

Caracterização e estudo cinético da pirólise do resíduo de bagaço de maçã utilizando modelos isoconversionais

Characterization and kinetic study of the pyrolysis of apple pomace waste using isoconversional models

RESUMO

Larissa Fatima Rocha
lrocha@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

Michele Di Domenico
micheled@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

José Luiz Francisco Alves
zeluiz_alves@hotmail.com
Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil

As constantes transformações no cenário energético mundial colocam a biomassa e os processos de conversão termoquímicos, principalmente a pirólise, em destaque como alternativa na obtenção de energias limpas. As biomassas residuais são muito promissoras devido a sua abundância e custo relativamente baixo, porém, ainda existem poucas informações disponíveis sobre o aproveitamento energético de alguns tipos de biomassas, como por exemplo a de bagaço de maçã. Nesse trabalho, investigou-se a caracterização físico-química e a pirólise do resíduo agroindustrial de bagaço de maçã (BM) por termogravimetria. A cinética do processo foi avaliada utilizando dois modelos isoconversionais: Kissinger-Akahira-Sunose e Flynn-Wall-Ozawa. Os resultados encontrados para o BM (baixo teor de cinzas, elevado teor de voláteis e PCS de $18,17 \text{ MJ kg}^{-1}$) indicaram seu elevado potencial para uso em processos de conversão térmica. Ambos os modelos cinéticos apresentaram bom ajuste linear aos dados experimentais de pirólise (com $R^2 > 0,9$) e uma energia de ativação média menor que $142,93 \pm 28,07 \text{ kJ mol}^{-1}$.

PALAVRAS-CHAVE: Termogravimetria. Potencial energético. Biomassa residual.

ABSTRACT

Recebido: 04 set. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



The persistent transformations in the world energy scenario place the biomass and the thermochemical conversion processes, specially pyrolysis, in the spotlight as alternatives in obtaining clean energy. Residual biomasses are very promising due to their abundance and relatively low cost; however, there is still little information available on the energy use of some types of biomasses, for example the apple pomace. In this work, the physical-chemical characterization and the pyrolysis of the agro-industrial residue of apple pomace (BM) by thermogravimetry were investigated. The kinetics of the process was evaluated using two isoconversional models: Kissinger-Akahira-Sunose and Flynn-Wall-Ozawa. The results found for BM (low ash content, high volatile content and PCS of 18.17 MJ kg^{-1}) indicated its high potential for use in thermal conversion processes. Both kinetic models showed good linear fit to the experimental pyrolysis data (with $R^2 > 0.9$) and an average activation energy less than $142.93 \pm 28.07 \text{ kJ mol}^{-1}$.

KEYWORDS: Thermogravimetry. Energy potential. Residual biomass.



INTRODUÇÃO

As grandes mudanças climáticas e o desenvolvimento sustentável nos atentam à necessidade da renovação da matriz energética mundial. Dessa forma, é importante que essa nova matriz energética foque em recursos energéticos com menor emissão de gases de efeito estufa e menor impacto ambiental (EPE, 2019). O Brasil possui grande vantagem por ser um grande produtor agrícola e florestal, disponibilizando uma grande quantidade de biomassa para uso. Este fato coloca o país como um dos principais países no cenário internacional da bioenergia. A biomassa na forma de resíduos agroindustriais tem uma grande vantagem pois agrega valor econômico aos resíduos gerados na produção dos produtos principais e ainda reduz os impactos ambientais ligados aos processos.

A bioenergia gerada a partir da biomassa é abundante, limpa, segura e com características de carbono neutro (Lo et al., 2017). Além disso, os biocombustíveis produzidos a partir de biomassas lignocelulósicas apresentam grande potencial para substituir os tradicionais combustíveis líquidos e gasosos (fontes não renováveis) do setor de transporte (Guerrero et al., 2014).

A conversão da biomassa em biocombustíveis pode ser realizada por meio de processos térmicos de conversão, como a combustão, a carbonização, a pirólise, a gaseificação e a liquefação. A pirólise é realizada por meio de processos térmicos e químicos para produzir produtos de valor energético a partir de biomassa (Cai et al., 2017). A pirólise tem importante relevância pois agrega valor as biomassas que são residuais.

