétrica. A casca de café apresentou baixo teor de umidade, 11,33%, e alto teor de sólidos voláteis, 73,64%, enquanto o lodo apresentou alto teor de umidade e sólidos voláteis, 60,63 e 67,24% respectivamente, tornando-se essencial o emprego de tecnologias de desaguamento a montante dos processos de aproveitamento energético. A cinética das reações de pirólise foi investigada, com três etapas da reação, tais como, liberação de voláteis leves e zona ativa e passiva de pirólise. Ainda, o estudo da sinergia entre os dois resíduos apontou que a adição de 75% de lodo da indústria de celulose e papel na composição da amostra para todas as taxas de aquecimento foi positiva quanto a geração de voláteis na reação. Desta forma, considerando que a geração desses resíduos é crescente e com base nas premissas da gestão de resíduos sólidos, concluiu-se que a pirólise e co-pirólise das biomassas é aconselhável, pois, trata-se de uma alternativa de destinação final social, econômico e ambientalmente viável para resíduos que são potencialmente danosos ao meio ambiente.

Palavras-chave: Co-pirólise; Cinética; Aproveitamento energético de resíduos.

ABSTRACT

With technological advances, the use of biomass as an energy source has become an alternative to the use of fossil fuels, as they contribute to the reduction of greenhouse gas emissions. Sludge from the pulp and paper industry and coffee husks have great potential for energy use. Thus, this work aims to evaluate the potential of sludge from the pulp and paper industry and coffee husks for application in thermochemical conversion processes, more specifically co-pyrolysis. The thermal degradation behavior of mixtures of 0, 25, 50, 75 and 100% of coffee husks and sludge, by mass, was evaluated, as well as the kinetic and thermodynamic parameters estimated through thermogravimetric analysis. The coffee husk presented low moisture content, 11.3% and high volatile solids content, 74.64% while the sludge presented high moisture and volatile solids content, 60.63 e 67.24% respectively, making essential the use of dewatering technologies upstream of the energy recovery processes. The kinetics of pyrolysis reactions were investigated, with three reaction steps, such as light volatiles release and active and passive pyrolysis zone. Still, the study of the synergy between the two residues, pointed out that the addition of 75% of sludge from the pulp and paper industry in the sample composition for all heating rates was positive regarding the generation of volatiles in the reaction. In this way, considering that the generation of this waste is increasing and based on the premises of solid waste management, it was concluded that pyrolysis and co-pyrolysis of biomass is advisable, as it is a viable alternative of destination, from social, economic and environmental points of view, of residues that are potentially harmful to the environment.

Keywords: Co-pyrolysis; Kinetics; Waste to Energy.

1. INTRODUÇÃO

Segundo a International Energy Agency - IEA (2020), no ano de 2018 o consumo de energia no mundo era composto por cerca de 86% de fontes não-renováveis de energia e 14% advindas de fontes renováveis. Enquanto no Brasil, no mesmo ano base, o consumo de energia era baseado em cerca de 46% de fontes renováveis, sendo que, a utilização da biomassa como fonte de energia representou 26% do total (EPE, 2020).

Mesmo que a matriz energética brasileira disponha de uma boa parcela de fontes renováveis comparada com o restante do mundo, ainda apresenta uma situação de dependência do uso de fontes não renováveis, em sua maioria composta por combustíveis fósseis. De acordo com Lewandrowski et al. (2020), a utilização de combustíveis

fósseis como fonte energética propicia um desenvolvimento insustentável, pois, causam interferências ambientais principalmente por causa da emissão dos gases do efeito estufa - GEE. Os autores ainda complementam que a substituição desses combustíveis fósseis não renováveis por biomassa pode significar uma redução na emissão de CO₂ em até 50%, atribuindo este fato ao balanço zero de emissão deste gás.

Partindo dessa premissa, Huang et al. (2016) apontaram que a utilização da biomassa residual para suprimir essa dependência pelas fontes não renováveis de energia é benéfica no ponto de vista do desenvolvimento sustentável, pois se trata de aproveitamento de materiais residuais. Neste contexto, alguns autores consideram que tais resíduos são uma fonte promissora de energia. Essa opção vem sendo testada em diversos aspectos, um deles é a obtenção de biocombustíveis por processos termoquímicos de conversão, dentre eles a pirólise, gaseificação e combustão (MACKENDRY, 2002; QUAN e GAO, 2016; XAVIER, 2016; ONG et al., 2020; OPIA et al., 2020).

Opia et al. (2020) apontaram que a pirólise tem se mostrando uma técnica promissora na conversão energética de biomassa, transformando materiais residuais em produtos úteis socioeconomicamente. Em complemento, Czernik e Bridgwater (2004) afirmam que ao submeter um resíduo à pirólise, é possível reduzir em até 90% o volume, representando uma solução para problemas relacionados ao manuseio, armazenamento e disposição final, logo diminuindo riscos de contaminação do meio ambiente. Ainda, Quan e Gao (2016) e Uzo-ejinwa et al. (2018) apresentaram a co-pirólise como uma alternativa muito versátil, pois a combinação de mais de um resíduo é uma forma de aproveitar todas as características a fim de se obter uma mistura ótima, como, por exemplo, o melhoramento do bio-óleo produzido com a redução de compostos oxigenados. Esse fenômeno também é denominado de potencial sinérgico entre as matérias (ZHANG et al., 2017; LI et al., 2019).

De acordo com Zhang et al. (2020), a pirólise, além de se mostrar uma técnica promissora na conversão energética de diferentes resíduos, pode ser aplicada como uma forma de destinação final, visto que este método além de reduzir drasticamente seu volume, pode representar um eficiente meio de tratamento que contrapõem com as medidas comumente empregadas, minimizando riscos ao meio ambiente. Os autores relacionaram a pirólise como uma forma de tratamento de resíduo, empregada principalmente aos diversos tipos de lodos de estações de tratamento de efluentes (ETE). Outra alternativa que tem se mostrado viável é a aplicação da pirólise às biomassas lignocelulósicas por causa da sua composição, geralmente com altos teores de sólidos voláteis e baixos teores de sólidos fixos, que significa

um padrão de qualidade para o processo de conversão energética (MACKENDRY, 2002; QUAN e GAO, 2016).

De acordo com Veluchamy e Kalamdhad (2017), o intenso processo de industrialização ocasiona uma crescente demanda por energia e uma maior disponibilidade de resíduos. O lodo é um resíduo sólido proveniente de ETE's de diversos processos industriais, geralmente não-tóxico e carregado de matéria orgânica. Tal resíduo pode receber três tipos diferentes de destinação final: aplicação em agricultura; aterros sanitários e, reaproveitamento energético (ANDREOLI, 2006; FONTS et al., 2009; MANARA e ZABANIOTOU, 2012). Entretanto, alguns autores apontam que a destinação desses lodos em aterros é inviabilizada por conta do grande volume que é produzido atualmente, que gera dificuldades técnicas no manejo desses aterros. Assim sendo, técnicas que se baseiam na redução, reaproveitamento e reciclagem desse tipo de resíduo refletem em maiores níveis de segurança ambiental (JAMALI et al., 2007; MANARA e ZABANIOTOU, 2012). O lodo gerado nas fábricas de celulose e papel pode ser categorizado em lodo primário e secundário. O lodo primário refere-se ao material gerado pela clarificação inicial do efluente da fábrica de papel/celulose via flotação ou sedimentação. Já o lodo secundário é originário de uma sucessão de métodos, tais como lodos ativados, aeração e mistura para oxidação, a fim de reduzir o volume e gerar um material residual mais processado (TURNER et al., 2022).

