



CO-COMBUSTÃO DE POLIETILENO E CASCA DE COCO: AVALIAÇÃO CINÉTICA E TERMODINÂMICA

PAULA Z. S. LOPES¹, THIAGO P. XAVIER², TAISA S. LIRA^{1,2*}

¹Universidade Federal do Espírito Santo, Programa de Pós-Graduação em Energia

²Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Engenharias e Tecnologia

*e-mail: taisa.lira@ufes.br

RESUMO - Entre os diferentes métodos de utilização da biomassa, a co-combustão é considerada uma boa opção devido ao seu potencial na redução de problemas operacionais relacionados às cinzas da biomassa. O objetivo deste trabalho foi investigar as características cinéticas e termodinâmicas da combustão da casca de coco (CC), polietileno de baixa densidade (PEBD) e suas misturas com 25, 50, 75% em massa de PEBD. Para isso, foram realizadas análises termogravimétricas em atmosfera de ar sintético a 100 ml/min. As amostras foram aquecidas até 1173 K, nas taxas de aquecimento de 10, 30 e 50 K/min. A energia de ativação foi avaliada pelos métodos isoconversionais de Ozawa, KAS e Starink. A menor energia de ativação média foi obtida na proporção de 25% de PEBD (103,22 kJ/mol). Foi observada sinergia devido à interação entre os radicais formados pela decomposição da lignina e do PEBD favorecendo a produção de voláteis. Pela determinação dos parâmetros termodinâmicos, observou-se que a proporção de mistura de 25% de PEBD requereu menor energia de reação, com valores de Entalpia, Entropia e Energia Livre de Gibbs menores que para a CC pura, sendo esta considerada a melhor condição para a co-combustão de CC e PEBD.

INTRODUÇÃO

Entre vários métodos de utilização da biomassa, a combustão para geração de calor e eletricidade é considerada uma boa opção para recuperação de energia (Kubacki *et al.*, 2012). Algumas propriedades inerentes da biomassa, no entanto, podem limitar sua aplicação na geração de energia. Impurezas como metais alcalinos e halogênios presentes em algumas biomassas podem causar problemas operacionais relacionados à escória, incrustação e corrosão, que levam a custos extras para limpeza e manutenção dos sistemas de combustão (Wang *et al.*, 2012).

Dentre as tecnologias que vêm sendo estudadas para mitigar esses problemas operacionais, a co-combustão (quando há a mistura da biomassa com combustíveis com baixa tendência à incrustação) vem se

destacando devido ao potencial de redução de problemas relacionados às cinzas da biomassa.

Entre as pesquisas encontradas sobre co-combustão, destaca-se a utilização de biomassas de resíduos agroindustriais e urbanos (Li *et al.*, 2011; Peng *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2019; Xie e Ma, 2013). Em grande parte desses estudos, a co-combustão da biomassa é feita com algum tipo de carvão mineral, devido às suas características de combustão. Porém, além da mistura com combustíveis fósseis, a biomassa também pode ser misturada com outros resíduos sólidos de alto poder calorífico, como plásticos, por exemplo (Gebreegziabher *et al.*, 2013).

Os plásticos são materiais poliméricos versáteis e seu consumo vem crescendo a uma taxa de aproximadamente 10% ao ano desde 1950 (Sajdak, 2017). Eles são empregados em uma ampla variedade de aplicações que vão desde o uso doméstico até produtos industriais. Apesar de técnicas para reciclagem terem sido

desenvolvidas e do volume crescente de plásticos reciclados, uma fração dos materiais plásticos usados em todo o mundo é incorporada ao lixo urbano.

Dentre os alimentos amplamente cultivados no mundo, o coco verde é uma fruta tropical cujo consumo vem crescendo nos últimos anos. Em 2016, foram produzidas 59,75 milhões de toneladas de coco (Food and Agriculture Organization, 2019). Porém, a maior parte das cascas de coco, subproduto do consumo e da industrialização da água de coco, tem sido descartada sem reaproveitamento. Este resíduo compreende cerca de 85% do peso bruto da fruta e causa diversos transtornos no ambiente urbano, devido ao longo tempo de decomposição (entre 8 e 12 anos) e por requerer maior espaço, em função da sua forma e constituição de difícil compactação (Corradini *et al.*, 2009).

Diante do exposto, o principal objetivo deste trabalho foi investigar as características cinéticas e termodinâmicas da combustão da casca de coco (CC), polietileno de baixa densidade (PEBD) e suas misturas. Para isto, os efeitos da razão de mistura e taxa de aquecimento sobre a interação sinérgica, energia de ativação e parâmetros termodinâmicos foram analisados.

METODOLOGIA

Preparo das Amostras

Primeiramente, o polietileno de baixa densidade (PEBD) e as cascas de coco (CC) foram moídos em moinho de facas e em seguida peneirados, obtendo-se amostras com granulometria entre 140 e 170 *mesh* (0,105 e 0,088 mm). Posteriormente, as misturas foram preparadas com 0, 25, 50, 75 e 100%, em massa de PEBD, com o auxílio de uma balança analítica.

Análise Termogravimétrica

As amostras com massa inicial de 3,2 ±0,4 mg foram colocadas na microbalança do equipamento Shimadzu DTG-60 em cadinho de alumina e foram aquecidas até 1173,15 K em atmosfera de ar sintético (proporção de N₂/O₂ igual a 79/21%) a 100 ml/min. As taxas de aquecimento utilizadas foram 10, 30 e 50 K/min. Para cada uma das taxas, fez-se uma

análise do branco com o cadinho vazio, de forma que fosse verificada qualquer variação de massa provocada pela sensibilidade do aparelho.