A série de reações que acontece durante a pirólise quebra as ligações químicas recombinando-as de forma que a estrutura molecular seja fracionada, liberando compostos ricos em carbono, na forma de combustível ou insumos químicos. A biomassa lignocelulósica é convertida em uma matéria sólida volátil, rica em carbono, por meio do aquecimento em atmosfera inerte (tipicamente na ausência de oxigênio). Os produtos diretos da pirólise são o bio-óleo (fração líquida), o *biochar* (fração sólida) e biogás (matéria volátil).

Várias técnicas analíticas podem ser usadas para caracterizar uma biomassa na tentativa de prever seu comportamento durante um processo de conversão. A análise imediata e a análise elementar são as mais importantes. Através da análise imediata, são encontrados os teores de umidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas, em porcentagem de massa. Com esses valores é possível determinar, por meio de correlações empíricas, a quantidade de elementos constituintes do sólido (C, H, O). A partir dos dados dessa análise, pode-se também calcular o poder calorífico da biomassa utilizando correlações empíricas (Saffe et al., 2018). A análise termogravimétrica também merece destaque como uma técnica termoanalítica capaz de fornecer informações importantes sobre o comportamento de vários processos de conversão termoquímica de biomassa. A partir da medição precisa da variação da massa de uma amostra como uma função da progressão da temperatura (abordagem não-isotérmica) é possível calcular o grau de conversão da amostra e depois extrair importantes parâmetros cinéticos.

A determinação dos parâmetros cinéticos da pirólise é usualmente feita pelo uso de modelos matemáticos. Nesse trabalho, foram utilizados dois modelos isoconversionais ou modelos livres (*"free-model"*), que permitem a determinação da energia de ativação sem prévio conhecimento do modelo de reação: Kissinger-

Akahira-Sunose (Kissinger, 1956; Akahira e Sunose, 1971) e Flynn-Wall-Ozawa (Flynn; Wall, 1966; Ozawa, 1965) (métodos integrais). A energia de ativação pode ser quimicamente descrita como a energia necessária para a transformação de reagentes em produtos (Brown et al., 2000; Starink, 2003; Vyazovkin et al., 2011).

Com isso, o objetivo desse trabalho é caracterizar a biomassa residual da produção de vinagre de maçã e estudar a cinética da pirólise desse resíduo lignocelulósico via análise termogravimétrica, avaliando assim seu potencial para geração de energia renovável.

MATERIAIS E MÉTODOS

O resíduo da produção de vinagre de maçã ou bagaço da maçã (BM) foi obtido de uma pequena agroindústria no interior da cidade de Rio das Antas, no estado de Santa Catarina. O bagaço da maçã representa entre 25 e 35% do peso da maçã fresca, gerando um grande impacto ambiental no descarte desse resíduo (Evcán e Tari, 2015).

Assim que obtida, uma fração representativa da biomassa foi seca em estufa à 105° C por 24h, moída e peneirada para partículas menores de 250 µm. Logo após, a amostra foi armazenada em frascos fechados na ausência de luz.

A análise imediata do BM foi realizada em forno mufla de acordo com as normas CEN/TS 14774-1 (umidade, U), CEN/TS 14775 (matéria volátil, MV) e CEN/TS 15148 (cinzas, CZ) (CEN/TS, 2004; 2005). O teor de carbono fixo (CF) foi calculado por diferença.

Na sequência, o poder calorífico superior (PCS) do BM foi calculado a partir da análise imediata utilizando a correlação teórica desenvolvida por Parikh et al. (2005) (Equação 1).

$$PCS = 0,3536 \times CF + 0,1559 \times MV - 0,0078 \times CZ \quad (1)$$

Os dados de análise imediata também foram utilizados para calcular os teores dos componentes elementares. A análise elementar é uma propriedade importante que auxilia na definição do valor energético do material. Neste trabalho, os teores de carbono, hidrogênio e oxigênio foram calculados pelas correlações dadas nas Equações 2, 3 e 4, respectivamente, definidas por Parikh et al. (2007), sendo os valores de CF e MV em porcentagem mássica.

$$C = 0,637 \times CF + 0,455 \times MV \quad (2)$$

$$H = 0,052 \times CF + 0,062 \times MV \quad (3)$$

$$O = 0,304 \times CF + 0,476 \times MV \quad (4)$$

Os testes de pirólise foram realizados no Analisador Termogravimétrico (TGA) modelo Q600 da marca TA Instruments (New Castle, EUA). Os experimentos foram feitos em pressão atmosférica, utilizando um fluxo de nitrogênio de 100 mL min⁻¹ e massa de 10±0,5 mg de sólido. A cinética foi estudada em três razões de aquecimento (15, 25 e 40° C min⁻¹) até a temperatura final de 800° C. Os dados experimentais de tempo, temperatura e massa, foram utilizados no cálculo dos parâmetros conforme descrito a seguir.