Dentre os diversos tipos de biomassa lignocelulósica, tem-se também a casca de café, que segundo Murthy e Naidu (2012) representam cerca de 18% em massa de toda a cadeia de beneficiamento do café. O Brasil corresponde ao maior produtor de café do mundo desde a década de 1970 (FERRÃO et al., 2017). E se tratando de uma atividade muito difundida, Saenger et al. (2001) alegam que a destinação final mais empregada para seus resíduos é a utilização como fertilizante natural, ou aproveitamento como combustível complementar para a secagem dos grãos de café.

Deste modo, existem estudos que investigam o potencial energético da pirólise do lodo da indústria de celulose e papel (WANG et al., 2021) e da casca de café (CHEN et al., 2017) de forma desagregada. Porém, não foram encontrados estudos que investigam o potencial energético da co-pirólise destas duas biomassas combinadas, o que justifica a investigação da interação dessas fontes renováveis para produção de energia, tendo por base estudos de potencial sinérgico da co-pirólise (QUAN e GAO, 2016; UZOEJINWA et al., 2018).

O Brasil é o maior produtor de café no mundo e os estados de Minas Gerais, Espírito Santo e São Paulo responderam por 83,8% da produção do café nacional em 2017 (EMBRAPA, 2018). Por outro lado, estima-se que em torno de 400 Mt de papelão e papel são produzidos globalmente por ano, e que 4,3–40 kg (ps) de lodo, celulose e lodo de

fábrica de papel são gerados para cada tonelada de produto (TURNER et al., 2022).

Para atingir os objetivos relativos à pirólise de biomassa, Ceylan e Topçu (2014) atestam que é necessário o estudo da cinética das reações pirolíticas como uma ferramenta de dimensionamento e controle, tanto da biomassa quanto dos mecanismos para a conversão da energia propriamente dita. Os modelos cinéticos isoconversionais são aplicáveis para o estudo da cinética dessas reações e apresentam resultados consistentes (CEYLAN e TOPÇU, 2014; CHANDRASEKARAN et al., 2017; HU et al., 2017).

Com isso, este estudo se justifica na importância de se encontrar meios de substituir as fontes de energia não renováveis por fontes renováveis, se alicerçando nos objetivos socioeconômicos do desenvolvimento sustentável. A utilização de biomassas como fontes energéticas tem se destacado com resultados promissores, assim, este estudo tem o objetivo principal o estudo cinético das reações de pirólise e co-pirólise do lodo da indústria de celulose e papel e da casca de café, assim como avaliar seus potenciais para aplicação em processos termoquímicos de conversão energética e, como objetivos específicos, determinar os parâmetros físico-químicos por meio da análise imediata, e os parâmetros cinéticos e termodinâmicos por meio da análise termogravimétrica e aplicação dos modelos cinéticos isoconversionais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Coleta e preparação das amostras

Foram coletados dois diferentes resíduos para a realização deste estudo, as cascas de café e o lodo da indústria de celulose e papel. As amostras foram coletadas de acordo com a norma de amostragem de resíduos sólidos, NBR 10.007 (ABNT, 2005). As cascas de café tiveram origem das lavouras cafeeiras, com predominância do cultivo do café Conilon (*Coffea canephora*), na região de São Mateus, ES, Brasil. O lodo foi coletado de um reator do tipo lodos ativados de uma ETE de uma indústria de celulose e papel, sendo considerado lodo secundário.

Inicialmente, os resíduos foram submetidos a uma secagem em estufa, para retirada do excesso de umidade. Na sequência, as amostras secas foram trituradas em moinho de facas (tipo Willey SL-32) e, em seguida, peneiradas em peneiras de metal da marca Bertel. Da mesma forma como Lima (2018) e Pimentel (2019), utilizou-se amostra com partículas iguais ou menores que 0,212 mm.

Os resíduos foram submetidos ao forno mufla (Forno Mufla Digital Microprocessado SP-1200DM/B) a 850 K por uma hora, ou até atingir peso constante, com acompanhamento das massas iniciais e

finais das amostras. Portanto, foram obtidas as frações percentuais em massa de umidade (U), sólidos voláteis (SV) e sólidos fixos (SF), que correspondem aos procedimentos de análise imediata descritos no Método 2540 G do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (BAIRD et al., 2017), que dispõe sobre procedimentos de análise imediata de resíduos sólidos e semi-sólidos.

2.2 Análise termogravimétrica

Foi utilizado um analisador termogravimétrico (Shimadzu Termogravimetric Analyzer DTG-60), sob fluxo contínuo de atmosfera inerte de nitrogênio a uma vazão de 50 ml/min. Para cada corrida do experimento, a composição da amostra foi variada de acordo com o estudo de experimentos fatoriais, sendo essas amostras misturas da casca de café e do lodo, variando em massa de 0, 25, 50, 75 e 100%. Ainda, os experimentos foram conduzidos a diferentes taxas de aquecimento, que foram elas: 10, 20, 30, 40 e 50 K/min, partindo da temperatura ambiente até 873 K. O equipamento registra a perda de massa, tempo e temperatura durante a reação de pirólise e, ao final emite um relatório com o acompanhamento dessas variáveis.

2.3 Efeito sinérgico entre as biomassas

Foram analisados o lodo da indústria de celulose e papel e a casca de café quanto aos efeitos sinérgicos que influenciam a volatilização da matéria orgânica durante o processo de co-pirólise. Para isso, foram comparados os resultados da perda de massa experimental (dados termogravimétricos das misturas das biomassas) e teórica (dados termogravimétricos das biomassas puras) de forma a se obter um valor que representa uma condição sinérgica positiva, negativa ou neutra. Para isso, aplicou-se a Equação 1, (MALLICK et al., 2018):

$$\Delta m = \Delta m_{exp} - (x_{LO} * \Delta m_{LO} + x_{CC} * \Delta m_{CC}) \quad (1)$$

onde: Δm é a condição de sinergia entre as biomassas; Δm_{exp} é a perda de massa experimental da mistura obtida por meio da análise termogravimétrica; x_{LO} e x_{CC} são as frações mássicas aplicadas a cada amostra de lodo e casca de café, respectivamente e; Δm_{LO} e Δm_{CC} são as perdas de massa do lodo e da casca de café puros, obtidas por meio da análise termogravimétrica, respectivamente.

2.4 Modelagem cinética

No estudo de cinética das reações de pirólise deste trabalho, foram utilizados os modelos cinéticos isoconvercionais. Para isso, a conversão (x) primária da casca de café, lodo da indústria de celulose e papel e suas misturas foi definida pela Equação 2:

$$x = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (2)$$

onde: m é a massa monitorada no instante; e m_i e m_f são as massas iniciais e finais da amostra, respectivamente.

A taxa de conversão nos modelos cinéticos isoconvercionais é definida pelo produto de duas funções dependentes, uma da temperatura e outra da conversão (x), vide Equação 3 (STARINK, 1996):

$$\frac{dx}{dt} = k(T) * f(x) \quad (3)$$

na qual, $k(T)$ é a constante da taxa de reação em relação a temperatura T no instante, descrita pela Equação de Arrhenius, vide Equação 4:

$$k(T) = k_0 * e^{-E_a/RT} \quad (4)$$

onde: k_0 é a constante pré-exponencial ou fator de frequência; E_a é a energia de ativação; R é a constante universal dos gases; e T é a temperatura.