Efeito Sinérgico

O efeito sinérgico entre CC e PEBD foi determinado pela diferença entre a perda de massa experimental e teórica, de acordo com a Equação 2 (Wang *et al.*, 2019):

$$\Delta W = TG_{experimental} - TG_{calculado} \quad (1)$$

A perda de massa teórica foi calculada a partir da Equação 2:

$$TG_{calculado} = w_{PE}TG_{PE} + w_{CC}TG_{CC} \quad (2)$$

em que TG_{PE} e TG_{CC} são as perdas de massa dos materiais puros e w_{PE} e w_{CC} são as razões de PEBD e CC na mistura, respectivamente.

Métodos Isoconversionais

Na análise termogravimétrica de um material, a conversão fracionária é determinada em termos de mudança de massa de acordo com a Equação 3:

$$X = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (3)$$

em que X é a fração de perda de massa no tempo t, m₀ é a massa inicial, m_t é a massa no instante t e m_∞ é a massa residual.

Neste trabalho, foram utilizados os modelos isoconversionais integrais de Ozawa (Ozawa, 1965), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (Akahira e Sunose, 1971) e Starink (H. Xie *et al.*, 2013), que correspondem as Equações 4, 5 e 6, respectivamente.

$$\ln\beta = -1,0518 \frac{Ea}{RT} + \ln\left(\frac{AEa}{R}\right) - \ln[g(X)] - 5,3305 \quad (4)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{g(X)Ea}\right] - \frac{Ea}{RT} \quad (5)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1,92}}\right) = -1,0008 \frac{Ea}{RT} + \ln\left(\frac{AR^{0,92}}{g(X)Ea^{0,92}}\right) - 0,312 \quad (6)$$

A energia de ativação foi estimada a partir do coeficiente angular da reta obtido por regressão linear simples para cada um dos modelos isoconversionais.

Parâmetros Termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos Entalpia (ΔH), Energia Livre de Gibbs (ΔG) e Entropia (ΔS) foram calculados por meio das Equações 7, 8 e 9 (Kim *et al.*, 2010).

$$\Delta H = E_a - RT \quad (7)$$

$$\Delta G = E_a + RT_p \ln \left(\frac{K_B T_p}{hA} \right) \quad (8)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_p} \quad (9)$$

onde K_B é a constante de Boltzmann, h é a constante de Planck e T_p é a temperatura de pico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características de Combustão de CC e PE Puros

Verifica-se na Figura 1 que a taxa máxima de conversão da CC se eleva com o aumento da taxa de aquecimento. Isso acontece devido à alta energia térmica disponível que favorece uma melhor transferência de calor entre a vizinhança e o interior da partícula, levando, assim, a maiores taxas máximas de perda de massa (Lopes, 2016). Já na Figura 2, observa-se que a decomposição do PEBD ocorre em apenas um estágio, onde acontece a degradação dos hidrocarbonetos, entre 497 e 882 K, e que não há etapa de perda de água como na amostra de CC.

Também é possível observar uma mudança de comportamento para o PEBD na Figura 2. Para a taxa de aquecimento de 10 K/min, são identificados três picos que vão se sobrepondo à medida que a taxa de aquecimento vai aumentando. Esse comportamento se difere do que foi encontrado por Pimentel (2019) na pirólise realizada com o mesmo material, em que foi obtido um único pico para a degradação térmica, para as taxas de

aquecimento de 10, 30, 40 e 50 K/min. De acordo com Vyazovkin *et al.*, (2011), taxas maiores que 20 K/min podem influenciar a cinética da decomposição. Isso poderia explicar as mudanças que ocorreram para os dois materiais, à medida que a taxa de aquecimento aumentou.

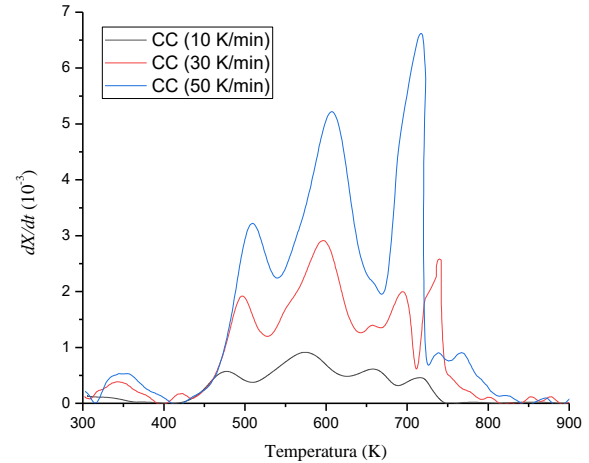


Figura 1: Taxa de conversão da CC em função da temperatura.

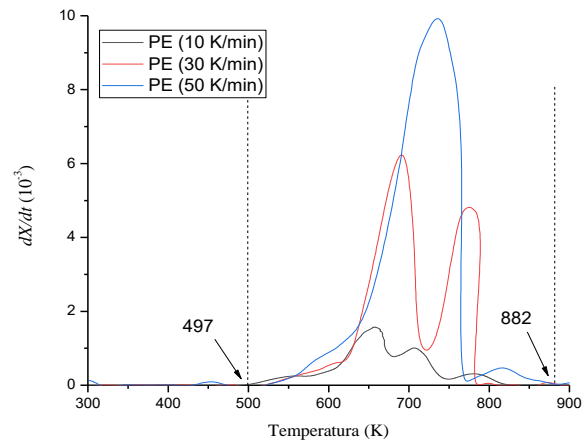


Figura 2: Taxa de conversão do PEBD em função da temperatura.

Para melhor visualizar as etapas de decomposição térmica da CC, foi elaborada a Figura 3, na qual é possível identificar quatro picos na curva da taxa de conversão (dX/dt) da CC para a taxa de aquecimento de 10 K/min. A decomposição térmica dessa biomassa é caracterizada pela presença de quatro etapas nas quais provavelmente ocorrem as seguintes transformações: (I) desidratação, (II) pirólise oxidativa, (III) combustão e (IV) fim da reação.