Para determinação da cinética heterogênea, a concentração de interesse normalmente está localizada na zona de reação interfacial, sendo necessária uma

avaliação da conversão do reagente (α). Considerando que a pirólise é uma reação heterogênea gás-sólido, determina-se sua conversão pela Equação 5, que descreve o progresso da reação do seu início ($\alpha=0$) até o final ($\alpha=1$):

$$\alpha = \frac{(m_0 - m_t)}{(m_0 - m_\infty)} \quad (5)$$

onde m_0 , m_∞ e m_t são, respectivamente, as massas inicial, final e instantânea do sólido (mg).

A avaliação térmica é a taxa de transformação de uma espécie por meio da quebra dos compostos da amostra em moléculas menores, durante a reação. A taxa de transformação é dada em termos de temperatura (T) e de conversão (α) (Fogler, 2009). A Equação 6 caracteriza uma reação de decomposição térmica em atmosfera inerte, para processos não-isotérmicos com razão de aquecimento constante ($\beta=dT/dt$), onde o grau de conversão pode ser expresso como uma função da temperatura.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \cdot f(\alpha) \quad (6)$$

Como os produtos da pirólise estão concentrados em fase sólida e gasosa, os modelos cinéticos globais de uma etapa são os mais representativos. Assim, há dois tipos de modelos para cinética heterogênea não-isotérmica: modelo de ajuste e o modelo livre ou isoconversional, sendo o último o mais utilizado por se tratar de um modelo com resultados mais confiáveis (Khawam, 2007; Vyazovkin et al., 2011).

O método integral de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), é um modelo isoconversional e consiste na integração da Equação 6, em relação a variável T e usando aproximações de Doyle, resultando na Equação 7. O gráfico de $\log(\beta)$ versus $1/T$, deve ser elaborado para diferentes taxas de aquecimento, sendo que a E_a é proporcional e pode ser obtida por meio da relação $E_a=0,4567(a/R)$, onde a é o coeficiente angular da reta obtida pelo gráfico (Guerrero et al., 2014).

$$\log \beta \cong \log \left[A \cdot \frac{E_a}{R \cdot g(\alpha)} \right] - 2,315 - 0,4567 \cdot \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (7)$$

O modelo de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) é também um modelo isoconversional e um método integral obtido pela aproximação de Coats-Redfern, e é descrito pela Equação 8. Ao assumir um valor fixo para α , o valor de E_a pode ser obtido pelo gráfico de $\ln(\beta/T^2)$ versus $1/T$, através da relação $E_a=aR$ (Guerrero et al., 2014).

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{A \cdot R}{E_a \cdot g(\alpha)} \right) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (8)$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

PROPRIEDADES DO BAGAÇO DE MAÇÃ

Com relação à análise imediata, o BM apresentou um baixo teor de CZ em sua composição (2,97%), característico de biomassas deste tipo (Pacioni et al., 2016; Guerrero et al., 2014). Um baixo teor de CZ favorece o processo térmico e reduz

os custos devido ao baixo acúmulo de escória no equipamento (Saffe et al., 2018). Ainda, a biomassa de BM apresentou um alto teor de MV (82,71%), indicando maior facilidade de ignição em comparação à carvões minerais (Domenico et al., 2018), também facilitando o processo (Guerrero et al., 2016). O alto teor de MV também pode contribuir no desenvolvimento da estrutura porosa do *biochar* final, aumentando sua reatividade nos processos subsequentes (Pacioni et al., 2016). O teor de CF (14,97%) e a razão MV/CF (5,53) para o BM também foram similares aos dados encontrados na literatura para biomassas deste tipo (Pacioni et al., 2016; Guerrero et al., 2014, 2016; Saffe et al., 2018). A razão MV/CF reflete o grau de reatividade da biomassa e influencia também no tempo de residência do processo térmico.

