

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

da Silva, Julie Brenda Santos.

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E TÉRMICAS
DE RESÍDUOS DE PODAS URBANAS E UTILIZAÇÃO EM SISTEMAS
TERMOQUÍMICOS COM FINS BIOENERGÉTICOS / Julie Brenda
Santos da Silva. - 2019.

51 p.

Orientador(a): Glauber Cruz.

Monografia (Graduação) - Curso de Engenharia Mecânica,
Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

1. Biocombustível. 2. Biomassa. 3. Energia. 4.
Podas urbanas. 5. Processos térmicos. I. Cruz, Glauber.
II. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO - UFMA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA - CCET



COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA - CCEM

Julie Brenda Santos da Silva

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E TÉRMICAS DE
RESÍDUOS DE PODAS URBANAS E UTILIZAÇÃO EM SISTEMAS
TERMOQUÍMICOS COM FINS BIOENERGÉTICOS**

SÃO LUÍS – MA

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO– UFMA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA - CCET



COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA - CCEM

Discente: Julie Brenda Santos da Silva

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E TÉRMICAS DE
RESÍDUOS DE PODAS URBANAS E UTILIZAÇÃO EM SISTEMAS
TERMOQUÍMICOS COM FINS BIOENERGÉTICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação de Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Maranhão para a obtenção do título de Bacharela em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Glauber Cruz.

SÃO LUÍS – MA

2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois sem Ele nada seria possível, e Ele encheu a minha vida de bênçãos.

Agradeço à minha mãe pelo amor incondicional, por seus sacrifícios, pela sua força, pela sua resiliência. Ela abdicou os próprios sonhos para que eu pudesse realizar os meus, e tudo que ela fez por mim até o fim da vida foi tão grandioso que, sem ela desde os 16 anos, eu consegui atingir meus objetivos, mesmo sendo muito difícil viver sentindo sua falta, nunca esqueci o que me ensinou e continuei seguindo em frente.

Agradeço à minha família, que tem me dado todo o suporte que precisei. Principalmente à minha avó Marly, que tem sido a minha segunda mãe, à minha tia Carla por sempre me mostrar a importância da educação, à minha tia Deusenir, por sempre ajudar, e ao meu pai, por realizar tantos sacrifícios para que nada me faltasse.

Durante toda essa jornada agradeço aos amigos que conquistei, sou muito grata por Deus terem colocado todos em minha vida, principalmente meus amigos queridos do “BCT Origens”, e em especial a Carol Martins, pois sem seu suporte emocional não teria conseguido. A rotina de estudos é muito dura, e às vezes é difícil dar atenção a todas as pessoas que nos amam e nos querem bem. Agradeço a Ana Claudia, que mesmo longe, nunca se esqueceu de mim e nunca deixou a nossa amizade de lado, e a João Victor Cantanhede Martins, por sempre procurar uma forma de ter tempo para mim.

Por fim, agradeço ao corpo docente de Engenharia Mecânica da UFMA, pelo suporte educacional, e em especial o orientador desde trabalho, o Prof. Dr. Glauber Cruz, cujos ensinamentos foram fundamentais para a realização deste trabalho. Agradeço também a Universidade de São Paulo (USP), Universidade CEUMA, a Mercedes-Benz e aos Departamentos de Física e Química da UFMA, por cederem seu espaço para a realização deste trabalho.

Agradeço à CNPq, CAPES, FAPEMA e UFMA pelo amparo financeiro.

Agradeço aos colegas de classe da Engenharia Mecânica, em especial Ubirajara Alves e Regina de Nazaré, pela ajuda durante o processo de coleta das amostras dos resíduos de podas urbanas.

RESUMO

O adensamento urbano é um dos grandes responsáveis pela degradação da vegetação nativa e uma das alternativas para restaurar essa vegetação é a arborização urbana, prática cada vez mais empregada dentro do gerenciamento das grandes cidades. Esta prática, entretanto, gera uma quantidade considerável de resíduos sólidos orgânicos devido a manutenção e podas regulares das árvores. Estes devem ser destinados de forma que não causem problemas ambientais, e uma alternativa sustentável é o reaproveitamento desses resíduos utilizando sistemas de conversão termoquímica. Para um destino adequado desses resíduos em uma planta térmica é importante conhecer algumas características físico-químicas e o comportamento térmico. Este trabalho objetivou uma caracterização avançada dos resíduos de podas urbanas da Universidade Federal do Maranhão por meio de técnicas analíticas: microscopia eletrônica de varredura, difração de Raios-X, infravermelho por transformada de Fourier, análise elementar e calorimétrica, espectrometria de energia dispersiva, análise térmica (termogravimetria/derivada da termogravimetria e análise térmica diferencial) e quantificação de elementos inorgânicos. Os resultados obtidos possibilitaram prever o potencial energético dessa biomassa, conhecer a estrutura morfológica e textural, identificar os grupos funcionais presentes e quantificar os principais elementos químicos existentes na composição elementar. É interessante destacar o elevado Poder Calorífico Superior das folhas dos resíduos de podas urbanas (20,86 MJ kg⁻¹), a estrutura morfológica amorfa e o baixo índice de cristalinidade das folhas (12,86%), e os inferiores teores de nitrogênio (0,98%) e enxofre (0,03%) do caule. Dessa forma foi possível afirmar que os resíduos de podas urbanas seriam um material adequado para a produção de energia limpa, pois possuem potencial energético elevado e baixa propensão à formação de poluentes, sendo possível o uso destes como biocombustível.

Palavras-chave: biomassa, biocombustível, energia, podas urbanas, processos térmicos.

ABSTRACT

Urban densification is one of the factors responsible for the native vegetation degradation and one alternatives used to restore this vegetation is the urban afforestation, a practice that has been increasingly used in large cities management. This practice, however, generates a considerable amount of organic solid waste due to the regular maintenance and trees pruning. These should be destined in ways that not cause environmental problems, and a sustainable alternative would be the reuse of urban pruning waste into thermochemical systems. For the adequate destine of this residue in a thermal plant is of fundamental importance to know its physical-chemical characteristics and thermal behavior. This work goals an advanced characterization of the urban pruning residues from the Federal University of Maranhão by analytical techniques such as scanning electron microscopy, X-Ray diffraction, Fourier transform infrared, ultimate and calorimetric analyzes, energy dispersive spectrometry, thermal analysis (thermogravimetry, thermogravimetric derivative and differential thermal analysis) and quantification of inorganic elements. The results allowed predict the energy potential of this biomass, to know the morphological and textural structures, identify some functional groups and quantify the main chemical elements in the elemental composition. It is interesting to highlight the high heating value of the leaves of urban pruning residues (20.86 MJ kg^{-1}), the amorphous morphological structure and low crystallinity index of the leaves (12.86%), and the lower contents of nitrogen (0.98%) and sulfur (0.03%) of the stem. In this way, it was possible to affirm that urban pruning residues would be an adequate material for the clean energy production, because have high energy potential and low propensity to the pollutants formation, being possible their use of these as biofuel.

Keywords: biomass, biofuel, energy, thermal processes, urban pruning.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Matriz Energética Nacional. Fonte: Balanço Energético Nacional (2018).	15
Figura 2 – Metodologia de economia linear e economia circular. Fonte: Adaptado de www.ideiacircular.com (2019).	17
Figura 3 – Principais processos de conversão de biomassa em bioenergia. Fonte: Adaptado de NAQVI <i>et al.</i> (2018).	18
Figura 4 – Coleta e preparo das amostras de resíduos das podas urbanas. Fonte: Autoria própria (2019).	22
Figura 5 - Micrográficos de MEV das amostras de resíduos de podas urbanas <i>in natura</i> : (a) caule, (b) folhas e (c) folhas + caule (ampliação de 300 vezes); (d) caule (1000x), (e) folhas (3000x) e (f) folhas + caule (600x). Fonte: Autoria própria (2019).	28
Figura 6 - Representação esquemática da parede celular de uma célula vegetal genérica. Fonte: Adaptada de Wang <i>et al.</i> (2017).	29
Figura 7 – Difratoogramas de Raios-X dos resíduos de podas urbanas. Fonte: Autoria própria (2019).	30
Figura 8 – Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier para os resíduos de podas urbanas. Fonte: Autoria própria (2019).	31
Figura 9 - Composição dos elementos inorgânicos e metálicos das amostras dos resíduos de podas urbanas <i>in natura</i> (mg kg ⁻¹). Fonte: Autoria própria (2019).	33
Figura 10 – Curvas TG (Termogravimetrias) dos resíduos de podas urbanas em atmosfera de combustão. Fonte: Autoria própria (2019).	37
Figura 11 – Curvas DTG (Derivada da Termogravimetria) dos resíduos de podas urbanas em atmosfera de combustão. Fonte: Autoria própria (2019).	39
Figura 12 – Curvas DTA (Análise Térmica Diferencial) dos resíduos de podas urbanas em atmosfera de combustão. Fonte: Autoria própria (2019).	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise Elementar e Calorimétrica. Fonte: Autoria própria (2019).	26
Tabela 2 – Principais grupos funcionais dos resíduos de podas urbanas. Fonte: Autoria própria (2019).	32
Tabela 3 – Resultados de EED, elementos presentes nos resíduos de podas urbanas. Fonte: Autoria própria (2019).	35
Tabela 4 – Análise Imediata por meio da Análise Térmica para os resíduos de podas urbanas. Fonte: Autoria própria (2019).	37
Tabela 5 – Intervalo de temperaturas das etapas de decomposição térmica dos resíduos de podas urbanas sob atmosfera de combustão. Fonte: Autoria própria (2019).	38
Tabela 6 – Dados da decomposição térmica dos resíduos de podas urbanas. Autoria própria (2019).	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AE – Análise Elementar;

AI – Análise Imediata;

DRX – Difração de Raios-X;

DTA – Differential Thermal Analysis (Análise Térmica Diferencial);

DTG – Derivada da Termogravimetria;

EDD – Espectroscopia de Energia Dispersiva;

FTIR - Fourier Transform Infrared (Infravermelho por Transformada de Fourier);

IC – Índice de Cristalinidade;

ICP – OES – Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (Espectrometria de Indução Óptica por Plasma Acoplado);

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura;

PCS – Poder Calorífico Superior;

PCI – Poder Calorífico Inferior;

PNRS - Política Nacional de Resíduos Sólidos;

TG – Termogravimetria;

ONU – Organização das Nações Unidas.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. JUSTIFICATIVA	13
3. OBJETIVOS	14
3.1 Objetivo geral	14
3.2 Objetivos específicos	14
4. REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
4.1 Demanda Energética Nacional.....	15
4.2 Economia Circular e Biomassa.....	16
4.3 Conceito de biomassa e o uso na produção de energia.....	18
4.4.1 Pirólise.....	19
4.4.2 Gaseificação.....	19
4.4.3 Combustão.....	20
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
5.1 Coleta e Preparo das Amostras	21
5.2 Análise Elementar	22
5.3 Análise Calorimétrica	22
5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	23
5.5 Difração de Raios-X (DRX)	23
5.6 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	24
5.7 Quantificação de Metais (ICP-OES).....	24
5.8 Espectrometria de Energia Dispersiva (EED).....	24
5.9 Análise Térmica (TG/DTG e DTA).....	25
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
6.1 Análise Elementar (AE) e Calorimétrica	26
6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
6.3 Difração de Raios-X (DRX)	29
6.4 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	30
6.5 Quantificação de Metais (ICP-OES).....	32
6.6 Espectrometria de Energia Dispersiva (EED).....	34
6.7 Análise Térmica (TG/DTG e DTA).....	36
7. CONCLUSÕES	43
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	45
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

1. INTRODUÇÃO

Na década de 1950 apenas 30% da população mundial habitava a zona urbana, e com o passar dos anos esse número cresceu e sendo que, atualmente 50% desta população vivem em grandes cidades (ONU, 2018). Tal fenômeno acarretou em problemas do ponto de vista socioambiental, pois a ocupação desordenada das grandes cidades ocasionou no uso inadequado do solo e destruição da vegetação nativa (CABRAL, 2013). Os governantes além de se preocuparem com as necessidades básicas dos habitantes como infraestrutura, transporte, segurança, entre outros, devem também prover outros serviços que influenciam diretamente na habitabilidade das cidades, como o contato direto com a natureza e/ou infraestrutura verde (WOLF; HOBBIES, 2015). Uma alternativa que esses gestores encontraram para esse contato dos habitantes com a natureza é a arborização urbana (CABRAL, 2013).

A arborização urbana consiste no plantio de árvores em praças, parques, calçadas de vias públicas e alamedas (OLIVEIRA, 2013). Este recurso traz benefícios como: redução dos efeitos da poluição do ar para a saúde humana e dos animais, produção de sombra, sequestro de carbono, contribuição paisagística e estética, controle acústico e visual, redução dos níveis de poeira, etc (JONES; MCDERMOTT, 2018; MAREK, 2008).

Junto com os benefícios trazidos pela arborização têm-se os custos do plantio, dos cuidados com as árvores e a manutenção (JONES; MCDERMOTT, 2018), pois sem tal cuidado, a arborização entra em conflito com os demais elementos do espaço urbano, representando um obstáculo à infraestrutura urbana e vice-versa (MAREK, 2008). Dentre os problemas envolvendo a disputa por espaço entre as árvores e os demais componentes do espaço urbano, pode-se citar a interferência em postes de iluminação pública e redes elétricas, a obstrução de placas de sinalização e calhas de drenagem pluvial, deterioração de patrimônios públicos e residências, etc (DANTAS; DE SOUZA, 2004).

Dentro das atividades de manutenção é necessária a realização de podas regulares (JONES; MCDERMOTT, 2018). A poda é um procedimento que consiste na retirada de parte de um organismo vegetal (galhos e folhas) que obedecem a técnicas, de tal forma a não ocasionar uma agressão ou morte ao indivíduo vegetal (SCHUCH, 2006). A função da poda é eliminar galhos mortos por ineficiência ou processo natural da árvore, infestações de fungos,

bactérias e insetos, enfraquecimento lenhoso por perda de tecido celular, quebra de galhos por condições do tempo e aumento do peso em dias chuvosos, rajadas de vento e também controlar o crescimento desproporcional da copa através da poda direcional, evitando assim a ocupação do local e/ou conflitos por espaços (OLIVEIRA, 2013).