- I. A primeira etapa é caracterizada pela eliminação de água presente na biomassa. Este estágio ocorreu entre a temperatura ambiente e 414 K, sendo observado aproximadamente 5% de perda de massa;
- II. A segunda etapa, que ocorre entre 414 e 627 K, corresponde à pirólise oxidativa, na qual acontece a liberação de voláteis devido à quebra da hemicelulose e da celulose e formação de material carbonoso (Rueda-ordóñez e Tannous, 2016; López-González *et al.*, 2013; Jeguirim *et al.*, 2010). Na curva dX/dt da CC, esta etapa é identificada pela presença de dois picos. Algumas biomassas apresentam dois picos na região de pirólise oxidativa, correspondentes à decomposição da hemicelulose e da celulose, respectivamente. López-González *et al.* (2013) fizeram em seu estudo a análise termogravimétrica da combustão de lignina e celulose puras, além de biomassas lenhosas. Eles observaram que para a celulose pura ocorre um pico em 627 K e para as biomassas lenhosas a decomposição da hemicelulose e da celulose, representada por dois picos, aconteceu entre 453 e 661 K, valores relativamente próximos aos encontrados neste estudo. Por outro lado, essa etapa também pode ter um pico associado aos extrativos presentes na amostra analisada. De acordo com a caracterização realizada por Agrizzi (2017), este material contém 36,65% de extrativos, 21,65% de hemicelulose e 10,67% de celulose, totalizando aproximadamente 69% de massa, estando coerente com a perda de massa registrada no final dessa etapa;
- III. Na terceira etapa, entre 627 e 756 K, ocorre a oxidação da lignina e do material carbonoso formado na etapa anterior (Rueda-ordóñez e Tannous, 2016; López-González *et al.*, 2013; Jeguirim *et al.*, 2010). López-González *et al.* (2013) observaram em seu estudo que a lignina pura apresenta dois picos no seu processo de degradação térmica: um em 670 e outro em 754 K, enquanto para as biomassas lenhosas, os autores relataram que a lignina presente na biomassa foi oxidada na faixa entre 641 e 873 K;

- IV. Nesta etapa quase não há mais perda de massa, determinando o fim da reação (Tang *et al.*, 2018). Foi observada uma pequena oscilação na curva da taxa de conversão pela temperatura para todas as taxas de aquecimento em temperaturas acima de 756, 820 e 848 K, para as taxas de 10, 30 e 50 K/min, respectivamente, que pode ser associada à decomposição de matéria inorgânica como carbonatos (López-González *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2019).

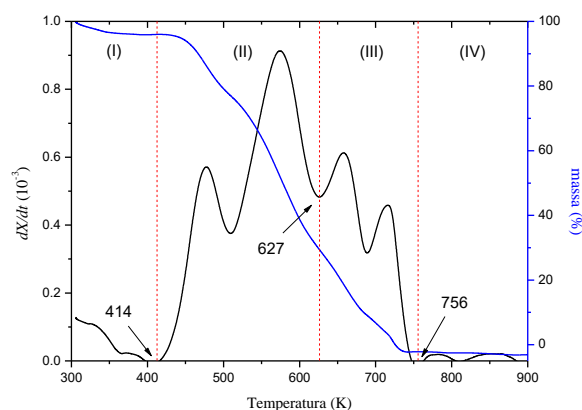


Figura 3: Taxa de degradação térmica da CC para a taxa de aquecimento de 10 K/min.

É possível notar também na Figura 1 uma mudança no comportamento dos picos presentes na terceira etapa da decomposição da CC. Para a taxa de aquecimento de 10 K/min, o pico mais significativo, ou seja, o que está associado à taxa máxima de conversão, é o atribuído à degradação da celulose. Já para a taxa de 50 K/min, o pico mais significativo é o associado à degradação da lignina.

Características de Co-combustão de CC e PE

Com base na comparação com os dados obtidos para os materiais puros, as curvas das taxas de conversão do processo da decomposição térmica das misturas foram divididas em 4 etapas, como apresentado na Figura 4 para a mistura 50PE50CC. Relacionando os picos da decomposição dos compostos da CC, bem como do PEBD, com os picos apresentados na análise da mistura 50PE50CC, foi possível identificar as contribuições de cada material no processo de co-combustão.

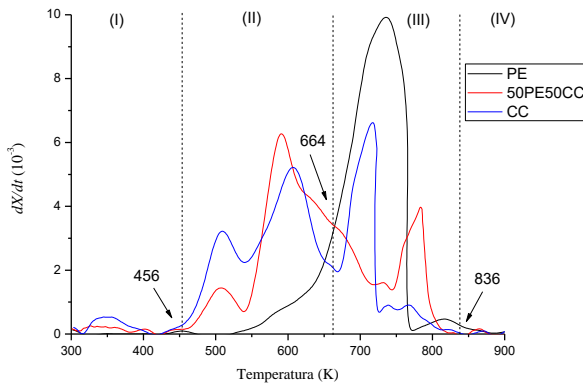


Figura 4: Curvas de taxa de conversão em função da temperatura da mistura 50PE50CC e dos materiais puros para a taxa de aquecimento de 50 K/min.

A mesma divisão em etapas foi feita para a degradação térmica das amostras com diferentes proporções de PEBD, para a taxa de aquecimento de 50 K/min, como mostrado na Figura 5.