A degradação térmica da biomassa ocorre sob condições não-isotérmicas, ou seja, a temperatura aumenta linearmente partindo de uma temperatura inicial T_0 , de acordo com a Equação 5, dada uma taxa de aquecimento (ver Equação 6):

$$T = T_0 + \beta t \quad (5)$$

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (6)$$

Assim, ordenando as Equações 4 e 6, e substituindo em 3, tem-se a Equação 7:

$$\frac{dx}{f(x)} = \frac{k_0}{\beta} * e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (7)$$

Integrando a Equação 7, a partir da temperatura inicial T_0 até a temperatura T , correspondentes à conversão ($x=0$) e (x), respectivamente, obtém-se a Equação 8:

$$g(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (8)$$

Na Tabela 1 é apresentado o formato final das equações dos modelos utilizados. Os modelos se diferem pelo método de integração e aproximação, sendo todos derivados da Equação 8. Os modelos de Ozawa (OZAWA, 1965), Starink (STARINK, 1996) e Kissinger-Akahira-Sunose (K.A.S.) (AKAHIRA e SUNOSE, 1971) seguem as mesmas considerações físico-químicas e matemáticas. Já no modelo de Kissinger (KISSINGER, 1956) foi utilizada a técnica de integração por partes, que se baseia no deslocamento da temperatura de pico $T_{máx.}$, ou seja, a temperatura na qual obtém-se a maior taxa de conversão, $\frac{dx}{dt}$. A energia de ativação E_a é obtida por regressão linear simples a partir das Equações 9, 10, 11 e 12.

Para os modelos de Ozawa (OZAWA, 1965), Starink (STARINK, 1996) e Kissinger-Akahira-Sunose (K.A.S.) (AKAHIRA e SUNOSE, 1971), foram obtidas as regressões lineares simples de cada modelo de acordo com o acompanhamento da temperatura correspondente à conversão (x) em intervalos de 5%. Já para o modelo de Kissinger (KISSINGER, 1956), foi obtida apenas uma regressão linear simples.

Tabela 1 - Equações correspondentes aos modelos isoconvercionais

Modelo	Equação
Ozawa	$\ln \beta = -1,052 * (E_a/RT) + \ln[(k_0 * E_a)/R] - \ln[g(x)] - 5,3305 \quad (9)$
Starink	$\ln(\beta/T_x^{1,8}) = -[1,007 - (1,2 * 10^{-5} * E_a)] * (E_a/RT) + C_2 \quad (10)$
K.A.S.	$\ln(\beta/T_x^2) = -(E_a/RT) + \ln[k_0 * R/E_a * g(x)] \quad (11)$
Kissinger	$\ln(\beta/T_{máx.}^2) = -(E_a/RT_{máx.}) + [\ln(k_0 * R/T) - \ln(g(x))] \quad (12)$

2.5 Estimação dos parâmetros termodinâmicos

Com os dados das análises termogravimétricas e os modelos cinéticos isoconvercionais, é possível obter, dentre outras informações, a energia de ativação e o fator de frequência, E_a e k_0 . Com isso, a estimação dos parâmetros termodinâmicos torna-se viável. Os valores da entalpia (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG) e entropia (ΔS) são dados pelas Equações 13, 14 e 15, respectivamente (MÜSELLIM et al., 2018).

$$\Delta H = E_a - RT \quad (13)$$

$$\Delta G = E_a + RT_{m\acute{a}x.} * \ln \left[\frac{k_b * T_{m\acute{a}x.}}{h * k_0} \right] \quad (14)$$

$$\Delta S = \frac{(\Delta H - \Delta G)}{T_{m\acute{a}x.}} \quad (15)$$

onde: $T_{m\acute{a}x.}$ é a temperatura de pico; k_b é a constante de Boltzmann; e h representa a constante de Planck.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos resíduos

Na Tabela 2 são apresentados os resultados da análise imediata para os resíduos sólidos de casca de café e lodo da indústria de celulose e papel. Além disso, são apresentados os resultados de análises imediata de resíduos semelhantes encontrados na literatura.

O teor de umidade de uma biomassa interfere negativamente em qualquer processo de conversão termoquímica de energia, uma vez que o poder calorífico é reduzido. Mckendry (2002) afirma que para os processos de conversão, quanto menor a quantidade de água melhor será o rendimento energético. Ainda, o autor afirma que biomassas com teores de umidade acima de 50% não são indicadas para conversão energética sem antes passar por um processo de adequação, ou seja, drenagem ou desidratação desse material. Neste trabalho, os teores de umidade encontrados para a casca de café e o lodo da indústria de celulose e papel foram de 11,33% e 60,63%, respectivamente.

Tabela 2 - Análise imediata para os resíduos de casca de café e lodo da indústria de celulose e papel; resultados deste trabalho e os encontrados na literatura

Biomassa	Umidade (%) [*]	Sólidos voláteis (%) ^{**}	Sólidos fixos (%) ^{**}	Referência
Casca de café	11,33	73,64	26,06	(LIMA, 2018)
	10	78,50	21,50	(SUAREZ et al., 2000)
	-	70,02	29,98	(Veiga, 2016)
	6,98	69,81	30,19	(CHEN et al., 2017)
Lodo da indústria de celulose e papel	60,63	67,24	32,76	Autor
	10,90	84,74	15,26	(BORGES et al., 2008)
	74,95	71	29	(VELUCHAMY e KALAMDHAD, 2017)
	9,70	66,10	33,90	(VAN GEEM, 2019)

^{*}base úmida, umidade considerada na fração percentual da amostra,
^{**}base seca, umidade desconsiderada na fração percentual da amostra.

Segundo Mckendry (2002), os teores de sólidos voláteis e fixos representam a qualidade e o potencial de conversão energética de qualquer combustível que será submetido a qualquer processo de conversão, como critérios técnicos para a eficiência energética dos combustíveis. Sendo que os sólidos fixos prejudicam a transferência de calor no processo de conversão e formam depósitos nos equipamentos, e segundo Ahmad et al. (2017), os sólidos voláteis facilitam a ignição do combustível, e conseqüentemente o processo de pirólise. Os valores de sólidos voláteis e fixos dos resíduos de casca de café encontrados neste trabalho foram de 73,64% e 26,06%, respectivamente, que se aproximam dos encontrados na literatura (Tabela 2).