De acordo com os resultados da análise elementar, o BM possui um alto teor de carbono (47,17%) o que contribui positivamente para o valor do PCS da biomassa, também um alto teor de oxigênio (43,92%) e um baixo teor de hidrogênio (5,90%). Ainda, pode-se verificar que a soma dos teores de C, O, H e CZ, resultam em 96,97% em massa da amostra. Levando em consideração que a soma total das frações incluindo o enxofre e o nitrogênio deveria ser igual a 100%, pode-se identificar que o BM não apresenta um elevado conteúdo destes elementos. Este resultado está em acordo com os dados encontrados por Pacioni et al. (2016) (S < 0,1% e N = 3%) e Guerrero et al. (2014, 2016), ou seja, baseando-se em composições típicas para biomassas deste tipo espera-se enxofre abaixo do limite de detecção e nitrogênio menor de 1%. As baixas concentrações para esses dois elementos minimizam os problemas associados a corrosão de equipamentos.

O PCS obtido para o BM foi de 18,17 MJ kg⁻¹, valor muito próximo ao obtido por Pacioni et al. (2016) de 17,53 MJ kg⁻¹ para o bagaço de maçã. Esses valores são similares aos valores obtidos para carvões minerais (16-34 MJ kg⁻¹), mostrando assim o alto potencial de conversão termoquímica dessa biomassa (Domenico et al., 2018).

CINÉTICA DA PIRÓLISE DO BAGAÇO DE MAÇÃ

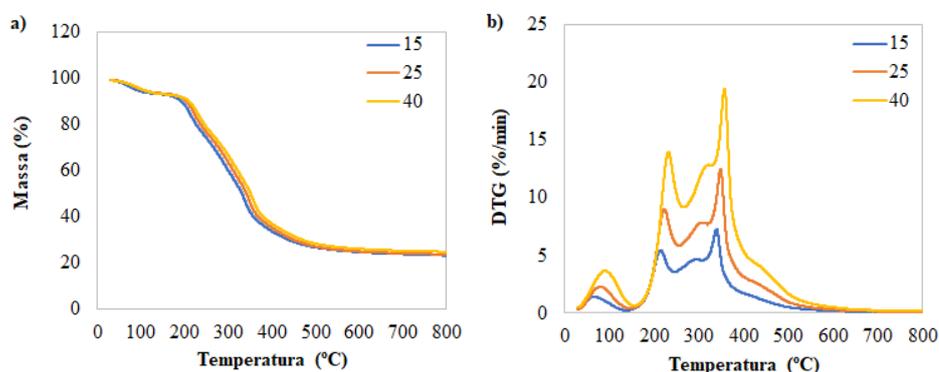
As curvas obtidas pelos dados de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) estão dispostas nas Figuras 1. Na Figura 1 (a), pode-se observar que quanto maior a taxa de aquecimento (β), maior é o deslocamento da curva de decomposição térmica, que passa a acontecer em temperaturas mais elevadas. O deslocamento da curva está relacionado ao tempo de residência da amostra numa dada temperatura: um tempo maior (para menor β) permite a quebra de ligações químicas mais complexas em uma temperatura menor.

Observando a Figura 1 (b), verifica-se que existe uma perda de massa inicial, até próximo a 150° C, relacionada a eliminação residual da umidade presente no BM. Após esse estágio, a biomassa entra em um segundo estágio de perda de massa, composto por diversos picos. Estes picos estão relacionados com a liberação de MV e demais compostos químicos como hemicelulose, celulose e lignina.

Segundo Guerrero et al. (2014), as faixas de decomposição dos componentes da biomassa são as seguintes: celulose entre 277-427° C, hemicelulose entre 197-327° C e lignina entre 277-527° C. De acordo com estas faixas, identifica-se no

gráfico à direita, os seguintes picos principais de perda de massa na pirólise (após 200° C): um pico em 212,62° C (provável quebra da hemicelulose), um pico em 339,40° C (provável quebra da celulose), e, após 400° C, um pico em 526,89° C (já com perda de massa mais lenta) característico da decomposição da lignina. Pode-se observar ainda que a maior perda de massa aconteceu entre as temperaturas de 200 e 400° C. As curvas apresentadas nesse trabalho, são muito semelhantes as encontradas por Da Silva et al. (2020) e Guerrero et al. (2014), para biomassas agroindustriais.

Figura 1 – Curvas de TG (a) e DTG (b) para a pirólise do bagaço de maçã em três diferentes razões de aquecimento.