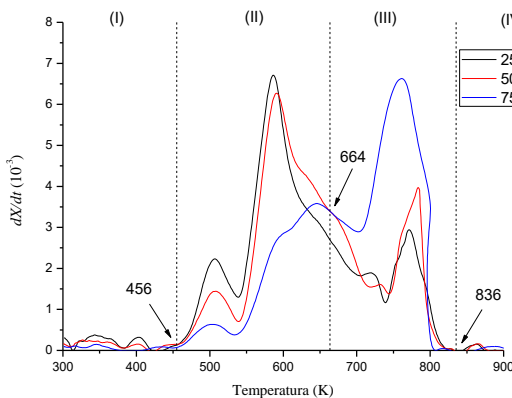


Figura 5: Curvas de taxa de conversão em função da temperatura das misturas para a taxa de aquecimento de 50 K/min.

Portanto, a partir das Figuras 4 e 5 é possível observar que a decomposição térmica das misturas de CC e PEBD é caracterizada por quatro etapas provavelmente descritas como:

- I. A primeira etapa corresponde a eliminação de umidade presente na CC. Dessa forma, à medida que aumenta a proporção de PEBD na mistura, menos evidente fica esta etapa;
- II. A segunda etapa é constituída principalmente pela degradação da hemicelulose, da celulose e extrativos contidos na CC. Por esse motivo, os picos identificados nessa etapa têm intensidade maior para proporções menores de PEBD;

III. Na terceira etapa ocorre principalmente a oxidação da lignina e do PEBD. Com isso, pode-se observar o aumento na intensidade do pico relacionado à degradação do PEBD à medida que aumenta a proporção desse material na mistura;

- IV. Assim como para a CC pura, foi observada uma pequena variação na quarta etapa, que pode ser associada à decomposição de matéria inorgânica, como os carbonatos (López-González *et al.*, 2013). Quanto maior for a proporção de polietileno na mistura, menos perceptível fica essa variação. Assim, a quarta etapa é onde quase não há mais perda de massa, determinando o fim reação (Tang *et al.*, 2018).

Para complementar a análise térmica, foram obtidos os valores de temperaturas de ignição (T_i), de pico (T_p) e final (T_f), bem como os valores de taxa de conversão correspondentes de cada amostra analisada. Esses dados estão apresentados na Tabela 1, na qual T_{p1} , T_{p2} , T_{p3} e T_{p4} indicam as temperaturas nos picos referentes à degradação dos compostos da CC e dos hidrocarbonetos do PEBD e o dX/dt_{max} indica a taxa máxima de conversão, sendo esta relacionada a maior quantidade de volátil liberado por unidade de temperatura, ou seja, a maior perda de massa por temperatura.

É possível observar que as temperaturas de pico, assim como as taxas máximas de conversão, aumentam à medida que a taxa de aquecimento aumenta. O aumento da taxa de aquecimento facilita a transferência de calor entre a vizinhança e o interior da partícula, e por isso a taxa de conversão da biomassa tem valores maiores. Ao mesmo tempo, o aumento da taxa de aquecimento leva ao atraso térmico da transferência de calor entre as partículas da amostra, que por sua vez eleva a temperatura de pico (Lopes, 2016). De forma semelhante, T_i e T_f também tiveram seus valores elevados com o aumento da taxa de aquecimento.

As temperaturas T_{p1} e T_{p2} tiveram valores próximos para CC e para as misturas com PEBD. Os valores de T_{p3} e T_{p4} se elevaram à medida que se aumentou a proporção em massa de PEBD, se aproximando dos valores de temperatura de pico do PEBD puro.

Tabela 1: Parâmetros característicos de combustão para as amostras de CC, PEBD e suas misturas.

Amostra	β (K/min)	T_i (K)	T_{p1} (K)	dX/dt^*	T_{p2} (K)	dX/dt^*	T_{p3} (K)	dX/dt^*	T_{p4} (K)	dX/dt^*	T_f (K)	dX/dt_{max}^*
CC	10	448,89	477,50	0,5711	574,35	0,9131	657,88	0,6128	716,35	0,4584	739,47	0,9131
	30	468,24	496,20	1,9190	596,98	2,9133	694,16	1,9982	739,86	2,5810	792,29	2,9133
	50	478,87	509,62	3,2199	606,96	5,2194	716,85	6,6211	767,15	0,9066	798,85	6,6211
25PE75CC	10	449,43	476,38	0,4988	577,37	0,8161	675,98	0,5230	727,19	0,5524	749,75	0,8161
	30	467,63	492,80	1,2789	565,90	5,1789	710,27	1,2791	762,63	2,7987	779,12	5,1789
	50	479,23	506,95	2,2305	586,18	6,7119	719,32	1,8925	771,07	2,9405	798,11	6,7119
50PE50CC	10	447,81	471,35	0,2764	532,40	1,2390	693,74	0,3923	750,41	0,8851	766,47	1,2390
	30	468,16	490,79	0,9388	568,44	4,7857	717,16	0,9634	778,20	3,7273	804,71	4,7857
	50	477,76	507,65	1,4412	591,02	6,2719	730,73	1,6062	783,32	3,9700	802,76	6,2719
75PE25CC	10	442,88	475,77	0,1544	533,43	0,5232	688,46	1,3086	757,91	2,1192	784,28	2,1192
	30	458,78	491,63	0,3396	633,91	1,9115	706,47	1,9200	776,09	4,6118	804,53	4,6118
	50	466,60	503,38	0,6342	645,83	3,5823	761,08	6,6281	—	—	813,88	6,6281
PE	10	626,29	657,18	1,5729	706,67	1,0090	780,46	0,3088	—	—	807,22	1,5729
	30	650,80	690,90	6,2307	774,99	4,8152	—	—	—	—	811,49	6,2307
	50	673,71	735,22	9,9216	817,23	0,4679	—	—	—	—	850,09	9,9216

*(10^{-3} /K)

Assim como as temperaturas dos dois primeiros picos, a T_i para as misturas teve valores parecidos aos da amostra de CC pura, enquanto que T_f aumentou à medida que se aumentou a massa de PEBD na mistura, sendo a T_f para a amostra 75PE25CC mais próxima da T_f para a amostra de PEBD puro.

