



BRUNA GONÇALVES RABELLO

**PROCESSO DE PIRÓLISE DA TORTA DE LINHAÇA: EFEITO
DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS NO RENDIMENTO E
CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS**

LAVRAS-MG

2020

BRUNA GONÇALVES RABELLO

**PROCESSO DE PIRÓLISE DA TORTA DE LINHAÇA: EFEITO DOS PARÂMETROS
OPERACIONAIS NO RENDIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Prof(a). Dr(a) Zuy Maria Magriotis
Orientadora

LAVRAS – MG

2020

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Rabello, Bruna Gonçalves.

Processo de pirólise da torta de linhaça: Efeito dos parâmetros operacionais no rendimento e caracterização dos produtos / Bruna Gonçalves Rabello. - 2020.

87 p.

Orientador(a): Zuy Maria Magriotis.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2020.

Bibliografia.

1. Pirólise. 2. Biomassa lignocelulósica. 3. Linhaça. I. Magriotis, Zuy Maria. II. Título.

BRUNA GONÇALVES RABELLO

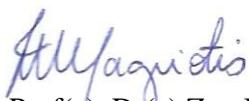
**PROCESSO DE PIRÓLISE DA TORTA DE LINHAÇA: EFEITO DOS
PARÂMETROS OPERACIONAIS NO RENDIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS
PRODUTOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 10 de fevereiro de 2020

Prof. (a) Dr (a) Lidja Dahiane Menezes Santos Borél – UFLA

Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde – UFU



Prof(a). Dr(a) Zuy Maria Magriotis
Orientadora

**LAVRAS – MG
2020**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus e a Nossa Senhora, que me concederam o privilégio de cursar a pós-graduação, por todo amparo e fortaleza nos momentos difíceis que me deparei.

À Universidade Federal de Lavras e ao programa de pós-graduação em agroquímica. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) ou Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG). À professora Zuy Maria Magriotis, pela orientação, paciência, ensinamentos, incentivo e dedicação. E ao professor Thiago José Pires de Oliveira, por disponibilizar o reator de pirólise para realização desta pesquisa.

A todos os técnicos que contribuíram de forma positiva para este trabalho. Aos laboratórios da Universidade Federal de Lavras: Laboratório de Química da Madeira (Departamento de Ciências Florestais), Laboratório de Gestão de Resíduos (Diretoria de Meio Ambiente) e Laboratório de Operações e Sistemas Térmicos (LOST) onde as pesquisas foram realizadas.

Ao Laboratório de Catálise e Biocombustíveis (LCAB), onde passei bons momentos durante esses dois anos e pude fazer grandes amizades. Aos meus amigos do LCAB, Ana Paula, Carla, Bell, João Paulo, Thayná, Clara, Gabrielle, Giovana, Jéssica, Hugo, Giovanna e Melissa, pela amizade, ensinamentos, brincadeiras e por tornar tudo mais alegre e menos tedioso. Foi muito bom dividir com vocês o mesmo ambiente de trabalho.

Aos meus amigos da Turma X e da Jaula que estiveram sempre ao meu lado torcendo pra que esse sonho se tornasse realidade. Vocês foram essenciais nessa caminhada.

À Gabi e a Thayná, minhas gêmeas, por sempre estarem ao meu lado, em todos os momentos, de estresses e de alegrias, obrigada por sempre acreditarem em mim.

Aos meus pais Sandro e Adriana, pela vida e por estarem ao meu lado em cada decisão que eu tomar, pelo amor e apoio. A minha avó Ione, por todo amor, carinho e

cuidado que teve comigo durante toda a vida. Aos meus irmãos Luísa e Rafael, amores da minha vida que sempre me trouxeram alegria nos momentos de estresse.

A toda minha família pelo carinho e preocupações.

A todos meus professores, tenho orgulho da profissão que vocês escolheram e sou grata por todo ensinamento que me passaram.

E a todos que contribuíram para a realização deste trabalho e torceram por mim.

Muito obrigada!