Este procedimento, além de evitar o conflito das árvores com os demais elementos da infraestrutura urbana, evita a causa de acidentes, como o que ocorreu com uma estudante da Universidade de São Paulo (USP) – Campus de São Carlos que faleceu fatidicamente após ser atingida na cabeça por um galho de uma árvore que estava em mal estado fitossanitário, ou seja, em condições sanitárias nocivas (PORTAL G1, 2013; OLIVEIRA, 2013).

A poda regular das árvores apesar de ser uma prática totalmente aceitável e que soluciona os problemas causados pela arborização, apresenta uma desvantagem, pois gera uma considerável quantidade de resíduos sólidos urbanos, ou seja, um passivo ambiental (ARAÚJO, 2017). Estima-se que cerca de 50% dos resíduos sólidos urbanos é composto por matéria orgânica (BRASIL, 2017). No ano de 2015, somente o Estado do Maranhão produziu 7.296 toneladas de resíduos sólidos urbanos, cerca de 1% a mais do que no ano anterior (ABRELPE, 2015). Tal obstáculo pode ser resolvido por meio do gerenciamento desses resíduos, que é uma atividade da gestão municipal urbanista de suma relevância, pois envolve todo o planejamento paisagístico e reflete nas condições de saneamento básico das pequenas, médias e grandes cidades brasileiras (ARAÚJO, 2017).

Um dos instrumentos importantes para o país se desenvolver no gerenciamento de resíduos sólidos é a Lei 12.305/2010 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) (BRASIL, 2010), que tem nos princípios a prevenção e precaução na geração de resíduos sólidos, o desenvolvimento sustentável, a ecoeficiência, a cooperação entre diferentes setores da sociedade, gestão sistêmica (considera os aspectos ambientais, sociais, culturais, econômicos, tecnológicos e de saúde pública). A PNRS tem como objetivos a adesão, desenvolvimento e aperfeiçoamento de tecnologias limpas como forma de reduzir impactos ambientais; o fomento ao desenvolvimento de sistemas de gestão ambiental e empresarial voltados para a melhoria dos processos produtivos e ao reaproveitamento dos resíduos sólidos, incluídos a recuperação e o aproveitamento energético, entre outros (BRASIL, 2010).

Uma opção considerada sustentável e ambientalmente amigável de tratamento adequado para os resíduos ricos em material orgânico é o aproveitamento destes, como por exemplo, os resíduos de podas urbanas, em sistemas de termoconversão para produção de energia (CRUZ, 2015). Esta prática é possível através dos diferentes tipos de processos de conversão de biomassa em energia, dentre estes estão os processos termoquímicos, químicos, bioquímicos e biológicos (BRAZ, 2014). Dos processos citados o mais vantajoso e comumente empregado é o processo de conversão termoquímica, pois as tecnologias envolvidas nesta conversão são sustentáveis, altamente eficientes, causam baixo impacto ambiental e possuem maior aplicabilidade (GARCÍA *et al.*, 2012).

As tecnologias mais usadas nesse processo de conversão termoquímica para fins energéticos são a combustão e a pirólise (BRAZ, 2014). A combustão é a queima de matéria orgânica em um ambiente rico em oxigênio, promovendo a formação de vapor de água, dióxido de carbono e liberando calor, que pode ser convertido em energia elétrica (GARCÍA *et al.*, 2012). Por conseguinte, a pirólise é a decomposição térmica da matéria orgânica na ausência de oxigênio que irá converter os resíduos em produtos sólidos, líquidos e gasosos com propriedades combustíveis (SILVEIRA, 2015).

Estes dois processos vêm sendo largamente estudados, e tais resíduos estão em fase de testes em plantas térmicas reais e/ou escala laboratorial, com a finalidade de substituírem ainda que parcialmente os combustíveis fósseis, os quais são os principais responsáveis pela emissão de poluentes atmosféricos para o Planeta (MUTHURAMAN; NAMIOKA; YOSHIKAWA, 2010).

Mas, antes de destinar os resíduos de podas urbanas em processos de conversão termoquímica, é imprescindível investigar as propriedades físico-químicas e o comportamento térmico desta biomassa, pois é de fundamental importância à obtenção de informações precisas sobre a possibilidade de execução e viabilidade socioeconômica (GARCÍA *et al.*, 2012).

Dentro do contexto apresentado, este estudo aplicou uma caracterização avançada dos resíduos de podas urbanas (caule, folhas e caule + folhas) da Universidade Federal do Maranhão como uma ferramenta útil de qualificação e quantificação do potencial energético desta biomassa sobre tecnologias de conversão termoquímica (pirólise e/ou combustão) para o aproveitamento sustentável e posterior aplicação destes biocombustíveis em plantas térmicas para a produção de energia limpa.

2. JUSTIFICATIVA

Este trabalho é de fundamental importância para a promoção do desenvolvimento tecnológico na produção de energia limpa por meio de biomassa lignocelulósica e também por apresentar uma possível solução e/ou erradicar um grande problema ambiental mundial, que é a poluição gerada por fontes de energia não renováveis. Contextualizando essa problemática para a cidade de São Luís (MA), o desenvolvimento deste estudo propõe um destino adequado aos resíduos sólidos urbanos desta cidade, o que traz benefícios paisagísticos, científicos, ecológicos e sanitários a mesma.

Esta pesquisa foi desenvolvida na Coordenação do Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) e em Universidades parceiras (EESC-USP e UNESP) e apresenta uma caracterização avançada e utilização dessas biomassas em processos de conversão termoquímica. Compreende-se por caracterização avançada, um conjunto de estudos e recursos analíticos, que levam ao minucioso conhecimento das propriedades físico-químicas desses materiais lignocelulósicos e então, correlacioná-las com as emissões gasosas, quando tais materiais são submetidos a processos térmicos para a geração de bioenergia.

No Brasil, essa tecnologia foi primeiramente desenvolvida pelo grupo de pesquisa no qual o Doutorado do professor orientador deste trabalho foi realizado. Do ponto de vista social e ambiental é de grande relevância, pois a utilização de resíduos sólidos urbanos locais permitirá o reaproveitamento energético, evitará desperdícios, além de fornecer um destino adequado, evitando problemas ambientais e ainda pode colocar o Estado do Maranhão em evidência na produção de energia limpa para o País, pela utilização de fontes renováveis.

Do ponto de vista acadêmico, a partir deste trabalho foi possível a inserção e iniciação estudantil à atuação na área de pesquisa científica dentro do curso de Engenharia Mecânica, mas precisamente na área de sistemas energéticos e também, a evolução da comunidade técnico-científica maranhense.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Realizar a caracterização físico-química e o comportamento térmico dos resíduos de podas urbanas do Campus da Cidade Universitária Dom Delgado (São Luís – MA) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

3.2 Objetivos específicos

- Realizar a análise térmica e identificar as principais fases de decomposição térmica dos resíduos de podas urbanas;
- Avaliar as propriedades morfológicas e estruturais dos resíduos estudados;
- Quantificar os principais elementos químicos (análise elementar) presentes na matéria orgânica;
- Identificar os grupos funcionais presentes nas amostras;
- Realizar a análise calorimétrica, identificar e quantificar o potencial energético da biomassa;
- Analisar a composição imediata das amostras (teores de umidade, materiais voláteis, carbono fixo e cinzas) e avaliar seu desempenho como biocombustível.

4. REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 Demanda Energética Nacional

Existe uma crescente demanda energética brasileira, devido ao expressivo processo de industrialização e crescimento demográfico acompanhado pelo aumento da taxa de urbanização, tal fenômeno vem preocupando empresas e institutos de tecnologia que estão cada vez mais investindo em tecnologias para a produção de energia limpa (CABRAL NETO, 2018; TOMALSQUIM, 2007). De acordo com o Balanço Energético Nacional (BEN, 2018), a matriz energética brasileira está distribuída de acordo com o gráfico da Figura 1.

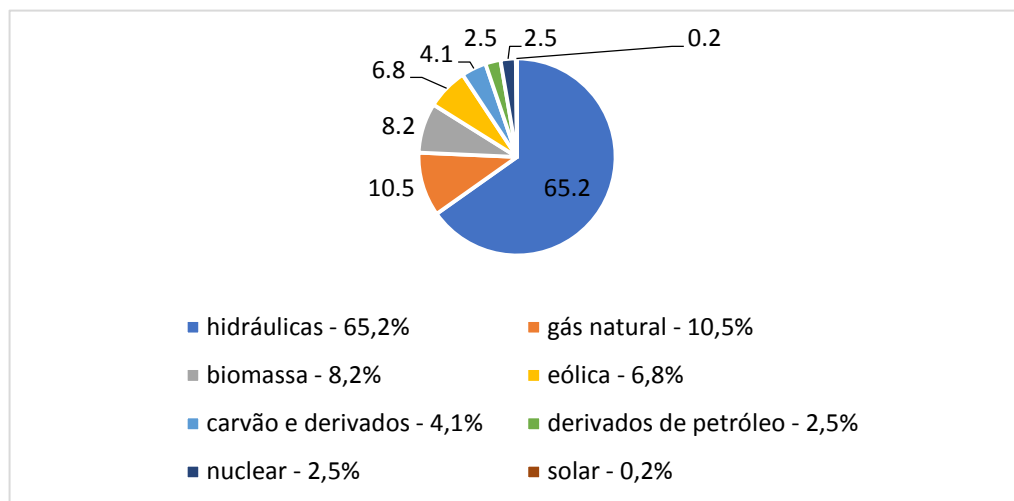


Figura 1 - Matriz Energética Nacional. Fonte: Balanço Energético Nacional (2018).

O Brasil possui majoritariamente na matriz energética nacional fontes renováveis de energia da ordem de 80,4%, o que ressalta na grande relevância do desenvolvimento de novos estudos e pesquisas científicas com essa abordagem (RODRIGUES, 2018).

Apesar dos dados da matriz energética brasileira ser em grande maioria de fontes renováveis, cerca de 20% da nossa matriz energética **não** é renovável (BEN, 2018). De acordo com a Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2019), os principais motivos de ainda se utilizar combustíveis fósseis, é devido essas fontes serem bem conhecidas, possuírem rendimento energético elevado e preço atrativo. Entretanto, a redução dessas fontes de energia é iminente, haja vista que as reservas de petróleo e gás natural diminuíram cerca de 21% entre 2014 e 2017 (BEN, 2018). Isso corrobora para o desenvolvimento de novos estudos do potencial

energético de diferentes fontes alternativas de geração de energia elétrica, pois assim obtém-se maior conhecimento sobre as fontes e estas podem competir igualmente com as fontes não renováveis no mercado, que tem uma forte tendência de serem esgotadas em anos futuros (KAZAGIC; SMAJEVIC, 2007).

Outro motivo para a substituição dos combustíveis fósseis por fontes renováveis de geração de energia, é o fato destes serem os principais responsáveis pela emissão de gases do efeito estufa, porque os mesmos liberam dióxido de carbono (CO₂) excessivo no ecossistema, resultando em aquecimento global, mudanças climáticas, redução da qualidade do ar causado por poluentes como SO_x, NO_x e materiais particulados (OTHMAN *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2017). Nesse cenário, pode-se prever a crescente contribuição da biomassa lignocelulósica na matriz energética brasileira, pois a geração de energia proveniente da biomassa quase dobrou comparada ao ano de 2010, passando de 7.927 MW para 14.505 MW em 2017 (BEN, 2018).

4.2 Economia Circular e Biomassa

O adensamento urbano é um dos principais responsáveis pela poluição ambiental devido o atual modo de gerenciamento dos resíduos sólidos urbanos nas grandes cidades, em que se faz a extração excessiva de matéria-prima e descarte inadequado dos resíduos sólidos urbanos, que são os principais causadores de degradação ambiental (CABRAL, 2013).

O modelo de Economia Circular trata de uma proposta que substitui o modelo de Economia Linear, onde são extraídas as matérias-primas necessárias para a produção de bens de consumo e serviços, que geram resíduos e gasto energético, por um modelo onde essa matéria-prima obedece a um ciclo fechado em vez de serem descartados no fim da vida útil dos mesmos (SILVA *et al.*, 2018). Assim essa metodologia baseia-se na regeneração de recursos e na minimização de resíduos, emissões gasosas, perdas de energia e custos, isso se torna possível por meio da produção de materiais duradouros e da manutenção, reutilização, remanufatura, remodelagem e reciclagem de produtos (SANTOS *et al.*, 2018), como pode-se compreender melhor pela Figura 2.

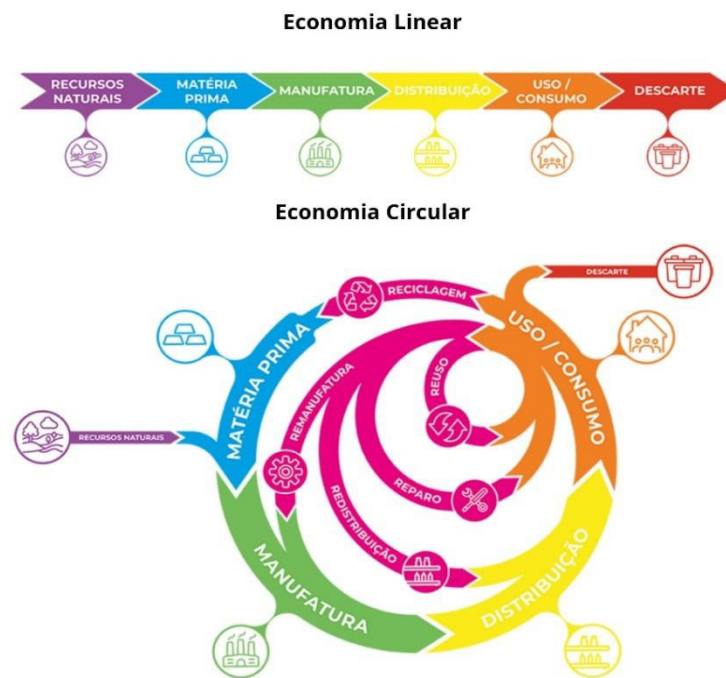


Figura 2 – Metodologia de economia linear e economia circular. Fonte: Adaptado de www.ideiacircular.com (2019).