Por fim, percebe-se que para as misturas com até 50% de PEBD, o dX/dt_{max} ocorre no segundo pico, referente à degradação da celulose. Já para a mistura com 75% de PEBD, a taxa máxima de conversão ocorre na terceira etapa, no pico referente à decomposição do PEBD.

Interação entre CC e PEBD

Para investigar a interação entre CC e PEBD, as curvas teóricas de TG das misturas foram calculadas a partir dos dados de perda de massa dos materiais puros (Equação 2). Então, o efeito sinérgico (ΔW) foi calculado através da Equação 1 para explicitar a interação entre os dois combustíveis durante a co-combustão. Esta interação está relacionada à quantidade de produtos voláteis formados. Valores de ΔW menores que zero indicam que a interação é supressora e valores maiores que zero indicam que a interação é sinérgica (Wang *et al.*, 2019). Assim, a obtenção de valores positivos indica maior liberação de voláteis em relação à soma dos produtos puros, enquanto que valores

negativos indicam uma redução na volatilização (Pimentel, 2019). O comportamento do efeito sinérgico durante a decomposição térmica das misturas é apresentado nas Figuras 6, 7 e 8.

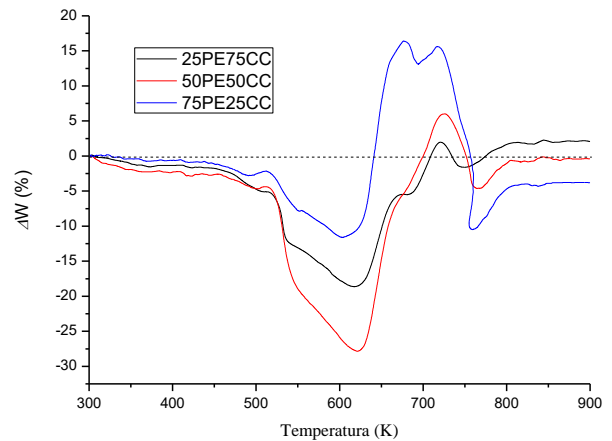


Figura 6: Efeito sinérgico para as misturas a uma taxa de aquecimento de 10 K/min.

Avaliando o comportamento do efeito sinérgico com um todo com base na Figura 8, pode-se perceber que até aproximadamente 475 K, que corresponde à etapa de perda de água, praticamente não há interação entre os materiais, isto é, os valores de perda de massa teóricos ficaram próximos dos experimentais (ΔW próximo de zero).

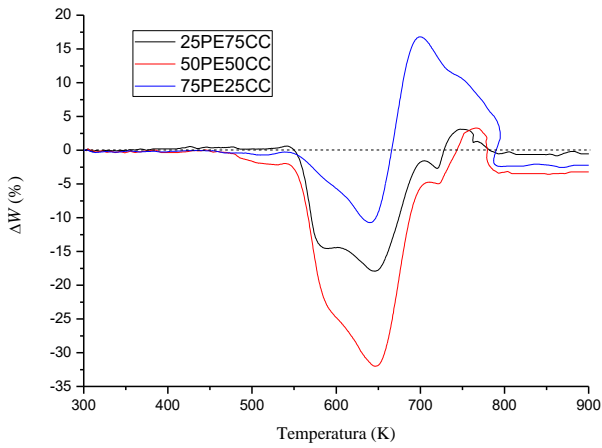


Figura 7: Efeito sinérgico para as misturas a uma taxa de aquecimento de 30 K/min.

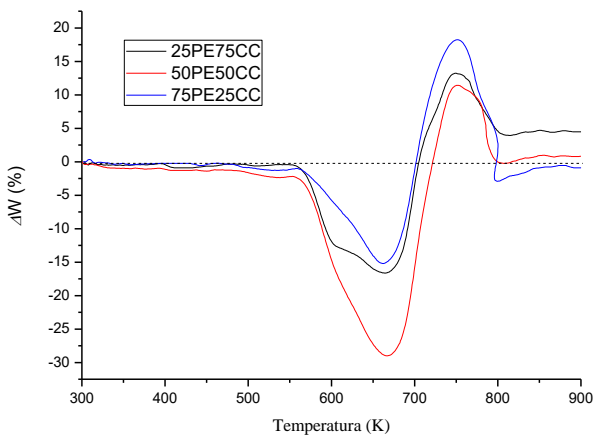


Figura 8: Efeito sinérgico para as misturas a uma taxa de aquecimento de 50 K/min.

A partir de aproximadamente 560 K, as curvas teóricas excederam as curvas experimentais (ΔW menor que zero). O pico mínimo aconteceu por volta de 670 K. Esta temperatura foi semelhante à temperatura em que se inicia a terceira etapa do processo de combustão das misturas, indicada na Figura 5. Isso sugere que ocorreu a interação entre os radicais formados pela decomposição térmica da lignina da CC e do PEBD na terceira etapa e, por isso, a partir do início da etapa a interação supressora foi diminuindo até se tornar sinérgica.

A partir de aproximadamente 700 K, a interação deixou de ser supressora e passou a ser sinérgica, ou seja, passou a favorecer a produção de voláteis. O pico máximo aconteceu por volta de 750 K. Esta temperatura foi semelhante à temperatura do pico que indica

a decomposição do PEBD. O desvio máximo correspondente ao pico máximo da curva (ΔW_{max}) foi de 18,328, sugerindo que houve uma grande interação sinérgica entre CC e PEBD na região de alta temperatura.