O mesmo não acontece para os valores de sólidos voláteis e fixos do lodo da indústria de celulose e papel encontrados neste trabalho, 67,64% 32,76%, respectivamente, quando comparados com os dados de Borges et al. (2008) (Tabela 2). Uma explicação para este fenômeno é que os resíduos de ETE's sofrem diferenciação na sua composição dependendo do processo ao qual se deu origem ao resíduo e o processo de tratamento subsequente (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

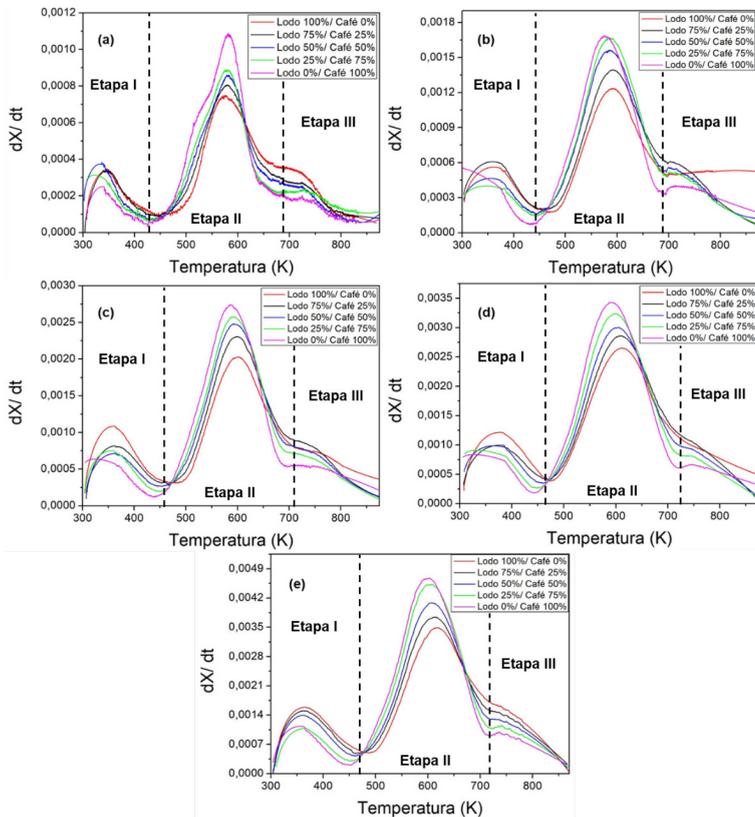
Desta forma, considera-se que a casca de café possui aplicação favorável no quesito aproveitamento energético, principalmente pelo baixo teor de umidade e o alto teor de sólidos voláteis encontrados, que estão de acordo com as análises dos parâmetros de qualidade de biomassas a serem destinadas para processos termoquímicos de conversão energética (MCKENDRY, 2002). Já o lodo da indústria de celulose e papel apresentou valores de umidade para os quais se torna

indispensável o emprego de tecnologias de desaguamento e secagem para aplicações desta biomassa em aproveitamento energético.

3.2 Cinética de degradação térmica

3.2.1 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica possibilitou observar as características da degradação térmica, por meio das curvas DTG, das diferentes amostras nas diferentes taxas de aquecimento, vide Figura 1. São facilmente identificadas as três principais etapas da degradação de acordo com os três picos formados durante as reações de pirólise.



*(a), (b), (c), (d) e (e) correspondem às taxas de aquecimento de 10 K/min, 20 K/min, 30 K/min, 40 K/min e 50 K/min, respectivamente

Figura 1 - Curvas DTG da casca de café e lodo da indústria de celulose e papel em diferentes taxas de aquecimento

A Tabela 3 apresenta os valores os quais estão relacionados com o início e final de cada etapa da reação de acordo com os principais picos de degradação térmica, obtidos a partir de uma média de cada amostra entre as diferentes taxas de aquecimento (Figura 1). Desta forma, podemos descrever a probabilidade de ocorrer a decomposição de cada elemento constituinte das biomassas, com base na faixa de atuação de cada etapa e o intervalo de degradação de cada componente. Xiao et al. (2020) analisaram o quanto que a taxa de aquecimento interfere no processo de pirólise e constataram que quanto maior a taxa de aquecimento, maiores são as temperaturas de pico alcançadas no processo e maiores as temperatura iniciais de volatilização da matéria; esse fenômeno foi chamado de histerese térmica. Isso explica o deslocamento das três etapas do processo de pirólise para maiores temperaturas, como visto na Tabela 3. A seguir, é feita a descrição de cada uma dessas etapas:

Tabela 3 - Faixas de temperatura das etapas de degradação para todas as taxas de aquecimento

Taxa de aquecimento (β) (K/min)	Etapas					
	(I)		(II)		(iii)	
	Faixa (K)	Perda de massa (%)	Faixa (K)	Perda de massa (%)	Faixa (K)	Perda de massa (%)
10	Ambiente - 438	16	438 - 698	68	698 - Final	16
20	Ambiente - 449	18	449 - 694	62	694 - Final	20
30	Ambiente - 457	18	457 - 707	65	707 - Final	16
40	Ambiente - 459	20	459 - 724	66	724 - Final	14
50	Ambiente - 463	19	463 - 719	66	719 - Final	15

Etapa I – nota-se que à medida que se aumenta a taxa de aquecimento a tendência é aumentar a temperatura final desta primeira etapa. Portanto, esta fase ocorre na faixa da temperatura ambiente até 438 K para a menor taxa, e 463 para a maior.

De acordo com Sahoo et al. (2021), até a faixa de 450 K, ocorre a degradação térmica dos extrativos e desagregação dos componentes principais da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina), além de que há a liberação de umidade intra e extracelular. Nesta fase ocorre a chamada liberação de voláteis leves (TRANVAN et al., 2014). Kan et al. (2016) constataram que grande parte das biomassas, em especial as lignocelulósicas, são constituídas de extrativos, variando de 0 a 15% de sua massa dependendo do tipo e pré-tratamento. A perda de massa nesta etapa variou de 16 a 20%.

Um comportamento semelhante em todas as figuras é que as amostras compostas por maior percentual em massa de lodo da indús-

tria de celulose e papel possuem uma taxa de degradação térmica maior nesta etapa. Visto que, esta etapa é dominada pela liberação de voláteis leves, principalmente a umidade, e o lodo é mais úmido que a casca de café.

Etapa II – o início desta etapa está relacionado com o final da primeira e o intervalo de atuação é de 438 até 724 K, variando entre as taxas de aquecimento, com pico de degradação no intervalo de 500 a 650 K. De acordo com Tranvan et al. (2014), a faixa de degradação térmica da hemicelulose e celulose são 493 a 588 K e 588 a 673 K, com o pico máximo de 541 K e 628 K, respectivamente. Igualmente, Huang et al. (2018) afirmam que o intervalo da lignina é de 538 a 769 K. Portanto, nesta faixa de atuação da etapa II ocorre a decomposição total da hemicelulose e celulose contidas na biomassa, e parcial da lignina. Esta etapa pode ser chamada de zona ativa de pirólise (TRANVAN et al., 2014).

De acordo com Kan et al. (2016), em termos gerais, a biomassa lignocelulósica, além de extrativos, é composta por celulose (25 a 50% em massa), hemicelulose (15 a 40%) e lignina (10 a 40%), podendo variar de acordo com o tipo e as condições de crescimento das plantas. Nesta etapa, a perda de massa variou de 62 a 68% em massa, referente à degradação total ou parcial dos componentes.

Nesta etapa ocorre o inverso da etapa I, e as amostras com maiores percentuais em massa de casca de café possuem o pico de degradação mais elevado. Isto se deve principalmente ao fator de composição da biomassa, mais precisamente pela quantidade de celulose contida, pois ela é a maior responsável pela elevação da taxa de degradação térmica nesta etapa. E ao final desta etapa, ocorre a diminuição gradativa da taxa de degradação; consequência disso é a diminuição da celulose, hemicelulose e lignina disponíveis na reação (MCKENDRY, 2002). Pode ser visto que nesta etapa há o maior percentual médio de perda de massa (Tabela 3).