Dentro da proposta de Economia Circular estão os processos de conversão termoquímica de biomassas, pois os mesmos transformam os resíduos orgânicos em material base para a produção de energia elétrica, calor e biocombustíveis, quando estes possuem uma quantidade considerável e não são viáveis no processo de compostagem (FERREIRA *et al.*, 2015).

Um estudo realizado por Gutierrez-Gomes *et al.* (2018) mostrou que para o município de Santo André (SP), que possui cerca de 700 mil habitantes a capacidade energética gerada pelos resíduos sólidos urbanos orgânicos foi de 580 kWh, equivalente a 20% do consumo de energia elétrica residencial do município. Além deste caso, existem outras alternativas que trouxeram resultados satisfatórios, como é o caso da geração de energia elétrica a partir da gaseificação de resíduos sólidos em um condomínio em João Pessoa (PB) (VITAL *et al.*, 2018), geração de energia elétrica a partir de biogás em aterros sanitários (CARVALHO *et al.*, 2018; NASCIMENTO *et al.*, 2018). Estes casos mostraram além da eficácia da metodologia de Economia Circular, uma alternativa possível para o gerenciamento dos resíduos sólidos urbanos nas grandes cidades.

4.3 Conceito de biomassa e o uso na produção de energia

O conceito mais conhecido e difundido de biomassa é a que se refere a qualquer material produzido biologicamente, mas a palavra biomassa é também utilizada para denominar todo recurso renovável advindo de matéria orgânica de origem vegetal ou animal utilizado como combustível ou na produção deste (CRUZ, 2015; BRAZ, 2014). Nas últimas décadas, a biomassa vegetal se tornou a fonte mais conhecida de biocombustíveis (RODIONOVA, 2016). Esta é constituída majoritariamente por três grupos de polímeros naturais: celulose (cerca de 50%, em base seca), hemicelulose (10-30% em madeiras e 20-40% em herbáceos, em base seca) e lignina (10-40%, em base seca), os outros componentes menores, por exemplo, os alifáticos estão presentes em quantidades inferiores, como nas proteínas, ácidos, sais minerais, etc (SHARMA *et al.*, 2015).

Existem diferentes tipos de processos de conversão de biomassa em energia, dentre estes estão os processos termoquímicos, químicos, bioquímicos e biológicos, como é mostrado na Figura 3. Dos processos citados o mais vantajoso e comumente empregado é o processo de conversão termoquímica, pois as tecnologias envolvidas nesta conversão são sustentáveis, altamente eficientes, causam baixo impacto ambiental e possuem maior aplicabilidade (GARCÍA *et al.*, 2012).

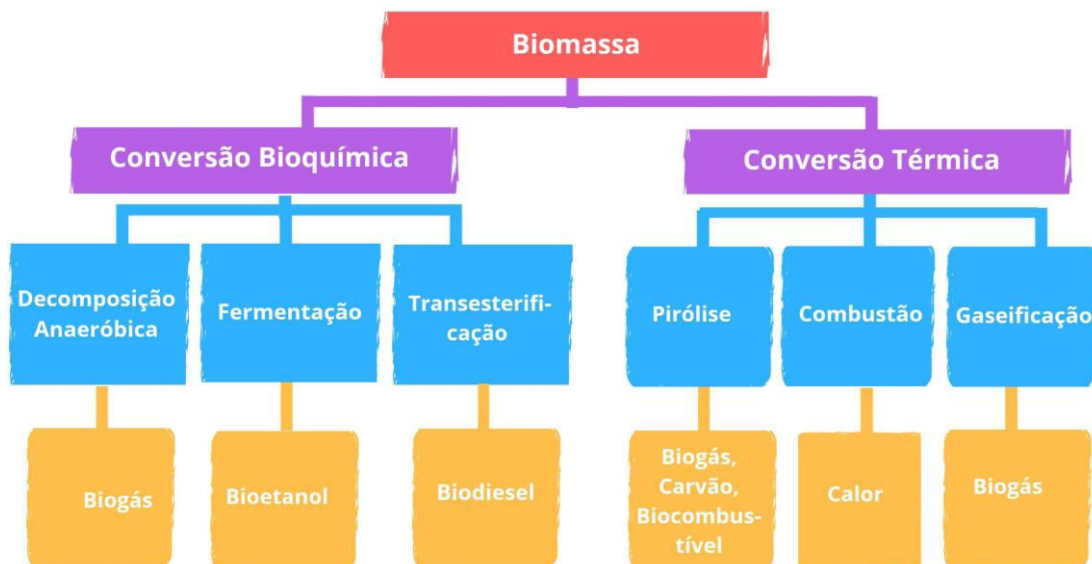


Figura 3 – Principais processos de conversão de biomassa em bioenergia. Fonte: Adaptado de NAQVI *et al.* (2018).

4.4 Processos Termoquímicos

Os processos de conversão termoquímica para a produção do biocombustível final a partir das biomassas são realizados principalmente por meio de três tecnologias principais: pirólise, gaseificação e combustão (BRAZ, 2014).

4.4.1 Pirólise

A pirólise é o processo de conversão termoquímica que envolve a degradação da matéria orgânica na ausência de oxigênio ou fluxo de oxigênio atmosférico (atmosfera inerte) e na presença/ausência de um catalisador, e os subprodutos gerados são gases, líquidos e resíduos sólidos ricos em energia química (KUMAR *et al.*, 2016). Esse processo geralmente ocorre em três etapas: perda de umidade (evaporação), decomposição da estrutura formada por matéria orgânica (devolatilização) e reações secundárias (despolimerização e fracionamento do bio-óleo) (KAN *et al.*, 2016). O balanço de energia deste processo é endotérmico e, produz bio-óleo, calor, eletricidade e biocombustíveis, possuindo eficiência energética de 85-90% (VAN DE KAA *et al.*, 2017).

O processo de pirólise é classificado em outros diversos subtipos como: pirólise lenta, rápida, intermediária, instantânea, a vácuo, ablativa, etc (PATEL *et al.*, 2016). O que difere esses subtipos são as condições do processo tais como: o tamanho da partícula, pressão, temperatura e o tempo de permanência do material; os tipos de reatores usados: leito fixo, tubular, leito com fluxo borbulhante, leito com fluxo circular, pirolisador ablativo, cones rotativos, parafuso, ciclone, entre outros, e a quantidade percentual de cada produto da reação, ou seja, gás, líquido e sólido (PATEL *et al.*, 2016).

4.4.2 Gaseificação

O processo de gaseificação de uma biomassa consiste na conversão de um sólido ou líquido orgânico em um componente formado pela fase gás/vapor e sólida (VAN DE KAA *et al.*, 2017). O gás formado é denominado gás de síntese (*syngas*), este possui elevado Poder Calorífico Superior (PCS), e pode ser usado na geração de energia ou produção de biocombustíveis (PATEL *et al.*, 2016). O gás de síntese produzido é composto pela mistura de monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂), metano (CH₄), hidrocarbonetos leves (etano e propano), hidrocarbonetos pesados (alcatrões), e gases indesejáveis (ácidos sulfúrico e clorídrico, e gás nitrogênio) (MOLINO *et al.*, 2016). A fase sólida possui uma parte do

material orgânico não convertido no processo e algum material inerte resultante presente na biomassa tratada (CHEN *et al.*, 2014; MOLINO *et al.*, 2016).

Esse processo de conversão representa a oxidação do carbono existente na matéria-prima, que é levada por uma atmosfera dinâmica (gás de arrasto) como ar, oxigênio, vapor ou dióxido de carbono (MOLINO *et al.*, 2016). Ocorre de 800 a 1000 °C e em quatro etapas principais: oxidação, secagem, pirólise e redução (RAHEEN *et al.*, 2015). Durante a oxidação uma energia necessária para todo o processo é produzida e uma mistura de gases composta por dióxido de carbono, monóxido de carbono e vapor de água é gerada, enquanto que, ao longo do processo de secagem somente ocorre a evaporação da água (MOLINO *et al.*, 2016). Durante a pirólise ocorre a decomposição dos materiais carbonáceos e formação de gases (devolatilização), carvão e alcatrão (carbonização), e por fim, no processo de redução acontece a mistura dos produtos das reações anteriores e a formação do gás de síntese (RAHEEN *et al.*, 2015; MOLINO *et al.*, 2016).

4.4.3 Combustão

A combustão é o processo de conversão termoquímica que ocorre na presença de ar (atmosfera oxidante), que produz calor e/ou eletricidade (KAN *et al.*, 2016). Este processo quando aplicado a biomassas lignocelulósicas consiste em sucessivas reações químicas complexas (heterogêneas e homogêneas), cuja energia química obtida por meio da fotossíntese é transformada em gases quentes (PATEL *et al.*, 2016). Esse processo depende do tamanho da partícula e propriedades da biomassa, atmosfera no ambiente onde a combustão é conduzida e temperatura (PATEL *et al.*, 2016).

De acordo com García *et al.* (2012) no processo de combustão ocorre a oxidação completa do combustível, entre 250 e 800 °C, durante tal reação são liberados, em sua maioria, CO₂ e H₂O_v. Quando a oxidação é incompleta (combustão incompleta) os produtos da reação são CO, NO, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e alcatrões, e também a quantidade de calor liberado nessa reação exotérmica é inferior à combustão completa, e para que isso não aconteça, é necessário uma proporção adequada entre oxigênio e combustível, ou seja, uma reação estequiométrica (CRUZ, 2015; BRAZ, 2014).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

O método usado neste projeto foi o hipotético-dedutivo, que consiste em formular um problema, estudá-lo, formular uma hipótese, que se constitui dos resultados esperados neste projeto de pesquisa, e realizar testes que comprovem a veracidade da hipótese. Depois de testada a hipótese, saber-se-á se mesma será refutada ou comprovada (LAKATOS; MARCONI, 2003).

A técnica de pesquisa usada foi a pesquisa bibliográfica, que abrange as principais fontes tornadas públicas sobre o tema de caracterização de biomassas (PRADANOV e DE FREITAS, 2013). Essas fontes são encontradas em revistas conceituadas na comunidade científica, artigos científicos revisados por pares, monografias, Dissertações de Mestrado e Teses de Doutorado (LAKATOS; MARCONI, 2003).

Neste projeto de pesquisa o procedimento usado nas etapas de investigação foi o experimental, ou seja, o objeto de estudo (resíduos de podas urbanas) foi avaliado sobre a influência de várias variáveis, que foram rigorosamente controladas em laboratório, para que os resultados obtidos possam ser analisados (PRADANOV; DE FREITAS, 2013).

5.1 Coleta e Preparo das Amostras

O material utilizado nos experimentos foram os resíduos de podas urbanas da Cidade Universitária Dom Delgado (Campus UFMA), localizada em São Luís (MA), que é uma região arborizada e possui uma área equivalente a 241 hectares (UFMA, 2019). O preparo das amostras de resíduos de podas urbanas foi iniciado pela lavagem em água corrente para a remoção de impurezas. Em seguida foi feita secagem em estufa a temperatura constante de 50 °C durante um período de 48 h para a extração da umidade excedente da biomassa. As amostras lavadas e secas foram separadas em três grupos: caule, folhas e uma mistura proporcional (50/50% m/m) de folhas e caule, as espécies das árvores não foram identificadas. Em seguida foram trituradas e peneiradas para redução da granulometria e tamanho médio de partículas em 300 µm. A Figura 4 apresenta a coleta e algumas etapas de preparação das amostras.



Figura 4 – Coleta e preparo das amostras de resíduos das podas urbanas. Fonte: Autoria própria (2019).

5.2 Análise Elementar

A análise elementar foi usada para quantificar os principais elementos químicos da matéria orgânica, que tem forte influência sobre as propriedades físico-químicas da biomassa, tais como: carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre (CRUZ, 2015). Para realizar essa análise foi utilizado o Analisador Elementar da marca *Perkin Elmer* e modelo 2400 *CHNS-O*. Este experimento foi realizado na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), em São Paulo.

5.3 Análise Calorimétrica

Compreende-se por Análise Calorimétrica o cálculo do Poder Calorífico Superior (PCS), o qual é a razão entre as quantidades de energia liberada durante a oxidação completa de um combustível pela massa ou volume do mesmo (CRUZ, 2015), ou seja, representa a capacidade energética do material. O Poder Calorífico Superior (PCS) foi obtido por meio de uma bomba calorimétrica de marca *IKA* e modelo *C-200*, realizado na Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade de Campinas, em São Paulo. O Poder Calorífico

Inferior foi calculado pela Equação 1 com os resultados obtidos na análise elementar e imediata (ŚWIECHOWSKI, 2019).

$$PCI = PCS - R \cdot \frac{(W+8,94 \cdot H)}{100} \quad (1)$$

Onde: R é o calor latente da água e vale 2,31 MJ kg⁻¹ a 25 °C, W é a umidade percentual da amostra, H é o teor percentual hidrogênio da amostra, e o valor 8,94 da equação representa o fator de conversão de hidrogênio em água (ŚWIECHOWSKI, 2019).

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nos sólidos, além da composição química e estrutura cristalina, o formato e tamanho dos cristais e grãos são importantes, pois podem influenciar significativamente as propriedades físico-químicas, as quais afetam diretamente os processos de combustão (CRUZ, 2015). Pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi possível observar a estrutura morfológica e a textura dos resíduos de podas urbanas por meio de imagens de diferentes amplitudes. Essas imagens foram obtidas em um *Scanning Electronic Microscope*, marca *Leo Electron Microscopy* e modelo *LEO440*. Este experimento foi realizado na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), em São Paulo.

5.5 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de Raios-X permite averiguar regiões cristalinas e amorfas relacionadas à organização estrutural das amostras dos resíduos sólidos urbanos (WHITE *et al.*, 2011). De posse dessas informações, foi possível calcular o índice de cristalinidade (IC) das amostras, o qual terá forte influência no processo de combustão. O difratograma realizado das amostras está apresentado na Figura 7.