*Não fui eu que lhe ordenei? Seja forte e corajoso! Não se apavore, nem se desanime,
pois o Senhor, o seu Deus, estará com você por onde você andar".*

(Josué 1:9)

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo estudar a conversão termoquímica da torta de linhaça como alternativa de aproveitamento de resíduos agroindustriais, para a obtenção de biocombustíveis e compostos de maior valor agregado. Para tanto, a biomassa foi caracterizada por diferentes metodologias: os parâmetros cinéticos de decomposição da biomassa foram identificados por meio de quatro modelos isoconversionais (Friedman, FWO, KAS e Starink); os efeitos dos parâmetros temperatura, taxa de aquecimento e granulometria foram analisados de acordo com o rendimento dos produtos; e a caracterização dos produtos foi realizada. Os ensaios termogravimétricos foram realizados com taxas de aquecimento de 5 a 25°C min⁻¹ em atmosfera de N₂. A energia de ativação obtida para os modelos de reação global apresentou valores entre 171,96 kJ mol⁻¹ e 195,69 kJ mol⁻¹. Para os ensaios no reator de leito fixo foi usado um planejamento fatorial completo (2k) com intuito de avaliar o efeito dos parâmetros temperatura, taxa de aquecimento e granulometria no rendimento dos produtos. Os níveis mínimo e máximo, respectivamente, de temperatura de reação foram 400°C e 500°C, de taxa de aquecimento foram 5°C min⁻¹ e 15°C min⁻¹ e de granulometria foram, 0,106 – 0,250 mm e 0,355 – 0,425 mm, respectivamente. Foi gerada uma matriz com 11 ensaios, sendo 8 pontos fatoriais e 3 pontos centrais. A melhor condição para obtenção de um maior rendimento de bio-óleo (41,90%) foi identificada, a uma temperatura de 450 °C, taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e granulometria de 0,250 – 0,355 mm. Os compostos presentes no bio-óleo foram identificados por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC/MS) e foram observados principalmente ácidos e compostos heterocíclicos, além de compostos nitrogenados. O biocarvão foi caracterizado por análise imediata mostrando um alto teor de carbono fixo. A pirólise da torta de linhaça gerou produtos líquidos que podem ser considerados importantes fontes renováveis de energia e produtos químicos.

Palavras-Chave: biomassa lignocelulósica, linhaça, cinética, termogravimetria, pirólise.

ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the thermochemical conversion of flaxseed cake as an alternative for agro industrial waste utilization, in order to obtain biofuels and compounds of higher added value. Thus, the biomass was characterized by different methodologies: the kinetic parameters of decomposition were identified by means of four isoconversional models (Friedman, FWO, KAS e Starink); the effects of temperature, heating rate e granulometry were analyzed according to the products yield; and the products characterization was also performed. The thermogravimetric tests were performed applying heating rates from 5 to 25°C min⁻¹ on N₂ atmosphere. The activation energy obtained for the activation models presented values between 171,96 kJ mol⁻¹ e 195,69 kJ mol⁻¹. For the tests in the fixed bed reactor, a complete factorial design (2k) utilized in order to evaluate the effects of the parameters temperature, heating rate and granulometry in the products yield. The minimum and maximum levels, respectively, for the reaction temperature were 400°C and 500°C; for the heating rate were 5°C min⁻¹ and 15°C min⁻¹; and for the granulometry were 0,106 – 0,250 mm and 0,355 – 0,425 mm. A matrix with 11 tests were generated, with 8 factorial points and 3 central points. The higher biofuel yield (41.90%) were identified at a temperature of 450 °C, heating rate of 10°C min⁻¹ and granulometry of 0,250 – 0,355 mm. The compounds present in the biofuel were identified by gas chromatography coupled to mass spectrometer (GS/MS) and mainly acids and heterocyclic were observed, besides nitrogen compounds. The biochar was characterized by proximate composition presenting a high fixed carbon content. The flaxseed cake pyrolysis has generated liquid products that can be considered as important renewable sources of energy and chemical products.