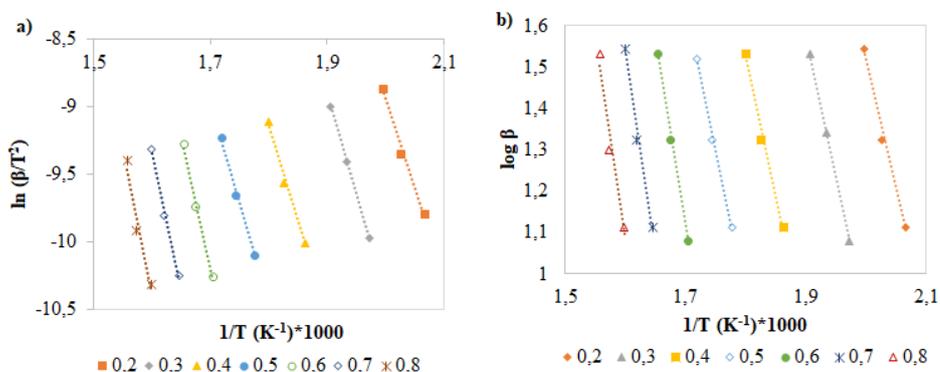


Fonte: Autoria própria (2020).

O ajuste dos dados do TGA aos modelos de KAS e FWO é mostrado na Figura 2. Na sequência (Tabelas 1) são apresentados os valores dos coeficientes de correlação (R^2) e também da Energia de Ativação (E_a). Os modelos foram ajustados na faixa de conversões de 20-80% e de temperatura entre 200 e 500° C (faixa na qual ocorre a pirólise).

De acordo com os resultados apresentados, a E_a média obtida para os modelos de KAS e FWO foi de $140,87 \pm 28,71$ kJ mol⁻¹ e de $142,93 \pm 28,07$ kJ mol⁻¹, respectivamente. Valores semelhantes foram encontrados em biomassas agroindustriais por Da Silva et al. (2020) para os dados de pirólise ajustados aos mesmos modelos.

Figura 2 – Ajuste dos modelos de KAS (a) e FWO (b) para o bagaço de maçã.



Fonte: Autoria própria (2020).

Na Tabela 1, verifica-se que a energia de ativação é altamente dependente da conversão, ou seja, ocorre um aumento dos valores de E_a com o aumento de α ,

caracterizando que a pirólise desse resíduo ocorre via múltiplas reações. Esse aumento é justificado pela dificuldade em se quebrar as ligações químicas das moléculas maiores e mais complexas durante as reações de pirólise (como por exemplo, a quebra da lignina que ocorre em temperaturas maiores).

Com relação aos resultados dos coeficientes de correlação (R^2), verifica-se na Tabela 1 que os modelos de KAS e FWO se ajustaram muito bem aos dados de pirólise do BM, com valores sempre superiores a 0,9583 e 0,9629, respectivamente. É importante lembrar que quanto mais próximo de 1 for o R^2 , melhor é o ajuste, indicando que o modelo é adequado para o cálculo dos valores de energia de ativação.

Tabela 1 – Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos de KAS e FWO para pirólise do bagaço de maçã.

α	KAS		FWO	
	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)
0,2	0,9885	109,1794	0,9900	111,6009
0,3	1,0000	122,2657	1,0000	124,4187
0,4	0,9832	118,1170	0,9854	120,9526
0,5	0,9939	124,9844	0,9947	127,8921
0,6	0,9939	161,9983	0,9945	163,4583
0,7	0,9895	168,4998	0,9906	169,9737
0,8	0,9583	181,0789	0,9629	182,2089

Fonte: Autoria própria (2020).

Os valores encontrados de E_a e R^2 para os modelos de KAS e FWO, são próximos aos encontrados em trabalhos da literatura (Da Silva et al., 2020; Guerrero et al., 2014; Pacioni, et al., 2016,).

CONCLUSÃO

Nesse trabalho, foi investigado o comportamento de um resíduo agroindustrial (bagaço de maçã gerado na produção do vinagre) submetido ao processo de pirólise, a fim de agregar valor a este resíduo através da geração de bioenergia. A biomassa apresentou baixo teor de cinzas, alto teor de matéria volátil, aceitável poder calorífico, e baixos teores de enxofre e nitrogênio. Logo, o bagaço de maçã apresentou um elevado potencial para aproveitamento energético em processos térmicos de conversão. Os resultados obtidos foram comparáveis aos encontrados para biomassas típicas usadas para fins de bioenergia e os modelos cinéticos isoconversionais se mostraram adequados para o cálculo dos valores de energia de ativação. Estes dados podem ser utilizados no futuro para o correto projeto e dimensionamento do equipamento de pirólise.

AGRADECIMENTOS

A Fundação Araucária, mantenedora do programa de Iniciação Científica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Francisco Beltrão e a Central de Análises – UTFPR Campus Pato Branco, pelas análises realizadas.