Etapa III - nesta fase do processo se dá a finalização da pirólise, em que a degradação ocorre principalmente sobre a lignina remanescente das biomassas, de acordo com a faixa de degradação estimada por Huang et al. (2018). Esta etapa pode ser chamada de zona passiva de pirólise, tendo em vista que a matéria inicial se volatilizou ou se converteu em carvão na etapa anterior (TRANVAN et al., 2014). Isso justifica as baixas perdas de massa nesta etapa. Graficamente, na Figura 1, obteve-se ombros discretos que caracterizam a terceira etapa da pirólise, e em seguida uma diminuição da taxa de degradação térmica das biomassas até o final do processo.

3.2.2 Efeito sinérgico entre as biomassas

Assim como em Pimentel (2019) e Lopes (2020), foi investigada

a interação entre a casca de café e o lodo da indústria de celulose e papel em relação à produção de voláteis. Portanto, foram relacionadas as perdas de massa teóricas com as calculadas das misturas a partir das substâncias puras. Com isso, pode-se descobrir se as interações entre as biomassas são favorecidas ou desfavorecidas de acordo com a produção de voláteis e suas diferentes combinações. A Tabela 4 apresenta os valores referentes a esta relação das curvas teóricas e calculadas para cada amostra nas diferentes taxas de aquecimento.

Tabela 4 - Efeito sinérgico entre as biomassas para produção de voláteis

Amostra	Δm				
	10 (K/min)	20 (K/min)	30 (K/min)	40 (K/min)	50 (K/min)
LO25CC75	-0,0151325	0,0647675	0,01331	0,009265	-0,0002625
LO50CC50	-0,013995	0,048375	0,01982	-0,00262	0,000725
LO75CC25	0,0102525	0,0577125	0,0147	0,011975	0,0021225

Não foi possível identificar um padrão definido do comportamento sinérgico entre as biomassas considerando apenas o percentual de mistura de cada amostra e as taxas de aquecimento. Porém, observa-se que para a amostra LO75CC25 houve uma interação sinérgica positiva para todas as taxas de aquecimento.

De acordo com Wang et al. (2012), os valores de Δm inferiores a zero representam uma condição sinérgica negativa e, maiores que zero, sinérgica positiva. Com isso, observa-se que para a taxa de aquecimento de 10 K/min com a adição de 75% de casca de café no lodo da indústria de celulose e papel houve a maior interação sinérgica negativa. Em contrapartida, a combinação que apresentou a maior interação sinérgica positiva foi para a taxa de aquecimento de 20 K/min na amostra LO25CC75. Isso significa que para a taxa de aquecimento de 20 K/min, a combinação de 75% de casca de café e 25% de lodo da indústria de celulose e papel proporcionou uma maior volatilização dos componentes, em comparação com a pirólise das substâncias puras.

3.2.3 Modelos cinéticos isoconversionais

A partir dos dados termogravimétricos da casca de café e do lodo da indústria de celulose e papel, foi possível a estimação dos parâmetros cinéticos das reações de pirólise das amostras puras e suas misturas, de acordo com os modelos cinéticos isoconversionais exibidos na Tabela 1 (OZAWA, 1965; STARINK, 1996; AKAHIRA e SUNOSE, 1971; KISSINGER, 1956). Os resultados das energias de ativação estão expressos na Tabela 5.

Tabela 5 - Energias de ativação da pirólise de todas as amostras calculadas pelos modelos cinéticos Ozawa, Starink e K.A.S.

Amostra	Conversão (x)(%)	Modelos cinéticos isoconvercionais					
		Ozawa		Starink		K.A.S.	
		E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
LO0CC100	0,30	158,54	0,89	157,55	0,88	157,75	0,88
	0,35	155,39	0,90	154,08	0,89	154,24	0,89
	0,40	161,64	0,92	160,43	0,91	160,61	0,91
	0,45	163,01	0,96	161,71	0,96	161,88	0,95
	0,50	159,59	0,98	157,99	0,98	158,12	0,98
	0,55	156,58	0,99	154,74	0,99	154,83	0,99
	0,60	153,76	0,99	151,67	0,99	151,73	0,99
	0,65	155,60	0,99	153,48	0,99	153,54	0,99
	0,70	160,73	0,99	158,72	0,99	158,80	0,99
	0,75	166,21	0,87	164,26	0,86	164,36	0,86
	E_{am}	159,11		157,46		157,59	
LO25CC75	0,30	131,54	0,86	129,31	0,85	129,31	0,85
	0,35	143,07	0,91	141,16	0,90	141,21	0,90
	0,40	146,63	0,93	144,69	0,92	144,76	0,92
	0,45	149,91	0,94	147,97	0,93	148,03	0,93
	0,50	155,34	0,96	153,49	0,96	153,58	0,96
	0,55	159,23	0,97	157,42	0,97	157,52	0,97
	0,60	165,57	0,97	163,91	0,97	164,05	0,97
	0,65	186,56	0,97	185,69	0,97	185,96	0,97
		E_{am}	154,73		152,95		153,05
LO50CC50	0,30	128,70	0,91	126,43	0,90	124,42	0,90
	0,35	135,97	0,96	133,79	0,95	133,81	0,95
	0,40	140,32	0,98	138,15	0,98	138,17	0,98
	0,45	145,68	0,98	143,57	0,98	143,61	0,98
	0,50	147,13	0,99	144,93	0,99	144,96	0,99
	0,55	147,25	0,99	144,91	0,99	144,92	0,99
	0,60	151,41	1,00	149,11	0,99	149,13	0,99
	0,65	157,90	0,99	155,74	0,99	155,79	0,99
		E_{am}	144,30		142,08		142,10
LO75CC25	0,35	148,99	0,90	147,33	0,88	147,43	0,88
	0,40	156,18	0,94	154,65	0,94	154,78	0,94
	0,45	155,69	0,95	153,96	0,95	154,07	0,95
	0,50	160,91	0,97	159,25	0,96	159,38	0,96
	0,55	163,22	0,98	161,51	0,98	161,63	0,98
	0,60	168,68	0,99	167,04	0,99	167,18	0,99
	0,65	184,52	0,99	183,40	0,99	183,63	0,99
	0,70	200,62	0,99	199,98	0,99	200,30	0,99
		E_{am}	167,35		165,89		166,05

Tabela 5 - Energias de ativação da pirólise de todas as amostras calculadas pelos modelos cinéticos Ozawa, Starink e K.A.S. (cont.)

Amostra	Conversão (x)(%)	Modelos cinéticos isoconvercionais					
		Ozawa		Starink		K.A.S.	
		E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
LO100CC0	0,35	209,29	0,75	210,29	0,73	210,82	0,73
	0,40	205,36	0,83	205,99	0,82	206,48	0,80
	0,45	205,04	0,81	205,48	0,80	205,95	0,80
	0,50	195,87	0,76	195,73	0,75	196,10	0,75
	0,55	176,41	0,70	175,22	0,68	175,43	0,68
	0,60	157,73	0,59	155,51	0,56	155,56	0,56
	E_{am}	191,62		191,37		191,72	

De acordo com Xavier (2016), Ma et al. (2019) e Nardella et al. (2020), as retas obtidas por regressão linear simples a partir da aplicação dos modelos cinéticos isoconversionais, com condição de paralelismo entre si, representam uma similaridade no comportamento cinético. As retas que não apresentam essa condição de paralelismo não são consideradas no estudo cinético, pois, estão associadas a um processo físico e não químico de degradação térmica, visto que os modelos cinéticos isoconversionais consideram somente as equações de primeira ordem (BRIDGEWATER, 2004; CHEN et al., 2013). Com isso, considera-se a faixa de conversão na qual é possível observar essa condição de paralelismo entre as retas para a estimativa das energias de ativação (E_a), com exceção do modelo de Kissinger, no qual se obtém apenas uma reta baseada na temperatura de pico da reação.