Cinética de Degradação Térmica

Pode-se observar um comportamento semelhante entre os modelos de Ozawa, KAS e Starink. Estes modelos resultaram em retas bem ajustadas nas conversões de 20 a 80%, que correspondem à região do intervalo de temperatura de 499 a 754 K aproximadamente, na qual há degradação dos três principais subcomponentes da biomassa lignocelulósica, bem como dos hidrocarbonetos do PEBD. O padrão linear e paralelo para os gráficos dos modelos cinéticos indica que o processo de combustão é bem descrito pelo modelo (Ma *et al.*, 2019), permitindo o cálculo dos parâmetros cinéticos, como a energia de ativação.

É possível observar na Tabela 2 a proximidade entre as energias de ativação encontradas a partir dos três modelos avaliados. Tendo em vista que a maioria dos coeficientes de correlação (R^2) apresentaram valores acima de 0,9, os modelos matemáticos isoconversionais estudados neste trabalho se mostraram adequados para descrever a reação de combustão da CC, PEBD e suas misturas.

A energia de ativação média apresentada na Tabela 2 foi calculada a partir dos valores de energia de ativação para as conversões de 20 a 80%, com exceção da mistura 75PE25CC, para a qual desconsiderou-se a conversão 0,5 por esta ter apresentado E_a elevada.

A energia de ativação obtida pelo modelo de Ozawa está representada em função da conversão na Figura 9. Nela, é possível ver que os materiais puros apresentam comportamentos muito diferentes em relação à E_a . Para a CC pura, a E_a aumentou de 110,94 para 133,66 kJ/mol com o aumento de X de 0,1 para 0,3. Em seguida, diminuiu para 101,79 kJ/mol até X igual a 0,7. Por fim, o valor da E_a voltou a aumentar de X igual a 0,7 até 0,9. Já para o PEBD, a E_a aumentou de X igual a 0,1 até 0,9.

Tabela 2: Energias de ativação e coeficientes de correlação.

Amostra	X	Modelo de Ozawa		Modelo de KAS		Modelo de Starink	
		E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
CC	0,2	116,95	0,98413	108,84	0,98156	109,16	0,98167
	0,3	133,66	0,98906	124,93	0,98739	125,28	0,98746
	0,4	125,23	0,99710	116,09	0,99655	116,46	0,99658
	0,5	121,91	0,99870	112,45	0,99842	112,82	0,99844
	0,6	110,38	0,99964	100,54	0,99953	100,94	0,99954
	0,7	101,79	0,99906	91,41	0,99875	91,82	0,99876
	0,8	107,78	0,99998	96,91	0,99998	97,35	0,99998
	Média	116,81		107,31		107,69	
25PE75CC	0,2	83,92	0,97889	79,27	0,97417	79,57	0,97438
	0,3	81,54	0,99997	76,48	0,99998	76,79	0,99998
	0,4	109,52	0,96544	105,55	0,95876	105,85	0,95906
	0,5	123,35	0,99029	119,74	0,98847	120,04	0,98855
	0,6	121,32	0,99943	117,20	0,99928	117,52	0,99929
	0,7	119,60	0,99853	114,87	0,99816	115,21	0,99818
	0,8	115,08	0,99600	109,46	0,99523	109,83	0,99527
	Média	107,76		103,22		103,54	
50PE50CC	0,2	78,74	0,99999	73,59	0,99998	73,90	0,99998
	0,3	78,00	0,99266	72,56	0,99031	72,88	0,99042
	0,4	91,81	0,94942	86,72	0,93744	87,05	0,93800
	0,5	108,89	0,95366	104,29	0,94420	104,62	0,94463
	0,6	117,69	0,98426	113,16	0,98098	113,50	0,98113
	0,7	132,37	0,98758	128,11	0,98518	128,46	0,98529
	0,8	179,34	0,94958	176,70	0,94301	177,04	0,94329
	Média	112,41		107,88		108,21	
75PE25CC	0,2	86,43	0,96321	81,08	0,95442	81,41	0,95483
	0,3	105,05	0,94714	100,13	0,93650	100,47	0,93698
	0,4	135,83	0,93487	131,98	0,92459	132,30	0,92504
	0,5	330,49	0,94276	336,08	0,93902	336,27	0,93918
	0,6	179,20	0,95599	176,61	0,95024	176,94	0,95049
	0,7	173,86	0,90093	170,57	0,88779	170,93	0,88837
	0,8	180,90	0,84291	177,69	0,82384	178,05	0,82466
	Média	170,25		167,73		168,05	
PE	0,2	92,96	0,99748	86,92	0,99694	87,28	0,99697
	0,3	117,57	0,99965	112,47	0,99954	112,83	0,99955
	0,4	119,76	0,99958	114,62	0,99946	114,98	0,99946
	0,5	120,06	0,99776	114,79	0,99719	115,16	0,99722
	0,6	132,07	0,98526	127,24	0,98226	127,61	0,98239
	0,7	161,61	0,99962	158,01	0,99954	158,36	0,99955
	0,8	164,48	0,95433	160,79	0,94759	161,15	0,94788
	Média	129,79		124,98		125,34	

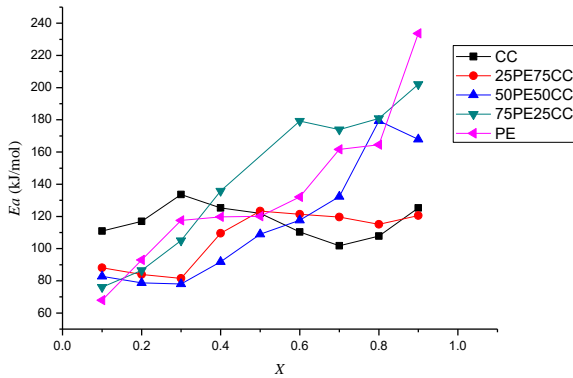


Figura 9: Energia de ativação em função da conversão obtida a partir do modelo de Ozawa.