Foi utilizado o Difratorômetro de marca *Rigaku Multiflex*, que emite radiação de CuK α ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$, 40 kV-40 mA), baseado na metodologia do pó. A taxa de varredura (2θ) das amostras foi no intervalo entre 5 e 70 °C com velocidade de 0,05 min⁻¹. Este procedimento foi realizado na Central de Análise de Materiais do Departamento de Física - Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

Nesta pesquisa foi usado o método de Ruland para calcular o índice de cristalinidade das amostras, que consiste em calcular o IC pela razão entre área dos picos cristalinos e a área

total de dispersão do difratograma (RULAND, 1961; XU; SHI; WANG, 2013). Estes cálculos foram realizados usando o *software Origin Pro 8.0*.

5.6 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O procedimento de absorção na região do infravermelho (IR) foi utilizado para identificar unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas (CRUZ, 2015). As bandas registradas serão decorrentes da absorção da radiação eletromagnética resultante dos movimentos de rotação, torção, deformação e vibração dos átomos constituintes das amostras (CRUZ, 2015). Nos sólidos, há um grande número de bandas, as quais correspondem a um tipo específico de vibração da rede cristalina. Para essa análise, as amostras foram misturadas com KBr (brometo de potássio) a fim de formar pastilhas. Os espectros foram registrados entre 4000 e 400 cm^{-1} em um espectrofotômetro da marca *Shimadzu* e modelo *IR-Prestige-21*. O experimento foi realizado na Central Analítica de Química, Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão.

5.7 Quantificação de Metais (ICP-OES)

Para realizar a quantificação de metais e elementos inorgânicos dos resíduos de podas urbanas, usou-se o Espectrômetro de Emissão Óptica por Indução de Plasma Acoplado (ICP-OES). Tal procedimento permitiu quantificar de forma rigorosa os traços de elementos químicos presentes nas amostras, quantidades que podem chegar a menos de 10 mg L^{-1} para determinados elementos químicos (CARUSO *et al.*, 2016). Este procedimento foi realizado no Laboratório de Pesquisas de Materiais e Meio Ambiente da Mercedes-Benz do Brasil, localizada em São Bernardo do Campo, São Paulo.

5.8 Espectrometria de Energia Dispersiva (EED)

A Espectrometria de Energia Dispersiva foi a técnica usada para a identificação da composição da biomassa *in natura* quanto a presença de elementos orgânicos e inorgânicos. Para realizar essa análise, as amostras foram submetidas à compactação em uma prensa hidráulica, formando uma pastilha que em seguida foi fixada em um suporte de alumínio. Como não houve nenhum tipo de metalização (banho de ouro ou grafite), pode-se afirmar que as regiões de alguns elementos químicos mais comuns em materiais lignocelulósicos não ficaram escondidas ou mascaradas. Este experimento foi realizado na Central de Análises

Químicas Instrumentais (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), em São Paulo.

5.9 Análise Térmica (TG/DTG e DTA)

De acordo com a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimétrica (ICTAC, 1991), define-se análise térmica como um grupo de técnicas termoanalíticas em que uma propriedade da amostra é monitorada em relação ao tempo ou a temperatura, enquanto que a temperatura da amostra em uma atmosfera específica é programada (HILL, 1991).

A análise termogravimétrica é o estudo da perda de massa de uma biomassa lignocelulósica, a qual está sujeita a uma variação de temperatura em um determinado espaço de tempo, enquanto que a derivada termogravimétrica estuda a variação da perda de massa com a temperatura, logo, estas duas técnicas foram adequadas para a verificação da degradação térmica dos resíduos de podas urbanas (WHITE *et al.*, 2011).

Esta técnica foi utilizada para examinar as etapas de degradação térmica dos principais constituintes das biomassas dos resíduos sólidos urbanos (hemicelulose, celulose e lignina). Para os ensaios em TG/DTG e DTA, foram utilizados equipamentos da marca *Shimadzu*, modelos *TGA-51* e *DTA-50*, respectivamente. A faixa de temperatura utilizada para esse experimento foi da temperatura ambiente (20 °C) a 800 °C, o gás de arrasto utilizado foi o ar sintético a 100 mL min⁻¹. Este experimento foi realizado na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), em São Paulo.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Análise Elementar (AE) e Calorimétrica

Os teores de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, obtidos pela análise elementar (AE) são apresentados na Tabela 1, bem como o Poder Calorífico Superior (PCS) e o Poder Calorífico Inferior (PCI). Com os resultados da Análise Elementar foi possível construir a fórmula química para as amostras de podas arbóreas. As folhas apresentaram um teor de carbono 7,5% superior quando comparadas ao caule e também um valor de PCS maior em 11,8%.

Tabela 1 – Análise Elementar e Calorimétrica. Fonte: Autoria própria (2019).

Análise Elementar			
Elementos	Caule	Folhas	Folhas+caule
Carbono (%)	43,99±1,75	47,28±1,47	46,94±1,93
Hidrogênio (%)	5,20±0,38	5,83±0,21	5,80±0,14
Oxigênio* (%)	49,80±0,00	44,94±0,00	45,78±0,00
Nitrogênio (%)	0,98±0,04	1,89±0,07	1,48±0,05
Enxofre (%)	0,03±0,05	0,06±0,06	0,00±0,00
Fórmula Química	C _{3,66} H _{5,20} O _{3,11} N _{0,07} S _{0,001}	C _{3,94} H _{5,83} O _{2,81} N _{0,14} S _{0,02}	C _{3,92} H _{5,80} O _{2,866} N _{0,11}
Análise Calorimétrica			
PCS (MJ kg ⁻¹)	18,65±0,01	20,86±0,02	19,69±0,02
PCI (MJ kg ⁻¹)	17,27±0,00	18,34±0,00	18,16±0,00

*Calculado por diferença em 100%.

Os valores para o teor de carbono e o PCS das folhas foram superiores aos valores listados por García *et al.* (2015) para 16 tipos diferentes de biomassas, isso mostra o poder energético dos resíduos de podas urbanas quando comparadas a diversas outras biomassas. Comparando o PCS das folhas com o carvão mineral, estas apresentaram um PCS 40% inferior (GARCÍA *et al.*, 2015), e comparados com sorgo (milho-zaburro) apresentam PCS 43% superior (GARCÍA *et al.*, 2015). O PCS do caule é igual ao da casca de pinha, e o teor

de carbono é inferior em cerca de 8% (GARCÍA *et al.*, 2015). O PCS e o teor de carbono da amostra folhas + caule são superiores em 1,26 e 4%, respectivamente, aos valores encontrados por Kumar *et al.* (2016) para o resíduo da microalga *Chlorella Vulgaris*.

Os valores minoritários encontrados na composição das biomassas foram para os teores de nitrogênio e enxofre, em média 1,45 e 0,03%, respectivamente. Esses componentes são responsáveis por impulsionar a formação de gases poluentes atmosféricos, ou seja, NO_x e SO_x (WANG *et al.*, 2017).

Comparado ao teor de enxofre dos resíduos de podas urbanas com os valores encontrados para as podas de árvores de azeitona (0,15%) por Barbanera *et al.* (2016), estes se tornaram pouco significativos, mostrando a baixa propensão à produção de gases poluentes, e comparando com o teor de enxofre obtido por García *et al.* (2015) para o carvão mineral (0,3%), os resíduos de podas urbanas possuem um teor de enxofre até 10 vezes menor. O lodo de esgoto, resíduo urbano comumente usado na Polônia como biocombustível, possui teores de enxofre e nitrogênio de 2,5 e 7,3%, valores elevados quando comparados com os resíduos de podas urbanas (KIJO-KLECZKOWSKA, 2016).

Os conteúdos de oxigênio da amostra folhas+caule foram superiores em 47% aos encontrados por Rodrigues (2018) para resíduos da colheita de mandioca, e cerca de 10% maiores aos resultados encontrados por González *et al.* (2009) para podas de amendoeiras. Entretanto, a quantidade de oxigênio presente nas amostras não afetou o PCS, que revelou valores superiores aos encontrados por García *et al.* (2012), cujas podas de árvores exibiram valores de PCS entre 12,88 e 17,78 MJ kg⁻¹, e próximos ao valor de PCS encontrado González *et al.* (2009) para as podas de amendoeiras de 19,41 MJ kg⁻¹.

Os valores de PCI do caule e das folhas diminuíram 7 e 12%, respectivamente, quando comparados com o PCS, o que significa que o processo de conversão de hidrogênio em água (H₂O) não gerou uma perda significativa no poder calorífico da biomassa estudada (BRAZ, 2014).

6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os micrográficos de MEV das amostras dos resíduos de podas urbanas são mostrados na Figura 5 (a-f). As amostras apresentaram estruturas fragmentadas, principalmente devido ao processo de moagem. O caule (Figura 5a e 5d) apresentaram uma estrutura regular e aspecto ordenado, enquanto que as folhas (Figura 5b e 5e) e a mistura folhas + caule (Figura

5c e 5f) apresentaram os maiores níveis de desordem e irregularidades. A ampliação das imagens permitiu observar que as folhas (Figura 5e) apresentaram uma estrutura curvilínea e entrelaçada, semelhante a um espiral. Essa estrutura também aparece nos micrográficos da mistura folha+caule (Figura 5f), entretanto, em menor quantidade. Nas imagens do caule esse tipo de estrutura não foi observada.

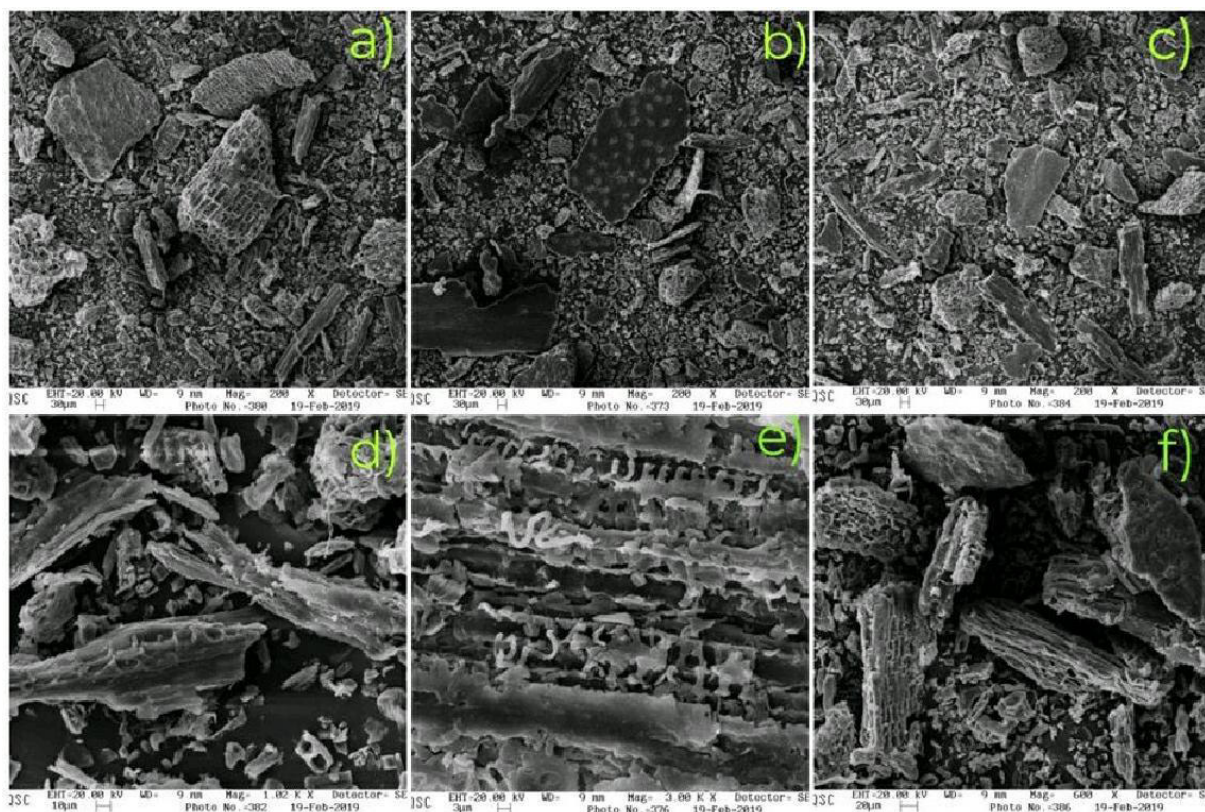


Figura 5 - Micrográficos de MEV das amostras de resíduos de podas urbanas *in natura*: (a) caule, (b) folhas e (c) folhas + caule (ampliação de 300 vezes); (d) caule (1000x), (e) folhas (3000x) e (f) folhas + caule (600x). Fonte: Autoria própria (2019).

Os resultados foram semelhantes aos obtidos por Rodrigues (2018), que ao comparar as imagens de MEV de folhas e caules de resíduos da colheita de mandioca, observou que o caule apresentou uma estrutura na mesma direção e sentido linear (isotropia), enquanto que as folhas apresentaram estruturas porosas e retorcidas (padrão reticulado). De acordo com Wang *et al.* (2017), a hemicelulose da parede celular de uma biomassa lignocelulósica exibe estrutura ramificada semelhante a uma “corrente”, que se interliga a celulose e lignina, como pode ser visualizado por meio da Figura 6. Por análise de semelhança, a estrutura observada na Figura 4e que está entrelaçada a uma estrutura mais regular e que pode ser interpretada

também como hemicelulose, tendo um papel importante nos produtos finais dos processos de pirólise e/ou combustão (WANG *et al.*, 2017).