Foi observada essa condição de paralelismo para as diferentes amostras testadas, nas seguintes faixas de conversão de: 30 a 75% para a amostra LO0CC100; 30 a 65% para a amostra LO25CC75; 30 a 65% para a amostra LO50CC50; 35 a 70% para a amostra LO75CC25; e 35 a 60% para a amostra LO100CC0. Portanto, a faixa de conversão que apresentou essa condição de paralelismo está apresentada na Tabela 5, com os respectivos valores de (E_a) e coeficientes de correlação, além da energia de ativação média, calculados a partir dos modelos cinéticos isoconvercionais de Ozawa, Starink e K.A.S, de todas as amostras.

Na Tabela 5 pode-se observar que os coeficientes de correlação dos modelos cinéticos isoconvercionais de Ozawa, Starink e K.A.S. foram aceitáveis para as amostras LO0CC100, LO25CC75, LO50CC50, LO75CC25, apresentando R^2 superiores a 0,85, indicando alto grau de correlação linear entre as variáveis. Ou seja, tais modelos foram adequados para descrever o comportamento cinético das reações de pirólise. Já para a amostra LO100CC0, os coeficientes de cor-

relação indicam que os modelos adotados possuem uma correlação linear moderada entre as variáveis, indicando que a modelagem cinética linear para esta amostra não é totalmente descritiva. Igualmente, na Tabela 6 são apresentados os valores da energia de ativação e seus coeficientes de correlação para as diferentes amostras, calculados a partir do modelo cinético isoconvercional de Kissinger.

Para as mesmas amostras os modelos cinéticos estimaram valores de (E_a) próximos ou similares. Enquanto que entre as amostras houve uma variação das (E_a), e isso está relacionado à composição das amostras (SAHOO et al., 2021). Um comportamento que foi possível observar na Tabela 5 é que a energia de ativação diminuiu à medida que se aumentou a fração de lodo da indústria de celulose e papel até 50% em relação à casca de café, até atingir um ponto mínimo de (E_a). Porém, nas amostras com fração de lodo superior a 50% a energia de ativação aumentou até seu ponto máximo de cerca de 191 kJ/mol.

Ainda, da mesma forma como os componentes da biomassa lignocelulósica possuem suas respectivas faixas de degradação térmica, pode-se observar faixas para energia de ativação entre eles. De acordo com, Vamvuka et al. (2003) e Chen et al. (2013), a celulose, hemicelulose e lignina apresentam faixa de energia de ativação de 145 a 285, 90 a 125 e 30 a 39 kJ/mol, respectivamente.

Tabela 6 - Energias de ativação das amostras calculadas pelo modelo cinético de Kissinger

Amostra	E_a (kJ/mol)	R^2
LO0CC100	89,52	0,98
LO25CC75	150,39	0,87
LO50CC50	151,53	0,98
LO75CC25	114,62	0,99
LO100CC0	94,63	0,99

Segundo Riegel et al. (2008), de forma geral, as biomassas lignocelulósicas assumem uma faixa de (E_a) de 150 a 200 kJ/mol. Comparado aos resultados obtidos neste trabalho, as amostras LO0CC100, LO25CC75 e LO50CC50 estão próximas ao limite inferior, e para as amostras LO75CC25 e LO100CC0 foram obtidos (E_a) de cerca de 166 e 191 kJ/mol.

3.3 Parâmetros termodinâmicos

Segundo Wang et al. (2019), os parâmetros termodinâmicos são funções de estado que indicam o comportamento da transição do calor e a mudança de energia do sistema durante uma reação, seja ela

a absorção ou liberação, de acordo com a conversão de uma matéria. A Tabela 7 apresenta os valores dos parâmetros termodinâmicos calculados a partir das energias de ativação média (E_{am}), e os fatores de frequência k_0 calculados pelos modelos cinéticos isoconvercionais.

Todos os valores de (ΔH) encontrados foram positivos, indicando que a reação absorve o calor fornecido (WANG et al., 2019). Para os modelos de Ozawa, Starink e (K.A.S.), é possível observar que a amostra LO50CC50 absorve a menor quantidade de calor na reação de pirólise, enquanto essa afirmação não se torna verdadeira para o modelo de Kissinger.

Para os valores de (ΔG) encontrados, todos foram positivos, indicando uma reação não espontânea que precisa do fornecimento de energia para que ocorra (WANG et al., 2019). Para todas as amostras em todos os modelos cinéticos houve um sutil aumento da energia livre de Gibbs à medida que se aumentou a fração de lodo na mistura, variando sempre na faixa de 145 a 151 kJ/mol. Destaca-se que (ΔG) para o lodo da indústria de celulose e papel puro é maior que para a casca de café pura.

Tabela 7 - Estimativa dos parâmetros termodinâmicos de todas as amostras pelos diferentes modelos cinéticos

		Amostra					
		LO0CC100	LO25CC75	LO50CC50	LO75CC25	LO100CC0	
Modelos cinéticos isoconvercionais	Ozawa	ΔH (kJ/mol)	153,45	146,08	139,35	162,36	186,60
		ΔG (kJ/mol)	145,46	145,74	147,28	147,93	148,04
		ΔS (kJ/mol)	0,0136	0,0006	-0,0133	0,0240	0,0639
	Starink	ΔH (kJ/mol)	151,86	144,23	137,13	160,90	186,35
		ΔG (kJ/mol)	145,50	145,80	147,36	147,97	148,05
		ΔS (kJ/mol)	0,0108	-0,0027	-0,0172	0,0215	0,0635
	K.A.S.	ΔH (kJ/mol)	151,98	144,31	137,16	161,06	186,71
		ΔG (kJ/mol)	145,50	145,79	147,36	147,96	148,04
		ΔS (kJ/mol)	0,0110	-0,0025	-0,0172	0,0218	0,0641
Kissinger	ΔH (kJ/mol)	126,16	145,48	146,58	109,63	89,62	
	ΔG (kJ/mol)	146,38	145,75	147,04	149,81	151,58	
	ΔS (kJ/mol)	-0,0343	-0,0005	-0,0008	-0,0670	-0,1027	

A variação de entropia mensura o grau de desordem ou aleatoriedade das reações (WANG et al., 2019). Para o modelo cinético de Kissinger, foram encontrados todos os valores de (ΔS) negativos, já para os modelos de Ozawa, Starink e (K.A.S.) não foi possível identificar um padrão de comportamento para este parâmetro termodinâmico, porém para a amostra LO50CC50, em todos os modelos, foram encon-

trados valores de (ΔS) negativos. Apesar disso, todos os valores absolutos encontrados para (ΔS) foram muito pequenos, não apresentando significativos grau de desordem das reações tanto para mais quanto para menos, podendo afirmar que as reações estão próximas do seu equilíbrio.

4. CONCLUSÕES

As análises imediatas das biomassas possibilitaram a identificação das frações de umidade e sólidos voláteis e fixos, em que ambas apresentaram resultados desejáveis na destinação para fins energéticos, de acordo com a literatura.