Os valores de E_a para as misturas foram inferiores aos valores para a CC pura até X igual a 0,5. A partir de 0,5, os valores de E_a para as misturas foram superiores aos valores para a CC pura, indicando que o PEBD presente na mistura precisou de temperaturas mais altas para a sua combustão. É possível perceber que a E_a assume valores maiores para as misturas com proporções de PEBD maiores, se aproximando dos valores de E_a para o PEBD puro.

Na Figura 10 está representada uma relação entre as E_a médias obtidas pelos modelos isoconversionais aplicados neste trabalho e a proporção de PEBD nas misturas. É possível notar que o valor médio diminuiu com 25% em massa de PEBD na mistura. Com 50%, o valor médio fica próximo ao valor da mistura com 0% de PEBD, ou seja, da amostra de CC pura. Já a mistura com 75%, tem-se o maior valor de E_a média.

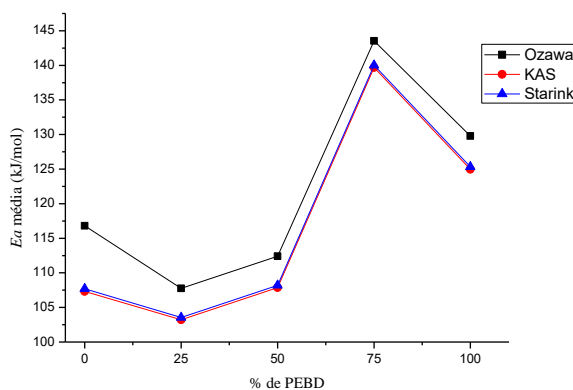


Figura 10: Relação entre a energia de ativação média e a proporção de PEBD nas misturas.

Com isso, percebe-se que a mistura com 25% em massa de PEBD apresentou menor energia de ativação para reação de combustão

do que outras proporções de mistura e do que os próprios materiais puros.

Parâmetros Termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos refletem o calor absorvido ou liberado e a mudança de energia do sistema durante a reação em uma determinada conversão (Wang *et al.*, 2019). Neste trabalho, os parâmetros termodinâmicos foram calculados através das Equações 7, 8 e 9 a partir das energias de ativação médias de cada modelo, considerando a temperatura máxima de pico, ou seja, no ponto de conversão diferencial máxima. Os parâmetros termodinâmicos calculados podem ser verificados na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros termodinâmicos.

Amostra	E_a (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)
Ozawa				
CC	116,81	111,85	148,83	-0,0620
25PE75CC	107,76	103,06	140,71	-0,0665
50PE50CC	112,41	107,68	141,20	-0,0590
75PE25CC	170,25	163,80	150,44	0,0172
PE	129,79	124,04	174,27	-0,0727
KAS				
CC	107,31	102,35	149,25	-0,0786
25PE75CC	103,22	98,52	140,91	-0,0749
50PE50CC	107,88	103,15	141,40	-0,0673
75PE25CC	167,73	161,28	151,17	0,0130
PE	124,98	119,23	174,49	-0,0799
Starink				
CC	107,69	102,73	149,23	-0,0779
25PE75CC	103,54	98,84	140,89	-0,0743
50PE50CC	108,21	103,48	141,38	-0,0667
75PE25CC	168,05	161,60	151,07	0,0136
PE	125,34	119,59	174,47	-0,0794

Os valores de ΔH encontrados foram positivos, o que sugere que a decomposição absorve calor. Nota-se que a ΔH para a CC pura é menor do que para o PEBD puro e que os valores de ΔH crescem à medida que se aumenta a proporção de PEBD na mistura. Quanto maior o valor de ΔH , mais calor será necessário para a combustão e mais tempo para se completar a conversão térmica (Wang *et al.*, 2019).

Os valores da ΔG calculados para todos os modelos foram positivos, evidenciando a não espontaneidade da reação de combustão, uma vez que necessita do fornecimento de energia para que ocorra, tratando-se de uma reação endotérmica. As misturas com 25 e 50% de PEBD apresentaram valores de ΔG menores se comparados com as amostras dos materiais puros. Isso sugere que o processo de decomposição térmica foi facilitado (Kim *et al.*, 2010).

O parâmetro ΔS é a medida da aleatoriedade ou desordem da matéria e da energia em um sistema. Os valores obtidos foram todos próximos à zero, o que indica que o sistema está próximo do seu equilíbrio termodinâmico (Xu e Chen, 2013). Apenas a mistura com 75% de PEBD apresentou ΔS positivo. Os valores negativos de ΔS indicam que o grau de desordem dos produtos formados por dissociações de ligação foi menor do que o dos reagentes iniciais (Kim *et al.*, 2010).

Dessa forma, combinando os parâmetros: E_a , ΔH , ΔG e ΔS , as misturas com 25 e 50% de PEBD apresentam valores próximos, sendo que a com 25% requer menor energia de reação, o que concorda com a análise cinética.

CONCLUSÕES

A influência da composição da mistura bem como da taxa de aquecimento sobre o padrão de decomposição térmica foi evidenciada combinando a tendência dos parâmetros característicos da combustão (temperaturas de ignição, de picos e final e a taxa de conversão). À medida que a proporção de PEBD aumentou, as características de combustão das misturas pioraram.

Observou-se uma interação sinérgica favorecendo a produção de voláteis na terceira etapa do processo de degradação, sugerindo que ocorreu a interação entre os radicais formados pela decomposição térmica da lignina da CC e do PEBD nesta etapa. Nas etapas anteriores a interação foi supressora.