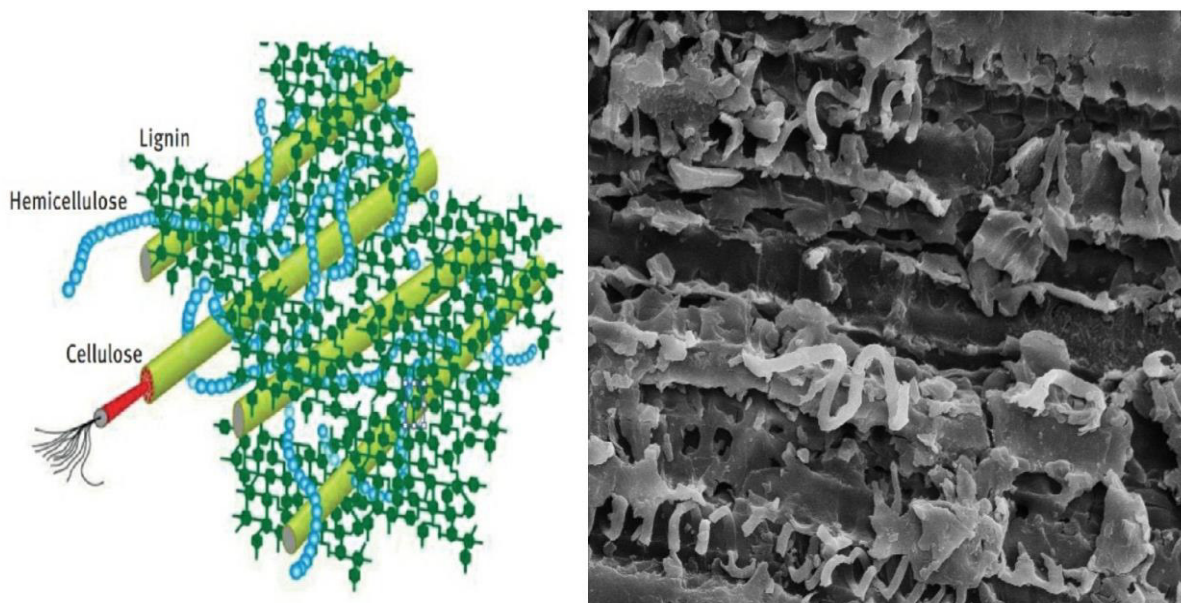


Figura 6 - Representação esquemática da parede celular de uma célula vegetal genérica. Fonte: Adaptada de Wang *et al.* (2017).

6.3 Difração de Raios-X (DRX)

Para investigar a estrutura cristalográfica das biomassas usou-se a Difração de Raios-X (DRX) e para identificação do índice de cristalinidade das amostras, como é apresentado na Figura 7. Este experimento é uma ferramenta útil na compreensão de como a estrutura da biomassa é influenciada pelos processos termoquímicos (XU; SHI; WANG, 2013). As amostras de caule, folhas e folhas+caule apresentaram índice de cristalinidade de 22,67, 12,86 e 19,92%, respectivamente. Tal resultado confirma o que foi mostrado nas imagens de MEV, mostrando que as folhas são mais amorfas em comparação ao caule.

Estes valores mostraram baixos índices de cristalinidade, o que significa que as amostras são majoritariamente amorfas, e tal característica em polímeros contribui para o processo de conversão termoquímica (RODRIGUES, 2018). O índice de cristalinidade do caule é em torno de 70% inferior aos valores encontrados para a palha de milho (39%), usando o mesmo método de cálculo (TYGESEN *et al.*, 2005). Os valores das amostras ainda continuaram inferiores quando comparadas com outras biomassas, por exemplo, o aberto

norueguês (árvore de regiões frias comumente encontradas na Europa), fibras de cânhamo e filtros de papel, que possuem IC de 56, 49 e 72%, respectivamente (TYGESEN *et al.*, 2005).

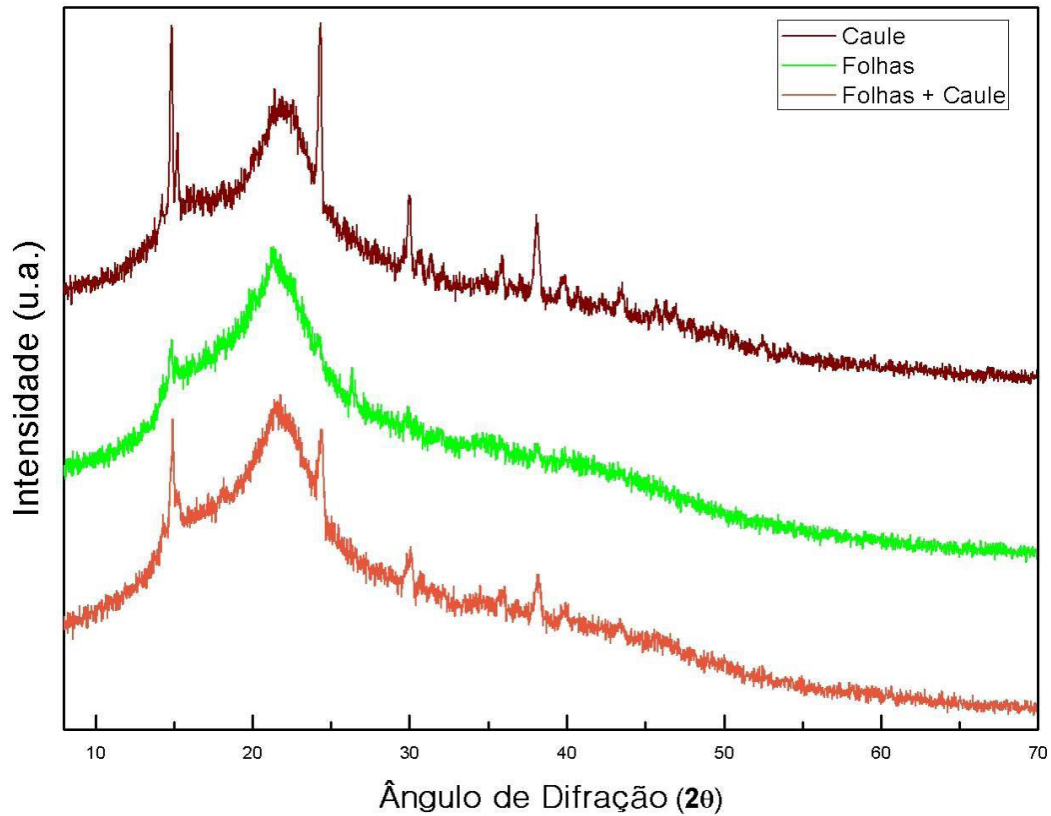


Figura 7 – Difratogramas de Raios-X dos resíduos de podas urbanas. Fonte: Autoria própria (2019).

6.4 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados para a análise de infravermelho por transformada de Fourier dos resíduos de podas urbanas são mostrados na Figura 8. A partir destes resultados foi possível identificar os principais grupos funcionais presentes nos resíduos de podas urbanas. Os espectros de Infravermelho revelaram absorções semelhantes para folhas, caule e mistura destes, porém com intensidades diferentes. A Tabela 2 mostra os principais grupos funcionais que foram identificados neste estudo.

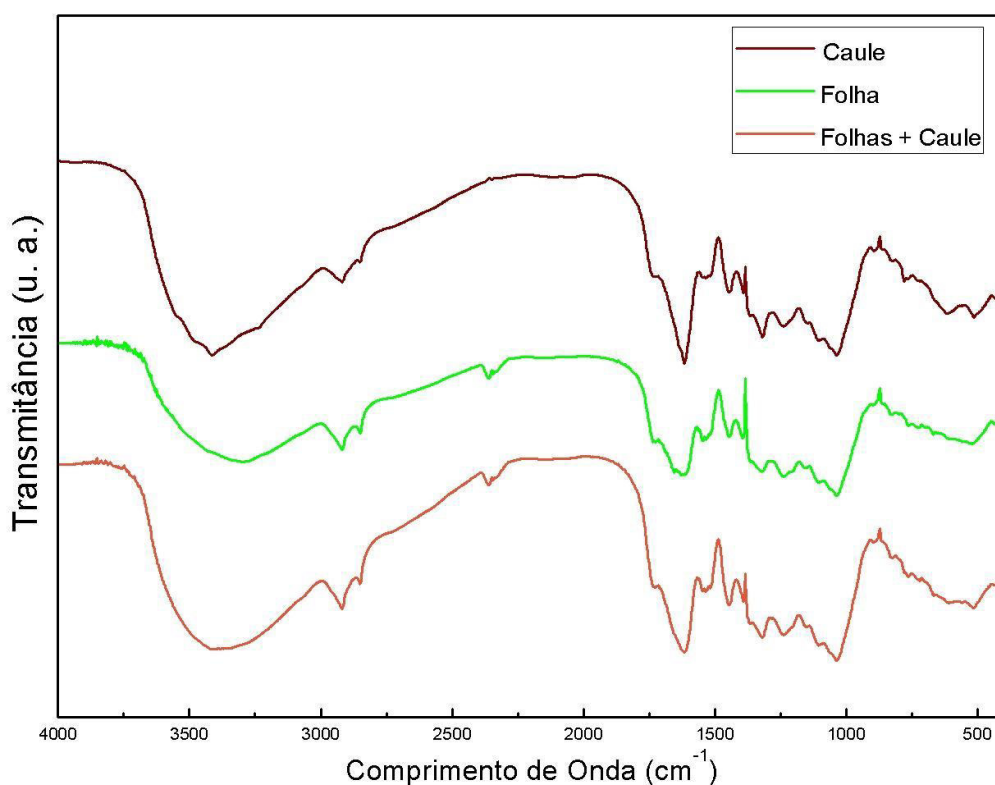


Figura 8 – Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier para os resíduos de podas urbanas. Fonte: Autoria própria (2019).

A banda localizada em 3412 cm^{-1} para o caule e folhas+caule significa a existência de uma ramificação ligada por pontes de hidrogênio do grupo hidroxila (OH^-) e nas folhas esse grupo é identificado na banda em 3304 cm^{-1} (KANWAL *et al.*, 2019). A banda em 2918 cm^{-1} para as três biomassas corresponde à presença de uma ramificação do hidrocarboneto C-H (ZHU *et al.*, 2008). A banda que pode ser visualizada no espectro em 2362 cm^{-1} para as amostras de folhas e folhas+caule representa a presença de um alongamento ligado por C=O (KANWAL *et al.*, 2019). Os picos encontrados em 1616 , 1637 e 1618 cm^{-1} , para caule, folhas e folhas+caule, respectivamente, representam uma ligação de CO (STUART, 2004). O pico mais intenso encontrado no espectro por volta de 1487 cm^{-1} para as três biomassas representa uma ligação dupla de H-O-H (STUART, 2004). O pico em 1035 cm^{-1} exibido para os três tipos de amostras representaram a presença de C-N ou C-O (ZHU *et al.*, 2008).

Tabela 2 – Principais grupos funcionais dos resíduos de podas urbanas. Fonte: Autoria própria (2019).

Grupos Funcionais	Comprimento de onda (cm ⁻¹)		
	Caule	Folhas	Folhas+Caule
OH	3412	3304	3412
CH	2918	2918	2918
C=O	-	2362	2362
C-O	1616	1636	1618
H-O-H	1487	1487	1487
C-N/C-O	1035	1035	1035

Estes mesmos grupos funcionais também foram identificados por Rodrigues (2018), porém, com intensidades diferentes, o qual concluiu que a presença destes grupos funcionais pode estar relacionada com carboidratos, açúcares, água, dióxido de carbono, ácido acético, metanol, hemicelulose, celulose e lignina nos materiais lignocelulósicos. Logo, pela análise de semelhança ou analogia, pode-se afirmar que as amostras utilizadas neste estudo também podem apresentar as mesmas características do ponto de vista vibracional. Um resultado notório observado neste trabalho foi à presença de hidrocarbonetos e compostos orgânicos nas biomassas. Tal afirmação pode ser validada pelas quantidades de carbono, hidrogênio e oxigênio obtidos por meio da análise elementar, os quais são componentes essenciais para a produção de qualquer biocombustível.

6.5 Quantificação de Metais (ICP-OES)

A Figura 9 mostra os principais elementos inorgânicos e metais que apresentaram maiores teores nas biomassas estudadas por meio da análise de ICP-OES. Substâncias como CaO (óxido de cálcio), SiO₂ (dióxido de silício), MgO (óxido de magnésio), Na₂O (óxido de dissódio), K₂O (óxido de potássio), Fe₂O₃ (óxido de ferro (III)), Al₂O₃ (óxido de alumínio), P₂O₅ (pentóxido de difósforo), entre outros, que estão presentes principalmente nas cinzas restantes do processo de combustão de biomassas (CRUZ e CRNKOVIC, 2019). A formação de tais compostos é útil para prever a proporção dessas substâncias e é necessário identificar se os elementos que as formam estão presentes nas biomassas que serão empregadas nos

processos térmicos, pois a presença destes pode causar danos de transferência de calor ao sistema de geração de energia (NUNES *et al.*, 2016). É importante conhecer as biomassas minuciosamente antes de projetar um sistema de geração de energia que as utilize, para que o processo seja o mais eficaz possível (NUNES *et al.*, 2016).

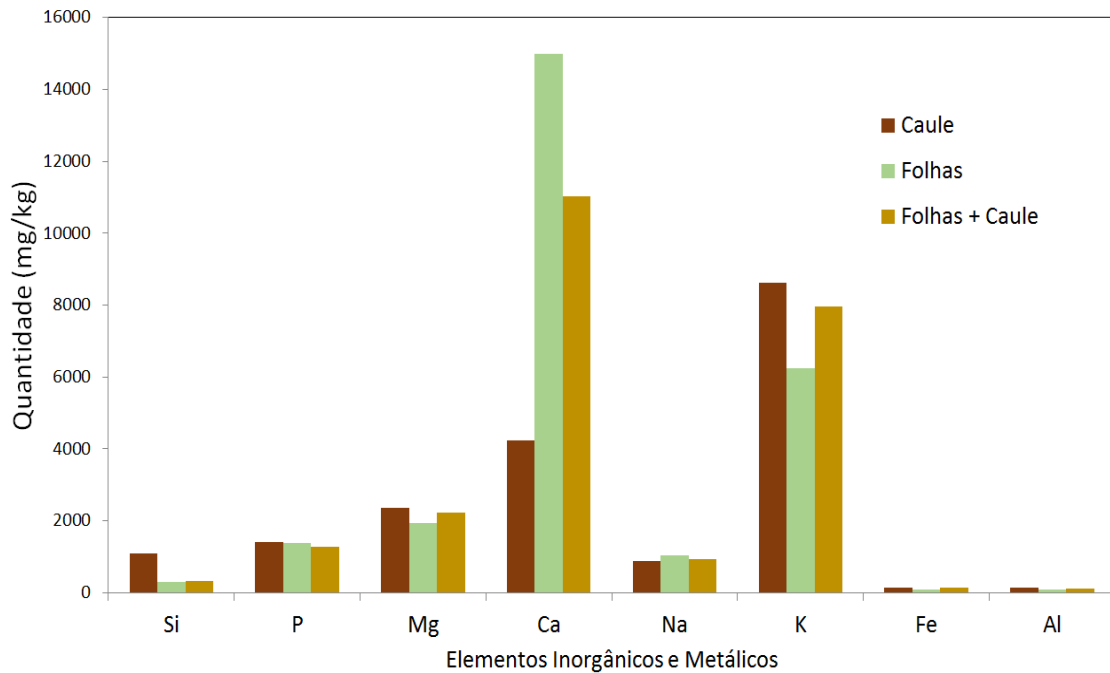


Figura 9 - Composição dos elementos inorgânicos e metálicos das amostras dos resíduos de podas urbanas *in natura* (mg kg^{-1}). Fonte: Autoria própria (2019).