A casca de café apresentou alto teor de voláteis e baixa umidade, que são favoráveis para o processo. O lodo, igualmente, apresentou alto teor de voláteis, mas em contrapartida apresentou alto teor de umidade. Porém, qualquer tipo de lodo apresenta teores de umidade elevados tendo em vista que este resíduo está associado ao tratamento de águas e efluentes, mas é comum o emprego de tecnologias de desaguamento e secagem a montante dos processos de aproveitamento energético. Apesar disso, o lodo é altamente indicado para processos termoquímicos de conversão energética, considerando o contraponto entre os benefícios gerados por esta e os possíveis danos ao meio ambiente proporcionados pela destinação final de resíduos desta natureza em aterros sanitários.

As análises termogravimétricas viabilizaram a compreensão do comportamento das reações de pirólise das substâncias puras de lodo e casca de café e suas respectivas misturas. Desta forma, foi possível identificar três diferentes etapas no processo de degradação térmica, sendo elas: perda de umidade e extrativos (até ~450 K); celulose, hemicelulose e parte da lignina (~450 a 710 K) e; lignina remanescente (~710 a 800 K).

A interação entre as biomassas também foi investigada por meio das análises termogravimétricas das substâncias puras e suas misturas. A maioria das misturas nas diferentes taxas de aquecimento apresentou um efeito de interação sinérgico positivo, com destaque para a amostra LO75CC25.

Por fim, tendo em vista que a geração desses resíduos é crescente e a importância de se estudar uma destinação final viável para reduzir os possíveis impactos à sociedade e ao meio ambiente, este estudo concluiu que, a pirólise das substâncias puras e suas misturas é aconselhável e vantajosa com base nas premissas da gestão de resíduos sólidos, sendo que a adição de lodo da indústria de celulose e papel na casca de café ocorreu na diminuição da energia exigida para reação. Desta forma, a amostra que obteve os melhores resultados foi a LO50CC50, com menores valores de E_a e ΔH , indicando

um menor gasto com fornecimento de energia. E para a taxa de aquecimento de 20 K/min obteve-se a terceira maior interação sinérgica positiva.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, M. S.; MEHMOOD, M. A.; ALAYED, O. S.; YE, G.; LUO, H.; IBRAHIM, M.; RASHID, U.; NEHDI, I. A.; & QADIR, G. (2017). Kinetic analyses and pyrolytic behavior of Para grass (*Urochloa mutica*) for its bioenergy potential. *Bioresource technology*, 224, 708-713. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.090>

AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. (1971). Joint convention of four electrical institutes. Report Chiba Institute and Technology, 16, 22-31.

ANDREOLI, C. V. (2006). Alternativas de uso de resíduos do saneamento. Rio de Janeiro: ABES.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (2005). BBR 10007 – Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT.

BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; RICE, E. W (ED.). (2017). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (23a ed.). American Water Works Association.

BORGES, F.; SELLIN, N.; MEDEIROS, S. H. W. (2008). Caracterização e avaliação de lodos de efluentes sanitário e industrial como biomassa na geração de energia. *Ciência & Engenharia*, 17(1-2), 27-32.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. (1993). Manual de tratamento de águas residuárias industriais. São Paulo: Cetesb.

BRIDGEWATER, A. V. (2004). Biomass fast pyrolysis. *Thermal science*, 8(2), 21-50. <https://doi.org/10.2298/TSCI0402021B>

CEYLAN, S.; TOPÇU, Y. (2014). Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis. *Bioresource technology*, 156, 182-188. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.040>

CHANDRASEKARAN, A.; RAMACHANDRAN, S.; SUBBIAH, S. (2017). Determination of kinetic parameters in the pyrolysis operation and thermal behavior of *Prosopis juliflora* using thermogravimetric analysis. *Bioresource technology*, 233, 413-422. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.119>

CHEN, D.; ZHENG, Y.; ZHU, X. (2013). In-depth investigation on the pyrolysis kinetics of raw biomass, Part I: Kinetic analysis for the drying and devolatilization stages. *Bioresource Technology*, 131, 40-46. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.136>

CHEN, N.; REN, J.; YE, Z.; XU, Q.; LIU, J.; SUN, S. (2017). Study on vacuum pyrolysis of coffee industrial residue for bio-oil production. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 59, 1-7. Recuperado de: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/59/1/012065/meta>

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. (2004). Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. Energy & fuels, 18(2), 590-598. <https://doi.org/10.1021/ef034067u>

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. (2020). Balanço Energético Nacional: ano base 2019. Recuperado de: <https://www.epe.gov.br/pt/impressao/noticias/balanco-energetico-nacional-2020-ano-base-2019>.

EMBRAPA. Seis maiores estados produtores dos cafés do Brasil atingiram 98% do volume da safra de 2017. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/31081641/seis-maiores-estados-produtores-dos-cafes-do-brasil-atingiram-98-do-volume-da-safra-de-2017>. Acesso em 22 de Março de 2023

FERRÃO, R.; FONSECA, A. D.; FERRÃO, M.; DE MUNER, L. H. (2017). Café Conilon: atualizada e ampliada. Vitória: Incaper.

FONTS, I.; AZUARA, M.; GEA, G.; MURILLO, M. B. (2009). Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 85(1-2), 184-191. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.003>

HU, M.; WANG, X.; CHEN, J.; YANG, P.; LIU, C.; XIAO, B.; GUO, D. (2017). Kinetic study and syngas production from pyrolysis of forestry waste. Energy conversion and management, 135, 453-462. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.12.086>

HUANG, Y. F.; CHIUEH, P. T.; LO, S. L. (2016). A review on microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass. Sustainable Environment Research, 26(3), 103-109. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2016.04.012>

HUANG, Y.; LIU, H.; YUAN, H. (2018) Hmill of lignins from crop straw and softwood. Journal of analytical and applied pyrolysis, 134, 25-34. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.04.008>

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. (2020). Key World Energy Statistics 2019. Recuperado de: <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2020>.

JAMALI, M. K.; KAZI, T. G.; ARAIN, M. B.; AFRIDI, H. I.; JALBANI, N.; MEMON, A. R. (2007). Heavy metal contents of vegetables grown in soil, irrigated with mixtures of wastewater and sewage sludge in Pakistan, using ultrasonic-assisted pseudo-digestion. Journal of Agronomy and Crop Science, 193(3), 218-228. <https://doi.org/10.1111/j.1439-037X.2007.00261.x>

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126-1140. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>

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

LEWANDROWSKI, J.; ROSENFELD, J.; PAPE, D.; HENDRICKSON, T.; JAGLO, K.; MOFFROID, K. (2020). The greenhouse gas benefits of corn ethanol—assessing recent evidence. *Biofuels*, 11(3), 361-375. <https://doi.org/10.1080/17597269.2018.1546488>

LI, H.; LI, J.; FAN, X.; LI, X.; GAO, X. (2019). Insights into the synergistic effect for co-pyrolysis of oil sands and biomass using microwave irradiation. *Fuel*, 239, 219-229. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.139>

LIMA, M. D. J. (2018). Determinação da cinética de reação e condições operacionais da pirólise da casca de café em leito fixo. (Dissertação de mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, ES, Brasil.

LOPES, P. Z. S. (2020). Co-combustão de polietileno e casca de coco: avaliação cinética e termodinâmica. (Dissertação de mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, ES, Brasil.