REFERÊNCIAS

Akahira, T.; Sunose, T. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. **Research Report of Chiba Institute of Technology**, v. 16, p. 22-31, 1971.

Brown, M. E. et al. Computational aspects of kinetic analysis Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results. **Thermochimica Acta**, v. 355, p. 125-143, 2000.

Cai, J.; He, Y.; Yu, X.; Banks, S. W.; Yang, Y.; Zhang, X.; ... Bridgwater, A. V. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 309–322, 2017.

CEN/TS 14774-1:2004. *European Committee for Standardization. Solid biofuels - Methods for the determination of moisture content (English Version)*. August, 2004.

CEN/TS 14775:2004. *European Committee for Standardization. Solid biofuels - Method for the determination of ash content (English Version)*. August, 2004.

CEN/TS 15148:2005. *European Committee for Standardization. Solid biofuels - Method for the determination of the content of volatile matter (English Version)*. December, 2005.

Da Silva, J. C. G.; de Albuquerque, J. G.; Galdino, W. V. de A.; de Sena, R. F.; Andersen, S. L. F. (2020). Single-step and multi-step thermokinetic study – Deconvolution method as a simple pathway for describe properly the biomass pyrolysis for energy conversion. **Energy Conversion and Management**, v. 209, p. 112653, 2020.

Domenico, M. D.; Collazzo, G. C.; Pacioni, T. R.; José, H. J.; Moreira, R. F. P. M. Gasification of Brazilian coal-chars with CO₂: effect of samples' properties on reactivity and kinetic modeling. **Chemical Engineering Communications**, p. 1–11, 2018.

EPE. Balanço Energético Nacional Ano 2018. Empresa de Pesquisa Energética, Rio de Janeiro. Fonte: www.epe.gov.br. 2019.

Evcan, E.; Tari, C. Production of bioethanol from apple pomace by using cocultures: Conversion of agro-industrial waste to value added product. **Energy**, v. 88, p. 775–782, 2015.

Flynn, J. H.; Wall, L. A. General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, 70A, v. 6, p. 487-523, 1966.

Fogler, H. S. Elementos de Engenharia das Reações Químicas. Tradução de Verônica Calado e Evaristo C Biscaia. 4ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

Guerrero, M. R. B.; Marques da Silva Paula, M.; Zaragoza, M. M.; Gutiérrez, J. S.; Velderrain, V. G.; Ortiz, A. L.; Collins-Martínez. Thermogravimetric study on the pyrolysis kinetics of apple pomace as waste biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39(29), p. 16619–16627, 2014.

Guerrero, M. R. B.; Salinas Gutiérrez, J. M.; Meléndez Zaragoza, M. J.; López Ortiz, A.; Collins-Martínez. Optimal slow pyrolysis of apple pomace reaction conditions for the generation of a feedstock gas for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41(48), p. 23232–23233, 2016.

Khawam, A. Application of solid-state kinetics to desolvation reactions. 2007. 350 f. Tese (Doutorado em Filosofia): University of Iowa, Iowa City, 2007.

Kissinger, H. E. Variation of Peak Temperature With Heating Rate In Differential Thermal. **Analysis Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 57, p. 217-221, 1956.

Lo, S.-L.; Huang, Y.-F.; Chiueh, P.-T.; Kuan, W.-H. Microwave Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. **Energy Procedia**, v. 105, p. 41–46, 2017.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, p. 1881-1886, 1965.

Pacioni, T. R.; Soares, D.; Domenico, M. D.; Rosa, M. F.; Moreira, R. de F. P. M.; José, H. J. Bio-syngas production from agro-industrial biomass residues by steam gasification. **Waste Management**, v. 58, p. 221–229, 2016.

Parikh, J.; Channiwala, S. A.; Ghosal, G. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. **Fuel**, v. 86(12-13), p. 1710–1719, 2007.

Parikh, J.; Channiwala, S.; Ghosal, G. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel**, v. 84(5), p. 487–494, 2005.

Saffe, A.; Fernandez, A.; Mazza, G; Rodriguez, R. Prediction of regional agro-industrial wastes characteristics by thermogravimetric analysis to obtain bioenergy using thermal process. **Energy Exploration & Exploitation**, v. 37, 2018.

Starink, M. J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. **Thermochimica Acta**, v. 404, p. 163–176, 2003.

Vyazovkin, S. et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, p. 1–19, 2011.