Os teores de Ca encontrados nas biomassas variaram entre si, cuja quantidade de Ca presente nas folhas foi 2,5 vezes maior do que aquela encontrada no caule. As duas amostras possuem teores superiores aos da polpa de café (2.716 mg kg^{-1}) e casca de mamona (1675 mg kg^{-1}), e inferiores a resíduos de plantas mexicanas como *Agave* e *Opuntia*, cujos teores foram de 60.295 e $39.319 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente (PARASCANU *et al.*, 2017). O teor de K presente nas amostras de folhas foi 37% superior ao caule. A mistura de folhas+caule apresentaram um teor de K de 7957 mg kg^{-1} e superiores em 68% aos valores encontrados por Parascanu *et al.* (2017) para *Opuntia*.

Os teores de Fe, Si e Al das biomassas estão abaixo das médias encontradas para resíduos de madeira usados em centros de reciclagem (HURON, 2017), enquanto que os elementos Mg e P estão acima dos valores encontrados, e o valor mais próximo foi para o elemento Na, que possui teor cerca de 24% inferior ao encontrado para as folhas (HURON, 2017). O motivo dos resíduos de podas urbanas apresentarem uma composição diferente dos

resíduos agrícolas pode estar relacionado ao solo em que estes vegetais foram cultivados e ao fluxo específico de nutrientes absorvidos (NUNES *et al.*, 2016).

A quantidade de metais e compostos inorgânicos presentes na biomassa refletiu diretamente na composição química das cinzas, que apesar de trazerem desvantagens na construção de sistemas de conversão termoquímica por causarem danos como corrosão, deposição e incrustação de resíduos em reatores térmicos, como problemas na transferência de calor, manutenção, etc. As cinzas podem ter como vantagem a possibilidade de uso como fertilizante agrícola, melhoramento e estabilizador de pH do solo, devido a uma composição rica em alguns nutrientes como K, Na, Zn, Ca, Mg, Fe, etc. Estas também podem ser usadas como material complementar na produção de materiais da construção civil (aditivo em cimento), na limpeza de gases de combustão (como adsorvente para SO_x, NO_x, mercúrio e metais pesados), síntese de zeolite, produção de cerâmica, etc (NUNES *et al.*, 2016; NIU *et al.*, 2015).

6.6 Espectrometria de Energia Dispersiva (EED)

Os resultados para a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED) são apresentados na Tabela 3 e os valores médios percentuais foram diferentes dos apresentados na quantificação de metais. Os valores obtidos neste experimento apontaram um teor elevado de Carbono e Oxigênio para as três amostras, como mostrado nos resultados de Análise Elementar.

Tabela 3 – Resultados de EED, elementos presentes nos resíduos de podas urbanas. Fonte: Autoria própria (2019).

Elementos (%)	Caule	Folhas	Folhas + Caule
C	55,35±0,74	63,94±1,18	58,74±1,87
O	41,92±0,48	34,39±0,41	39,28±1,38
Na	0,12±0,04	0,11±0,02	0,09±0,01
Mg	0,21±0,06	0,14±0,03	0,15±0,05
Al	0,10±0,01	0,00±0,00	0,14±0,05
Si	0,26±0,23	0,14±0,01	0,12±0,02
P	0,12±0,01	0,06±0,01	0,08±0,02
S	0,10±0,01	0,12±0,03	0,09±0,03
Cl	0,07±0,01	0,18±0,04	0,10±0,02
K	0,56±0,13	0,67±0,19	0,33±0,07
Ca	1,06±0,29	0,24±0,02	0,78±0,51
Fe	0,13±0,10	0,00±0,00	0,12±0,07

Os teores de alumínio e ferro nas folhas não foram detectados neste experimento, mas estão presentes nos resultados obtidos pela quantificação de metais, tal fenômeno aconteceu também no trabalho de Chang *et al.* (2014), onde foi detectado um teor de alumínio pela quantificação de metais, enquanto que na espectrometria de energia dispersiva não apresentou resultados no estudo para as microalgas.

O teor de enxofre foi mais pronunciado neste experimento quando comparado com a análise elementar, entretanto, a quantidade percentual continua sendo semelhante aos valores encontrados por outros autores, por exemplo, o teor de enxofre de 0,13% encontrado por Bove *et al.* (2016) em podas de árvores de maçã.

A disparidade existente entre os teores de Ca entre as folhas e caule estão presentes tanto na quantificação de metais quanto no espectrômetro de energia dispersiva, sendo o teor de Ca no caule 4 vezes maior do que o teor apresentado pelas folhas.

O percentual de Na é de 9 a 12 vezes maior ao valor encontrado por Boman *et al.* (2004) para *pellet* de serragem (cilindros feitos pela compactação de resíduos de madeira). Os teores de Cl das três biomassas foram superiores ao teor encontrado por González *et al.* (2006) para as podas de amendoeiras cujo valor foi de 0,05%.

Contudo os teores de Si, Fe, K e Ca, comparados aos teores encontrados por Crespi *et al.* (2011) para o bagaço de cana-de-açúcar foram inferiores, ou seja, os teores foram de 57,97; 22,59; 9,05 e 6,10%, respectivamente. Os resultados obtidos para os resíduos de podas urbanas comparadas a um resíduo agrícola como o bagaço de cana-de-açúcar pode ser desprezível, diferença esta, atribuída principalmente devido ao solo onde essa cultura energética foi plantada (NUNES *et al.*, 2016).

Realizando um comparativo com os resíduos de origem animal estudados por Tsai e Liu (2015), os resíduos de podas urbanas ainda apresentaram baixos percentuais de Si, Ca, P, K e Mg, pois os teores destes elementos para estrume de origem bovina são 2,17; 1,01; 0,69; 0,49 e 0,47%, respectivamente (TSAI; LIU, 2015), onde somente Ca e K apresentaram valores próximos, com uma diferença de 4,7 e 12,5 %, respectivamente, quando comparados ao caule.

6.7 Análise Térmica (TG/DTG e DTA)

Nesta pesquisa usou-se a Termogravimetria (TG), Derivada Termogravimétrica (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) para avaliar o comportamento térmico dos resíduos de podas urbanas, a fim de melhor entender o mecanismo de degradação térmica das amostras. Os resultados para as três análises das amostras são apresentadas nas Figuras 10, 11 e 12, respectivamente. Por meio das curvas TG/DTG também foi possível obter os teores de umidade, materiais voláteis e carbono fixo (análise imediata) das amostras, conforme é apresentado na Tabela 4.

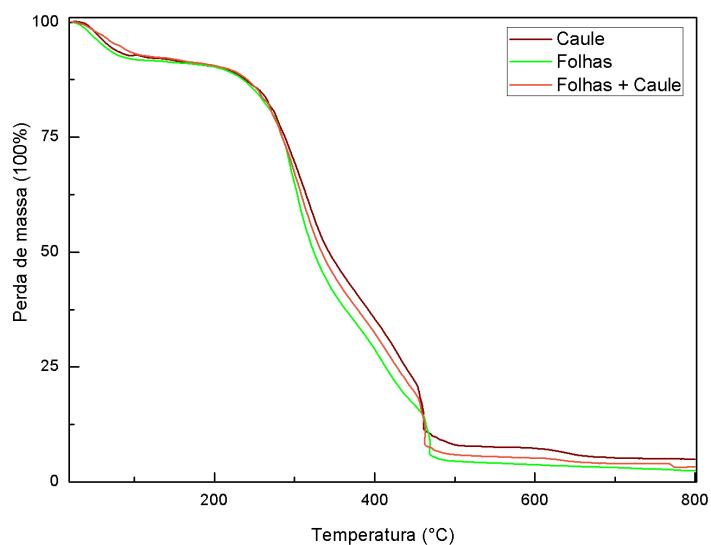


Figura 10 – Curvas TG (Termogravimetrias) dos resíduos de podas urbanas em atmosfera de combustão. Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 4 – Análise Imediata por meio da Análise Térmica para os resíduos de podas urbanas. Fonte: Autoria própria (2019).

Componentes (%)	Caule	Folhas	Folhas + Caule
Umidade	13,37	12,22	14,43
Materiais Voláteis	75,25	81,70	77,42
Carbono Fixo	6,41	3,58	4,88
Cinzas	4,97	2,50	3,34

A Tabela 5 mostra as faixas de temperatura onde ocorreram as três etapas do processo de combustão obtidas por meio das curvas TG.

Tabela 5 – Intervalo de temperaturas das etapas de decomposição térmica dos resíduos de podas urbanas sob atmosfera de combustão. Fonte: Autoria própria (2019).

Intervalos de Temperatura (°C)			
Amostras	Primeira etapa	Segunda etapa	Terceira etapa
Caule	21,77 - 245,32	245,33 - 461,81	461,82 - 799,86
Folhas	23,85 - 233,77	233,78 - 468,88	468,89 - 799,85
Folhas +caule	21,63 – 252,33	252,34– 462,63	462,64 – 799,95

A semelhança entre as curvas TG para as três amostras reflete os dados obtidos pelos estágios de degradação térmica das mesmas. No primeiro estágio entre 20 e 250 °C ocorre a perda de massa de 13,37 e 12,22% para caule e folhas, respectivamente, correspondendo a perda de umidade. Estes valores foram elevados quando comparados ao valor obtido por Mitu *et al.* (2018), que para partículas de resíduos de madeiras obteve um valor para umidade de aproximadamente 3%. De acordo com esse mesmo autor, o teor de materiais voláteis contribui para o processo de combustão e gaseificação. É interessante ressaltar que o caule e as folhas possuem um teor de materiais voláteis de 75,25 e 81,70%, respectivamente, os quais são superiores aos valores encontrados por Mitu *et al.* (2018), em 7,2 e 14,5%, respectivamente.

O teor de cinzas elevado afeta o processo de combustão e na maioria das vezes são depositados na parte inferior de reatores termoquímicos, causando entupimento (MITU *et al.*, 2018). Os teores de cinzas baixos para o caule e folhas de 4,97 e 2,5%, respectivamente, são semelhantes aos teores de cinzas encontrados para talos de algodão e bagaço de cana-de-açúcar, que possuem valores de 4,68 e 2,34%, respectivamente (EL-SAIED; MOSTAFA, 2015). Esses teores de cinzas são pequenos quando comparados com outros resíduos sólidos urbanos tais como o lodo de esgoto, que possui teor de cinzas da ordem de 43,15% (NOZELA *et al.*, 2018).

Após a liberação de umidade e materiais voláteis, ocorre a degradação do carbono, material combustível, que apresentou teores de 6,41% para o caule e 3,58% para as folhas, sendo estes inferiores aos teores encontrados para casca da castanha de caju de 11,50% obtido

por Ábrego *et al.* (2018) e os resíduos de podas urbanas da cidade de Araraquara (São Paulo) de 21,55% obtido por Nozela *et al.* (2018).

Então, apesar do teor de umidade elevado, os resíduos de podas urbanas possuem elevados teores de materiais voláteis e baixo teores de cinzas, o que fazem desta biomassa um grande potencial para utilização como biocombustível.

As curvas DTG da Figura 11 mostram e confirmam as três etapas de perdas de massa por aumento da temperatura. A primeira se refere a liberação de umidade como já foi discutido na análise da curva de TG, e não serão considerados nesta análise, enquanto as duas etapas restantes, se referem a degradação térmica de hemicelulose e celulose juntas, a qual é denominada de holocelulose, e evidenciada pela presença de um “ombro” em torno de 310 °C (CRUZ, 2015). Enquanto que no segundo evento definido ocorre a decomposição térmica da lignina (MITU *et al.*, 2018).

A Tabela 6 apresenta um resumo dos dados encontrados para os três materiais estudados. Onde T_{onset} corresponde à temperatura de início da decomposição da hemicelulose, T_{sh} é a temperatura correspondente à taxa máxima de decomposição da hemicelulose (temperatura de pico da hemicelulose), T_{peak} é a temperatura correspondente à taxa máxima de degradação da celulose (temperatura de pico da celulose), T_{offset} é a temperatura que descreve o fim da decomposição da celulose, T_{lign} é a temperatura correspondente à taxa máxima da decomposição da lignina e, por fim, T_{B} é a temperatura correspondente ao término da decomposição da matéria orgânica.