MA, J.; LUO, H.; LI, Y.; LIU, Z.; LI, D.; GAI, C.; JIAO, W. (2019). Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of the hydrochars derived from co-hydrothermal carbonization of sawdust and sewage sludge using thermogravimetric analysis. *Bioresource technology*, 282, 133-141. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.007>

MALLICK, D.;PODDAR, M. K.; MAHANTA, P.; MOHOLKAR, V. S. (2018). Discernment of synergism in pyrolysis of biomass blends using thermogravimetric analysis. *Bioresource technology*, 261, 294-305. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.011>

MANARA, P.; ZABANIOTOU, A. (2012). Towards sewage sludge based biofuels via thermochemical conversion - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 2566-2582. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.074>

MCKENDRY, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource technology*, 83(1), 37-46. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)

MURTHY, P. S.; NAIDU, M. M. (2012). Sustainable management of coffee industry by-products and value addition - A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 66, 45-58. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2012.06.005>ERR

MÜSELLIM, E.; TAHIR, M. H.; AHMAD, M. S.; CEYLAN, S. (2018). Thermokinetic and TG/DSC-FTIR study of pea waste biomass pyrolysis. *Applied Thermal Engineering*, 137, 54-61. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.03.050>

NARDELLA, F.; MATTONAI, M.; RIBECHINI, E. (2020). Evolved gas analysis-mass spectrometry and isoconversional methods for the estimation of component-specific kinetic data in wood pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 145, 104725. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104725>

ONG, H. C.; CHEN, W. H.; SINGH, Y.; GAN, Y. Y.; CHEN, C. Y.; SHOW, P. L. (2020). A state-of-the-art review on thermochemical conversion of biomass for biofuel production: A TG-FTIR approach. *Energy Conversion and Management*, 209, 112634. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112634>

OPIA, A. C.; HAMID, M. K. B. A.; SYAHRULLAIL, S.; ABD RAHIM, A. B.; JOHNSON, C. A. (2020). Biomass as a potential source of sustainable fuel, chemical and tribological materials—Overview. *Materials Today: Proceedings*, 39(2), 922-928. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.045>

OZAWA, T. (1965). A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38(11), 1881-1886. <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>

PIMENTEL, F. S. (2019). Co-pirólise de casca de café e polietileno de baixa densidade. (Dissertação de mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, ES, Brasil.

QUAN, C.; GAO, N. (2016). Copyrolysis of biomass and coal: a review of effects of copyrolysis parameters, product properties, and synergistic mechanisms. *BioMed research international*, 2016, 1-11. <https://doi.org/10.1155/2016/6197867>

RIEGEL, I.; MOURA, A. B.; MORISSO, F. D. P.; MELLO, F. D. S. (2008). Thermogravimetric analysis of the pyrolysis of *Acacia mearnsii* de Wild. harvested in Rio Grande do Sul, Brazil. *Revista Árvore*, 32(3), 533-543. <https://doi.org/10.1590/S0100-67622008000300014>

SAENGER, M.; HARTGE, E. U.; WERTHER, J.; OGADA, T.; SIAGI, Z. (2001). Combustion of coffee husks. *Renewable Energy*, 23(1), 103-121. [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(00\)00106-3](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(00)00106-3)

SAHOO, A.; KUMAR, S.; KUMAR, J.; BHASKAR, T. (2021). A detailed assessment of pyrolysis kinetics of invasive lignocellulosic biomasses (*Prosopis juliflora* and *Lantana camara*) by thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 319, 124060. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124060>

STARINK, M. J. (1996). A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate. *Thermochimica Acta*, 288, 97-104. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(96\)03053-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(96)03053-5)

SUAREZ, J. A.; LUENGO, C. A.; FELFLI, F. F.; BEZZON, G.; BEATÓN, P. A. (2000). Thermochemical properties of Cuban biomass. *Energy Sources*, 22(10), 851-857. <https://doi.org/10.1080/00908310051128156>

TURNER, T.; WHEELER, R.; OLIVER, I. W. (2022). Evaluating land application of pulp and paper mill sludge: A review. *Journal of Environmental Management*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115439>

TRANVAN, L.; LEGRAND, V.; JACQUEMIN, F. (2014). Thermal decomposition kinetics of balsa wood: Kinetics and degradation mechanisms comparison between dry and moisturized materials. *Polymer degradation and stability*, 110, 208-215. <https://doi.org/10.1016/j.polym-degradstab.2014.09.004>

UZOEJINWA, B. B.; HE, X.; WANG, S.; ABOMOHRRA, A. E. F.; HU, Y.; WANG, Q. (2018). Co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a thermochemical conversion technology for high-grade biofuel production: Recent progress and future directions elsewhere worldwide. *Energy conversion and management*, 163, 468-492. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.004>

VAMVUKA, D.; KAKARAS, E.; KASTANAKI, E.; GRAMMELIS, P. (2003). Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. *Fuel*, 82(15-17), 1949-1960. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00153-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00153-4)

VAN GEEM, K. (2019). *Mathematical Modelling of Gas-Phase Complex Reaction Systems: Pyrolysis and Combustion* (Cap. 6, pp. 295-362). Amsterdam: Elsevier.

VEIGA, T. R. L. A. (2016). Síntese e caracterização de biocarvões de biomassa de casca de café e de madeira de eucalipto. (Dissertação de mestrado). Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, Brasil.

VELUCHAMY, C.; KALAMDHAD, A. S. (2017). Enhancement of hydrolysis of lignocellulose waste pulp and paper mill sludge through different heating processes on thermal pretreatment. *Journal of Cleaner Production*, 168, 219-226. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.040>

WANG, C.; WANG, X.; JIANG, X.; LI, F., LEI, Y.; LIN, Q. (2019). The thermal behavior and kinetics of co-combustion between sewage sludge and wheat straw. *Fuel Processing Technology*, 189, 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.02.024>

WANG, L.; HUSTAD, J. E.; SKREIBERG, Ø.; SKJEVRAK, G.; GRØNLI, M. (2012). A critical review on additives to reduce ash related operation problems in biomass combustion applications. *Energy Procedia*, 20, 20-29. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.03.004>

WANG, S.; WEN, Y.; HAMMARSTRÖM, H.; JÖNSSON, P. G.; YANG, W. (2021). Pyrolysis behaviour, kinetics and thermodynamic data of hydrothermal carbonization–Treated pulp and paper mill sludge. *Renewable Energy*, 177, 1282-1292. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.06.027>

XAVIER, T. P. (2016). Contribuições para a pirólise da casca de macadâmia em leito de jorro cônico. (Tese de doutorado). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, Brasil.

XIAO, R.; YANG, W.; CONG, X.; DONG, K.; XU, J.; WANG, D.; YANG, X. (2020). Thermogravimetric analysis and reaction kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis. *Energy*, 201, 117537. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117537>

ZHANG, J.; JIN, J.; WANG, M.; NAIDU, R.; LIU, Y.; MAN, Y. B.; LIANG, X.; WONG, M. H.; CHIRISTIE, P.; ZHANG, Y.; SONG, C.; SHAN, S. (2020). Co-pyrolysis of sewage sludge and rice husk/bamboo sawdust for biochar with high aromaticity and low metal mobility. *Environmental Research*, 191, 110034. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110034>

ZHANG, Z.; BEI, H.; LI, H.; LI, X.; GAO, X. (2017). Understanding the co-pyrolysis behavior of indonesian oil sands and corn straw. *Energy & Fuels*, 31(3), 2538-2547. <https://doi.org/10.1021/acs.energy-fuels.6b02863>