As energias de ativação foram avaliadas por três modelos isoconversionais. A mistura com 25% em massa de PEBD atingiu menor energia de ativação para reação de combustão do que outras proporções de mistura e do que os próprios materiais puros.

Os parâmetros termodinâmicos do processo foram calculados e indicaram que a decomposição térmica foi facilitada (ΔG menores) pela adição de PEBD nas misturas com 25 e 50%. Entretanto, a Entalpia (ΔH) cresceu à medida que a fração de PEBD na mistura foi aumentada, de modo que a mistura 25PE75CC exigiu menor energia de reação que as demais. Portanto conclui-se que a mistura com 25% em massa de PEBD foi a mistura ideal para a co-combustão de casca de coco e PEBD.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e à FAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- AGRANIOTIS, M.; NIKOLOPOULOS, N.; NIKOLOPOULOS, A.; GRAMMELIS, P.; KAKARAS, E. (2010), Numerical investigation of Solid Recovered Fuels' co-firing with brown coal in large scale boilers – Evaluation of different co-combustion modes. *Fuel*, v. 89, p. 3693–3709.
- AGRIZZI, T. (2017), Pirólise da Casca de Coco: Estudo da Cinética de Devolatilização e Identificação dos Produtos. PPGEN/UFES - São Mateus-ES, 101p. (dissertação de mestrado).
- AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. (1917), Joint convention of four electrical institutes. Report Chiba Institute and Technology, v. 16, p. 22–31.
- CORRADINI, E.; ROSA, M.F.; MACEDO, B.P.; PALADIN, P. D.; MATTOSO, L. H. C. (2009), Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 31, p. 837–846.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION (2009), *Crops Statistics*.
- GEBREEGZIABHER, T.; OYEDUN, A. O.; HUI, C. W. (2013), Optimum biomass drying for combustion e A modeling approach. *Energy*, v. 53, p. 67–73.

- IORDANIDIS, A.; ASVESTA, A.; VASILEIADOU, A. (2018), Combustion Behaviour of Different Types of Solid Wastes and Their Blends With Lignite. *Thermal Science*, v. 22, p. 1077–1088.
- JEGUIRIM, M.; DORGE, S.; TROUVÉ, G. (2010), Thermogravimetric analysis and emission characteristics of two energy crops in air atmosphere: *Arundo donax* and *Miscanthus giganteus*. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 788–793.
- KHAN, A. A.; JONG, W.; JANSENS, P. J.; SPLIETHOFF, H. (2009), Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, v. 90, p. 21–50.
- KIM, Y. S.; KIM, Y. S.; KIM, S. H. (2010), Investigation of Thermodynamic Parameters in the Thermal Decomposition of Plastic Waste - Waste Lube Oil Compounds. *Environmental Science & Technology*, v. 44, p. 5313–5317.
- KUBACKI, M. L.; ROSS, A. B.; JONES, J. M.; WILLIAMS, A. (2012), Small-scale co-utilisation of coal and biomass. *Fuel*, v. 101, p. 84–89.
- LI, X. G.; LV, Y.; MA, B. G.; JIAN, S.W.; TAN, H.B. (2011), Thermogravimetric investigation on co-combustion characteristics of tobacco residue and high-ash anthracite coal. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 9783–9787.
- LOPES, F. C. R. (2016), Análise Cinética da Decomposição Térmica do Resíduo da Semente do Guaraná (*Paullinia cupana*) em Atmosfera Oxidante. PPGEQ/UNICAMP - Campinas - SP, 157p. (dissertação de mestrado).
- LÓPEZ-GONZÁLEZ, D.; FERNANDEZ-LOPEZ, M.; VALVERDE, J.L.; SANCHEZ-SILVA, L. (2013), Thermogravimetric-mass spectrometric analysis on combustion of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, v. 143, p. 562–574.
- 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. v. 282, p. 133–141.
- OZAWA, T. (1965), A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 38, p. 1881–1886.
- PENG, X.; MA, X.; XU, Z. (2015), Thermogravimetric analysis of co-combustion between microalgae and textile dyeing sludge. *BIORESOURCE TECHNOLOGY*, v. 180, p. 288–295.
- PIMENTEL, F. S. (2019), Co-pirólise de Casca de Café e Polietileno de Baixa Densidade. PPGEN/UFES - São Mateus-ES, 76p. (dissertação de mestrado).
- RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TANNOUS, K. (2016), Bioresource Technology Thermal decomposition of sugarcane straw, kinetics and heat of reaction in synthetic air. *Bioresource Technology*, v. 211, p. 231–239.
- SAJDAK, M. (2017), Impact of plastic blends on the product yield from co-pyrolysis of lignin-rich materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 124, p. 415–425.
- TANG, Y.; HUANG, Q.; SUN, K.; CHI, Y.; YAN, J. (2018), Co-pyrolysis characteristics and kinetic analysis of organic food waste and plastic. *Bioresource Technology*, v. 249, p. 16–23.
- VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L.A.; POPESCU, C.; SBIRRAZZUOLI, N. (2011), ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, v. 520, p. 1–19.
- 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*, v. 189, p. 1–14.
- 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*, v. 20, p. 20–29.

- XIE, H. YU, Q.; DUAN, W.; WANG, K. (2013), Pyrolysis characteristics and kinetics of lignin derived from three agricultural wastes. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, v. 5, p. 1–10.
- XIE, Z.; MA, X. (2013), The thermal behaviour of the co-combustion between paper sludge and rice straw. *Bioresource Technology*, v. 146, p. 611–618.
- XU, Y.; CHEN, B. (2013), Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, v. 146, p. 485–493.
- YUZBASI, N. S.; SELÇUK, N. (2011), Air and oxy-fuel combustion characteristics of biomass/lignite blends in TGA-FTIR. *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 1101–1108.