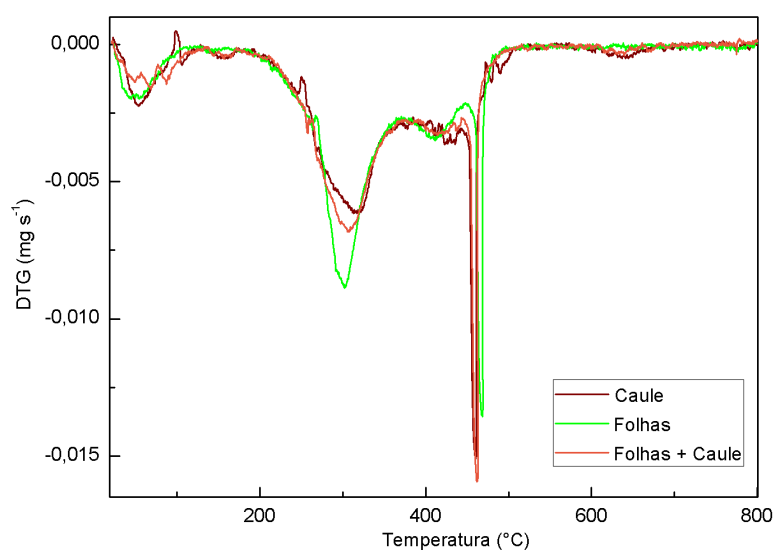


Figura 11 – Curvas DTG (Derivada da Termogravimetria) dos resíduos de podas urbanas em atmosfera de combustão. Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 6 – Dados da decomposição térmica dos resíduos de podas urbanas. Autoria própria (2019).

Materiais	Caule	Folhas	Folhas + caule
T_{onset} (°C)	161,44	135,90	134,46
T_{sh} (°C)	317,31	303,87	307,21
$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{sh}$ (mg min ⁻¹)	-0,369	-0,530	-0,409
T_{peak} (°C)	422,57	412,18	414,91
$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{peak}$ (mg min ⁻¹)	-0,218	-0,209	-0,197
T_{offset} (°C)	443,46	448,12	443,14
T_{lign} (°C)	460,33	468,36	461,88
$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{lign}$ (mg min ⁻¹)	-0,907	-0,816	-0,957
T_B (°C)	799,86	799,85	799,95

A temperatura exata correspondente a máxima taxa de decomposição térmica da hemicelulose para o caule foi de 317,31 °C, enquanto que para a folha e folha + caule foi 303,87 e 307,21 °C, respectivamente. Contudo, a taxa máxima de perda de massa de hemicelulose foi diferente, e para o caule, folha e folha + caule apresentaram valores de 0,369; 0,530 e 0,409 mg min⁻¹, respectivamente. Este resultado revelou a existência de uma quantidade percentual de hemicelulose distinta (EL-SAYED, 2015). Entretanto, o percentual de perda de massa de celulose pode ser compreendido como semelhante entre os três materiais estudados, devido os valores máximos da taxa de perda de massa ficarem bem próximos. A taxa de perda de massa da lignina possui valor médio de 0,893 mg min⁻¹, valor superior aos valores médios encontrados para a hemicelulose e celulose, em 51,2 e 76,5%. A

temperatura final da reação de decomposição ou também conhecida como temperatura de *burnout* (T_B) foram similares para as três biomassas, as quais possuem valores elevados quando comparados à temperatura final do processo térmico (pirólise) para amostras de farelo de trigo e cascas de avelã, ou seja, 505 °C (JAYARAMAN *et al.*, 2016), o que significa que os resíduos de podas urbanas precisarão alcançar uma temperatura elevada para finalizar o processo termoquímico, o que exige potência maior do reator no processo.

Os picos observados entre 300 e 470 °C mostram a resistência dos resíduos de podas urbanas em se decompor quando comparado com outras biomassas como exocarpo de algodão e substrato de cogumelo que ocorrem abaixo de 400 °C (CHEN; LIANG; WU, 2016). Entretanto, Chen e Kuo (2011) realizaram um experimento de torrefação em hemicelulose e obteve a decomposição térmica desse material em temperaturas mais baixas quando submetidos pelo processo de torrefação, se decompondo antes de 400 °C.

As curvas DTA apresentadas na Figura 12 revelaram que o processo de termoconversão para as três amostras foram similares. Inicialmente, ocorre uma reação endotérmica (ganho de calor), referente à perda de umidade para as amostras que ocorreu em torno de 49 °C. Como pode ser notado por meio das curvas TG e DTG, ocorreu primeiramente à liberação de umidade, a qual está diretamente relacionado a uma reação devido a conversão de hidrogênio e oxigênio em água. Posteriormente, ocorre outras duas reações exotérmicas (liberação de calor) complexas, a primeira em 321,34; 319,32 e 320,87 °C para o caule, folhas e folhas + caule, respectivamente. A segunda reação exotérmica, a qual apresenta uma maior intensidade e observada pela curva DTA, temperaturas de picos por volta de 474 °C (CHEN; KUO, 2011). Essa elevação de intensidade térmica mostrou a reação fortemente ativa da lignina dos resíduos de podas urbanas quando comparado aos demais elementos dos mesmos resíduos.

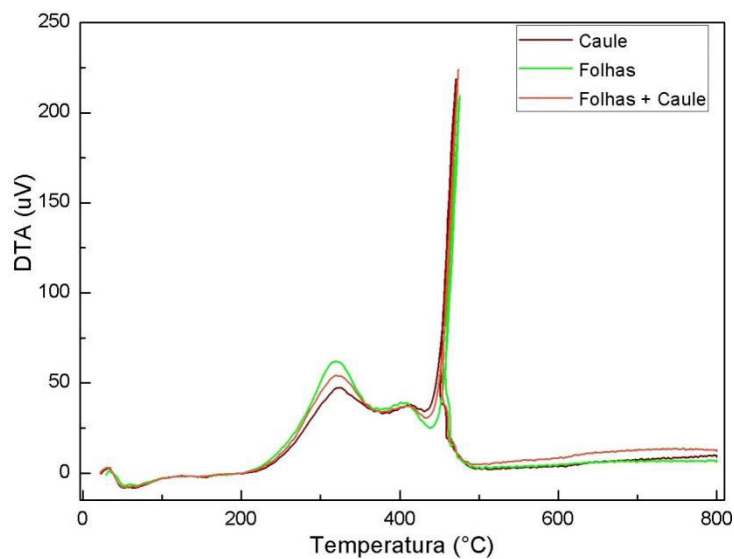


Figura 12 – Curvas DTA (Análise Térmica Diferencial) dos resíduos de podas urbanas em atmosfera de combustão. Fonte: Autoria própria (2019).

Através das técnicas experimentais deste estudo foi possível obter conhecimento da composição química, da estrutura morfológica e do comportamento térmico dos resíduos de podas urbanas, assim como uma breve comparação desses resíduos com biomassas estudadas por outros autores e pesquisadores.

7. CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou os resíduos de podas urbanas por meio das características físico-químicas e comportamento térmico, com a finalidade de usá-los em sistemas de conversão termoquímica para a produção de energia limpa. É importante ressaltar que a separação dos resíduos de podas urbanas em caule, folhas e uma mistura de folhas e caule permitiu identificar a influência de cada parte do indivíduo arbóreo nas propriedades da biomassa como um todo.

Por meio das imagens MEV foi possível conhecer a estrutura morfológica deste resíduo, que tem forte influência sobre as propriedades térmicas. Foi notado que as folhas possuem um maior grau de desordem e textura mais amorfa, enquanto o caule aparentou uma estrutura mais reticulada, ordenada e isotrópica. Estes resultados foram validados pelos Raios-X, permitindo o cálculo do IC, que foi superior para o caule quando comparado às folhas, mostrando que as mesmas apresentaram estruturas mais amorfas.

A análise elementar (AE) permitiu quantificar os principais elementos presentes nas amostras, e a partir desta análise observou-se o elevado teor de carbono nas três amostras. Entretanto, as folhas apresentaram teores de carbono maiores que o caule, e também o PCS maior do que caule, mostrando uma proporcionalidade entre o PCS e o teor de carbono. Os teores de enxofre e nitrogênio não foram significativos, tanto na AE quanto no EDS, mostrando a quase inexistente da formação de gases do efeito estufa (SO_x e NO_x).

Os valores do PCS encontrados para as três amostras foram superiores aos obtidos por outros pesquisadores, tal resultado reflete no desempenho do biocombustível e é um excelente parâmetro para quantificar o potencial energético de uma biomassa.

Por meio da análise de Infravermelho identificou-se os principais compostos orgânicos presentes nas biomassas estudadas e estes fazem parte da composição dos principais polímeros naturais existente nas biomassas vegetais, hemicelulose, celulose e lignina, ou seja, principais responsáveis pela geração de energia química no processo de degradação da matéria orgânica.

O ICP-OES permitiu identificar os metais e componentes inorgânicos presentes nos resíduos de podas urbanas, os quais são essenciais para quantificar os nutrientes presentes nas cinzas após o processo de combustão e avaliar a possibilidade do uso destas como fertilizantes

agrícolas ou na produção de cimento. Os teores de materiais metálicos e inorgânicos foram inferiores aos valores encontrados por outros autores, possivelmente devido às diferenças entre os solos das zonas urbanas e rurais. Esses pequenos percentuais de metais e inorgânicos significam baixa probabilidade de danos que os resíduos de podas urbanas podem causar aos reatores térmicos. Esta análise trouxe também como resultado notório a identificação de ferro e alumínio nas folhas das podas urbanas, que não foram identificados pelo EDS.

A análise de EED detectou percentuais dos elementos químicos presentes na matéria orgânica, e a partir da mesma foi possível afirmar que a composição dos resíduos de podas urbanas foi diferente da composição de outras biomassas vegetais e inclusive dos resíduos de origem animal. Este experimento trouxe maior precisão aos resultados obtidos pela análise elementar, e inclusive detectou de forma mais precisa os teores de cloro e enxofre, que mesmo em quantidade superior aos resultados obtidos pela análise elementar ainda possuíram teores inferiores quando comparados com outras biomassas lignocelulósicas.

Por meio das curvas TG identificou-se a perda de massa dos principais componentes condensáveis e não condensáveis dos resíduos de podas urbanas. Um dos resultados obtidos foi o elevado teor de umidade, o que é uma desvantagem para a produção do biocombustível, mas em contrapartida os resíduos de podas urbanas possuem elevados teores de materiais voláteis e baixos teores de cinzas, que é um grande benefício para a produção de biocombustíveis. Das curvas DTG identificou-se as temperaturas em que ocorreram a máxima taxa de degradação térmica dos principais constituintes das biomassas (hemicelulose e celulose) e a temperatura final da reação de decomposição da matéria orgânica.

Finalmente, por meio das diferentes análises realizadas pode-se afirmar que os resíduos de podas urbanas possuem um considerável potencial energético e inferior propensão à formação de gases poluentes, o que faz desses resíduos um importante biocombustível na produção de energia limpa. O processo de conversão termoquímica (combustão) além da eficácia, pode ser o processo mais adequado para um destino sustentável e ambientalmente amigável para os resíduos de podas urbanas. Contudo, é necessário uma investigação mais detalhada as condições econômicas e sociais para uma eficiente conversão de biomassa em energia limpa.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Devido aos diversos fatores que envolvem o estudo do potencial energético dos resíduos orgânicos, propõem-se algumas sugestões para trabalhos futuros e/ou alternativas de aprimoramento desta análise.

- Os resíduos de podas urbanas apresentaram características físico-químicas e térmicas particulares e uma alternativa para aprimorar o uso destes como biocombustível reside no estudo desses resíduos sob diferentes taxas de aquecimento, fluxos de gases de arrasto e atmosferas dinâmicas;
- Outro fator importante nos sistemas de conversão termoquímica é o teor de umidade presente na matéria orgânica, que representa um gasto energético na produção do biocombustível, como os resíduos de podas urbanas apresentaram um teor de umidade elevado quando comparados com outras biomassas, indica-se a mistura desses resíduos com outras biomassas, conhecido como *blend*, como matérias-primas para a produção de biocombustíveis seria uma alternativa para compensar esta desvantagem;
- Os resíduos de podas urbanas apresentaram teores de metais e elementos inorgânicos bem distintos comparados com resíduos agrícolas, o estudo dos resíduos em outros tipos de solo seria uma forma de investigar a possibilidade de obtenção de resíduos ricos em sais minerais e nutrientes;
- Os resíduos de podas urbanas são gerados em uma quantidade considerável, e conseqüentemente ocupam grandes espaços, uma forma de reduzir ou minimizar o tamanho desses resíduos seria compactá-los para a formação de *pellets*;
- As podas urbanas, não são os únicos resíduos sólidos urbanos gerados, existem outros resíduos tais como lodo de esgoto, restos de animais e frutas da produção alimentícia, portanto, uma forma de destinar estes resíduos seria a termoconversão com uma mistura destes (*blend*).

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil- 2015**. São Paulo: Abrelpe; 2015.

ARAÚJO, Y. R. V.; **Avaliação ambiental e previsão dos resíduos da arborização urbana de João Pessoa como alternativa energética**. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis). Universidade Federal da Paraíba – João Pessoa – PB, 2017.

Balanço Energético Nacional (BEN). **Relatório Final - 2018**. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br>. Acesso em: 20.04.2019.

BARBANERA, M.; LASCARO, E.; STANZIONE, V.; ESPOSITO, A.; ALTIERI, R.; BUFACCHI, M.; Characterization of pellets from mixing olive pomace and olive tree pruning, **Renewable Energy**, Volume 88, 2016, Pages 185-191, ISSN 0960-1481, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.11.037>.

BOMAN, CHRISTOFFER; NORDIN, ANDERS; BOSTRÖM, DAN; ÖHMAN, MARCUS. (2003). Characterization of Inorganic Particulate Matter from Residential Combustion of Pelletized Biomass Fuels. **Energy & Fuels - ENERGFUEL**. 18. 10.1021/ef034028i.

BOVE D., MOLINER C., BARATIERI M., BOSIO B., ARATO E., 2016, Kinetic Characterization of the Residues from the Pruning of Apple Trees for their Use as Energy Vectors, *Chemical Engineering Transactions*, 50, 1-6.

BRASIL. **Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). Diário Oficial da União, Brasília, nº 147. Disponível: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm. Acesso: agosto de 2018.

BRASIL, 2017. Ministério do Meio Ambiente. **Resíduos Sólidos**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos/gest%C3%A3o-de-res%C3%ADduos-org%C3%A2nicos.htm>. Acesso: 18.06.2019.

BRAZ, C. E. M., **Caracterização de biomassa lignocelulósica para uso em processos térmicos de geração de energia**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) – Engenharia Química, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2014.

CABRAL, P. I. D., **ARBORIZAÇÃO URBANA: Problemas e Benefícios**, Revista Especialize On-line IPOG - Goiânia - 6ª Edição nº 006 Vol.01, 2013. ISSN 2179-5568. Disponível: <ipog.edu.br>.

CABRAL NETO, J. P., et al., **AVALIAÇÃO DO GERENCIAMENTO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS PRODUZIDOS PELA ATIVIDADE TURÍSTICA NA PRAIA DO MORRO DE SÃO PAULO-BA**. Resíduos sólidos: tecnologia e boas práticas de economia circular, 1ª edição, Recife - PE, 2018. Disponível em: www.epersol.com.

CARUSO, F. et al. ICP-OES method for the characterization of cement pore solutions and their modification by polycarboxylate-based superplasticizers. **Cement and Concrete Research**, v. 91, p. 52-2017. ISSN 0008-8846. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884616308894>>.

CARVALHO, M., et al., **CÁLCULOS PARA UM PROJETO DE COGERAÇÃO A PARTIR DE BIOGÁS NO ATERRO SANITÁRIO METROPOLITANO DE JOÃO PESSOA – PB**. Resíduos sólidos: tecnologia e boas práticas de economia circular, 1ª edição, Recife - PE, 2018. Disponível em: www.epersol.com.

CHEN, T., LIU, R., NORMAN R., SCOTT, N. R., Characterization of energy carriers obtained from the pyrolysis of white ash, switchgrass and corn stover — **Biochar, syngas and bio-oil, Fuel Processing Technology**, Volume 142, 2016, Pages 124-134, ISSN 0378-3820, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.09.034>.

CHEN, W.-H. et al. Thermochemical conversion of microalgal biomass into biofuels: A review. **Bioresource Technology**, v. 184, p. 314-327, 2015. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414016526> >.

CHEN, W. KUO, P. Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass, **Energy**, Volume 36, Issue 2, 2011, Pages 803-811, ISSN 0360-5442, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.036>.

CRUZ, G. **Características físico-químicas de biomassas lignocelulósicas e a correlação entre suas emissões e os resíduos gerados sob diferentes condições atmosféricas em um forno tubular de queda livre (DTF)**. 2015. 273 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

CRUZ, GLAUBER; CRNKOVIC, PAULA. (2019). Assessment of the physical-chemical properties of residues and emissions generated by biomass combustion under N₂/O₂ and CO₂/O₂ atmospheres in a Drop Tube Furnace (DTF). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. 136. 1-15. [10.1007/s10973-019-08238-0](https://doi.org/10.1007/s10973-019-08238-0).

DANTAS, I. C.; DE SOUZA, C. M. C.; Arborização urbana na cidade de Campina Grande - PB: Inventário e suas espécies. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, vol. 4, núm. 2, segundo semestre, Paraíba, 2004. ISSN 1519-5228.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balço Energético Nacional: Relatório Final**. Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br>>. Acesso em: 20.04.2019.

FERREIRA et al. **CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DA BIOMASSA RESIDUAL DE PARQUES E JARDINS NO CAMPUS RECIFE DA UFPE**, Resíduos sólidos; tecnologias limpas e boas práticas, 1ª edição, Recife – PE, 2015. Disponível em: www.epersol.com.

GARCÍA, R. et al. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 249-258, 2012. ISSN 0960-8524.

GARCÍA, R. et al. Study of biomass combustion wastes. **Fuel**, v. 148, p. 152-159, 2015. ISSN 0016-2361. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236115000939> >.

GOMEZ-GUTIRREZ, A. C. et al., **VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS GERADOS NO MUNICÍPIO DE SANTO ANDRÉ, SP; CASO**

DE ESTUDO COMBUSTÃO in natura. Resíduos sólidos: tecnologia e boas práticas de economia circular, 1ª edição, Recife - PE, 2018. Disponível em: www.epersol.com.

GONZÁLEZ, J. F. et al. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, n. 1, p. 134-141, 05/01/2009. ISSN 0165-2370. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237008002003> >.

HILL, J. O. (Ed.), For Better Thermal Analysis and Calorimetry, 3rd ed., **International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC)**, London, UK, 1991.

HURON, M. et al. An extensive characterization of various treated waste wood for assessment of suitability with combustion process. **Fuel**, v. 202, p. 118-128, 2017. ISSN 0016-2361.

JAYARAMAN, K; VERSAN KOK, MUSTAFA; GÖKALP, ISKENDER. (2016). Combustion properties and kinetics of different biomass samples using TG–MS technique. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. 127. 10.1007/s10973-016-6042-1.

JONES, B. A.; MCDERMOTT, S. M. The economics of urban afforestation: Insights from an integrated bioeconomic-health model. **Journal of Environmental Economics and Management**, v. 89, p. 116-135, 2018. ISSN 0095-0696.

KANWAL, S. et al. Physicochemical characterization of Thar coal and torrefied corn cob. 2019. **Energy Exploration & Exploitation**. DOI: 014459871983476. 10.1177/0144598719834766.

KAN , T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126-1140, 2016. ISSN 1364-0321. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115015683> >.

KAZAGIC, A.; SMAJEVIC, I. Experimental investigation of ash behavior and emissions during combustion of Bosnian coal and biomass. **Energy**, v. 32, n. 10, p. 2006-2016, 2007.

KIJO-KLECZKOWSKA, A.; ŁŚRODA, K.; KOSOWSKA-GOLACHOWSKA, M.; TOMASZ MUSIAŁ, WOLSKI, K.; Combustion of pelleted sewage sludge with reference to coal and biomass, **Fuel**, Volume 170, 2016, Pages 141-160, ISSN 0016-2361, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.12.026>. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001623611501279X>)

KUMAR, G. et al. A review of thermochemical conversion of microalgal biomass for biofuels: chemistry and processes. **Green Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 44-67, 2017. ISSN 1463-9262. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C6GC01937D> >.

LAKATOS, E. M.; MARCONI, M. DE A.; **Fundamentos de metodologia científica**. São Paulo: Atlas, 1985.

MAREK, C. F.; Os impactos da arborização viária sobre a rede de distribuição de energia elétrica: estudo de caso da Zona 7 de Maringá/PR, Maringá - PR, 2008.

MITU, M., ISLAM, M.A., RAHMAN, M.S. et al. Pyrolysis Kinetics study on waste particle residue from particle board industry. **J Indian Acad Wood Sci** (2019). <https://doi.org/10.1007/s13196-019-00236-x>

MOLINO, A.; CHIANESE, S.; MUSMARRA, D. Biomass gasification technology: The state of the art overview. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 10-25, 2016. ISSN 2095-4956. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095495615001102> >.

MUTHURAMAN, M.; NAMIOKA, T.; YOSHIKAWA, K.; A comparison of co-combustion characteristics of coal with wood and hydrothermally treated municipal solid waste. 2010. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 2477-2482, 2010.

NAQVI, S. R.; JAMSHAD, S.; NAQVI, M.; FAROOQ, W.; NIAZI, M. B. K.; AMAN, Z.; ZUBAIR, M.; ALI, M.; SHAHBAZ, M.; INAYAT, A.; AFZAL, W.; Potential of biomass for bioenergy in Pakistan based on present case and future perspectives, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Volume 81, Part 1, 2018, Pages 1247-1258, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.012>.

NASCIMENTO, D. P., et al., **PRODUÇÃO DE ELETRICIDADE A PARTIR DE BIOGÁS NO ATERRO SANITÁRIO METROPOLITANO DE JOÃO PESSOA – PB**. Resíduos sólidos: tecnologia e boas práticas de economia circular, 1ª edição, Recife - PE, 2018. Disponível em: www.epersol.com.

NIU, Y.; TAN, H.; HUI, S. E. Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 52, p. 1-61, 2016. ISSN 0360-1285. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128515300216> >.

NOZELA, W.C., BRAZ, C.E.M., Almeida, S. et al. Kinetic Study of the energetic reuse from torrefied sewage sludge and urban pruning blends. **J Therm Anal Calorim** (2018) 131: 765. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6374-5>

NUNES, L. J. R.; MATIAS, J. C. O.; CATALÃO, J. P. S. Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 235-242, 2016. ISSN 1364-0321. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115009168> >.

OLIVEIRA, G. N.; **Manual de recomendações técnicas para projetos de arborização urbana e procedimentos de poda**. 1ª edição, Aracruz – Espírito Santo, junho de 2013. Prefeitura de aracruz – Secretaria Municipal do Meio Ambiente – SEMAM.

ONU - United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2018). **World Urbanization Prospects: The 2018 Revision, Edição Online**. Disponível: https://www.un.org/en/development/desa/population/publications/pdf/popfacts/PopFacts_2018-1.pdf.

OTHMAN, M. F. et al. Green fuel as alternative fuel for diesel engine: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, p. 694-709, 2017. ISSN 1364-0321. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117307840> >.

PATEL, M.; ZHANG, X.; KUMAR, A. Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1486-1499, 2016.

PARASCANU, M. M. et al. Valorization of Mexican biomasses through pyrolysis, combustion and gasification processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, p. 509-522, 2017. ISSN 1364-0321.

PRADANOV, C. C.; DE FREITAS, E. C.; **Metodologia do trabalho científico: métodos e técnicas da pesquisa e do trabalho acadêmico**. 2ª edição. Novo Hamburgo: Feevale – Rio Grande do Sul, 2013. Ebook. Disponível: www.feevale.br. Acesso: setembro de 2018.

RAHEEM, A. et al. Thermochemical conversion of microalgal biomass for biofuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 49, p. 990-999, 2015. ISSN 1364-0321. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115004591> >.

RODIONOVA, M. V. et al. Biofuel production: Challenges and opportunities. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 12, p. 8450-8461, 2017. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319916334139> >.

RODRIGUES, A. L. P., **Caracterização físico-química de biomassa lignocelulósica para utilização em sistemas de conversão termoquímica com fins energéticos**. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente). Universidade CEUMA. São Luís – MA, 2018.

RODRIGUES, F.; Estudante morre ao ser atingida por galho de árvore na USP de São Carlos, **PORTAL G1: São Carlos e Araraquara**, 2013. Publicado em: 13/03/2013 às 18h21. Atualizado em: 13/03/2013 às 20h58. Disponível: <http://g1.globo.com/sp/sao-carlos-regiao/noticia/2013/03/estudante-morre-ao-ser-atingida-por-galho-de-arvore-na-usp-de-sao-carlos.html>. Acesso: novembro de 2018.

RULAND, W. X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder; **Crystallographica**, VOL. 14. <https://doi.org/10.1107/S0365110X61003429>.

SANTOS, J. P. O. et al., **ECONOMIA CIRCULAR COMO VIA PARA MINIMIZAR O IMPACTO AMBIENTAL GERADO PELOS RESÍDUOS SÓLIDOS**. Resíduos sólidos: tecnologia e boas práticas de economia circular, 1ª edição, Recife - PE, 2018. Disponível em: www.epersol.com.

SCHUCH, M. I. S; **Arborização urbana: uma contribuição à qualidade de vida com uso de geotecnologias**. 2006. Dissertação (Mestrado em Geomática). Universidade Federal de Santa Maria – Santa Maria – RS, 2006.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis — A review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1081-1096, 2015. ISSN 1364-0321. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115005316> >.

SILVA, M. M. N. et al, **GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DO ABATEDOURO PÚBLICO DE ERERÊ**. Resíduos sólidos: tecnologia e boas práticas de economia circular, 1ª edição, Recife - PE, 2018. Disponível em: www.epersol.com.

SILVEIRA, P. D.; **Avaliação do potencial da pirólise de resíduos sólidos urbanos como processamento termoquímico para recuperação de matéria e energia**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior em Engenharia Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Paraná – Londrina, 2015.

STUART, B. **Infrared spectroscopy: fundamentals and applications**. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.

ŠWIECHOWSKI, KACPER & LISZEWSKI, MAREK & BÄ... BELEWSKI, PRZEMYSŁ,AW & KOZIEL, JACEK & BIALOWIEC, ANDRZEJ. (2019). Fuel Properties of Torrefied Biomass from Pruning of Oxytree. **Data**. 4. 55. 10.3390/ data4020055.

THYGESEN, A., Oddershede, J., Lilholt, H., Thomsen, A., & Ståhl, K.(2005). On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. **Cellulose**, 12(6),563–576.

TSAI, WEN-TIEN; LIU, SII-CHEW. (2015). Thermochemical characterization of cattle manure relevant to its energy conversion and environmental implications. **Biomass Conversion and Biorefinery**. 6. 10.1007/s13399-015-0165-7.

TOMALSQUIM, M. T.; GUERREIRO, A.; GORINI, R.; Matriz energética brasileira: uma prospectiva. **Novos estudos, CEBRAP**, v. 79, p. 47-69, 20.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO. **Prefeitura de Campus: História**. São Luís – MA, 2018. Disponível em: http://portais.ufma.br/PortalUnidade/precam/paginas/pagina_estatica.jsf?id=215. Acesso em: 20.03.2019.

VAN DE KAA, G.; KAMP, L.; REZAEI, J. **Selection of biomass thermochemical conversion technology in the Netherlands: a Best Worst Method approach**. 2017.

VITAL, A. A. B.; BORBA, J. E. M. ; CARVALHO, M.; **GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA NUM CONDOMÍNIO RESIDENCIAL A PARTIR DA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA**. Resíduos sólidos: tecnologia e boas práticas de economia circular, 1ª edição, Recife - PE, 2018. Disponível em: www.epersol.com.

WANG, S. et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 33-86, 2017. ISSN 0360-1285. Disponível: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128517300266> >.

WOLF, K. L.; ROBBINS, A. S. T. Metro Nature, Environmental Health, and Economic Value. **Environmental Health Perspectives**, v. 123, n. 5, p. 390-398, 2015. Disponível: <<https://ehp.niehs.nih.gov/doi/abs/10.1289/ehp.1408216>>.

XU, F. SHI, WANG, D. X-ray scattering studies of lignocellulosic biomass: **A review, Carbohydrate Polymers**, Volume 94, Issue 2, 2013, Pages 904-917, ISSN 0144-8617, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.008>.

ZHU, H. M. et al. Study on pyrolysis of typical medical waste materials by using TG-FTIR analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1, p. 670-676, 2008. ISSN 0304-3894.