Keywords: lignocellulosic biomass, flaxseed, kinetics, thermogravimetry, pyrolysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais componentes da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina, antes e depois da degradação.....	18
Figura 2 - Estrutura química da molécula de celulose.....	19
Figura 3 – Unidades de pentoses, hexoses e ácidos urônicos.....	19
Figura 4 – Unidades constituintes da lignina.....	20
Figura 5 – Esquema para o processo de pirólise.	24
Figura 6 – Compostos presentes no bio-óleo da pirólise de celulose.....	27
Figura 7 - Compostos formados da pirólise de lignina.....	28
Figura 8 – Compostos produzidos na pirólise de hemicelulose	29
Figura 9 – Torta de Linhaça	39
Figura 10 – Esquema do reator de pirólise	45
Figura 11 – Espectro de infravermelho da torta de linhaça.....	53
Figura 12 – Curvas (A) TG e (B) DTG para torta de linhaça.....	55
Figura 13 – Gráficos dos modelos cinéticos para conversão termoquímica da torta de linhaça; modelos de (A) Friedman, (B) FWO, (C) KAS e (D) Starink, para as conversões de 5, 10, 20, 30, 45, 60, 70 %.	58
Figura 14 – Superfícies de resposta para o rendimento de bio-óleo: temperatura constante (A), granulometria constante (B) e taxa de aquecimento constante (C).....	64
Figura 15 – Cromatogramas do bio-óleo extraídos com hexano: 400°C, 450°C e 500°.	67
Figura 16 – Cromatogramas do bio-óleo extraídos com clorofórmio: 400°C, 450°C e 500°C.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de operação dos tipos de pirólise	24
Tabela 2 – Níveis dos parâmetros taxa de aquecimento, temperatura e granulometria .	46
Tabela 3 – Densidade aparente da torta de linhaça para determinadas granulometrias.	48
Tabela 4 – Poder calorífico superior de algumas biomassas.....	49
Tabela 5 - Composição química imediata da torta de linhaça e outras biomassas relatadas na literatura	50
Tabela 6 – Composição química da torta de linhaça e outras biomassas relatadas na literatura.....	52
Tabela 7 - Bandas do espectro de infravermelho da torta de linhaça.....	54
Tabela 8 - Temperatura máxima dos principais picos.....	57
Tabela 9 – Resultados obtidos a partir dos modelos de reação global.	59
Tabela 10 – Energia de ativação aparente da torta de linhaça em comparação com a energia de ativação aparente de diferentes biomassas	61
Tabela 11 – Planejamento Fatorial Completo para os experimentos de pirólise em leito fixo.....	62
Tabela 12 – Rendimentos dos produtos obtidos através da pirólise da torta de linhaça em leito fixo.....	62
Tabela 13 – Efeitos das condições operacionais sobre o rendimento dos produtos.....	63
Tabela 14 – Compostos identificados por GC/MS.....	70
Tabela 15 – Composição química do biocarvão da torta de linhaça e de diferentes biomassas.....	73

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	17
2.1. <i>OBJETIVO GERAL</i>	17
2.2. <i>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</i>	17
3. REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1. <i>Biomassa</i>	18
3.1.1. Componentes da biomassa lignocelulósica	18
3.2. <i>Linhaça</i>	22
3.3. <i>Processos de conversão termoquímica de biomassas lignocelulósicas</i>	23
3.3.1. Combustão	23
3.3.2. Gaseificação	24
3.3.3. Pirólise	24
3.4. <i>Produtos da pirólise de biomassa</i>	27
3.4.1. Bio-óleo	27
3.4.2. Biocarvão	30
3.4.3. Gases	32
3.5. <i>Cinética da decomposição térmica</i>	32
3.5.1. Modelos de reação global	33
3.5.2. Modelo de Friedman	35
3.5.3. Modelo Flynn-Wall-Ozawa- (FWO)	35
3.5.4. Modelo Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	36
3.5.5. Modelo de Starink	36
3.6. <i>Metodologia de superfície de resposta</i>	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1. <i>Biomassa</i>	40
4.1.1. Classificação Granulométrica	40
4.1.2. Secagem da biomassa	40
4.1.3. Densidade Aparente	41
4.1.4. Poder Calorífico	42
4.1.5. Análise Imediata	42
4.1.6. Análise Química	43
4.1.7. Espectroscopia no Infravermelho	44
4.1.8. Análises Termogravimétricas	44
4.2. <i>Processo de Pirólise</i>	45
4.2.1. Sistema de Pirólise	45
4.3. <i>Delineamento Experimental</i>	47
4.4. <i>Identificação e Caracterização dos produtos da pirólise</i>	47
4.4.1. GC/MS do Bio-óleo	47

4.4.2.	Análise Imediata do Biocarvão.....	48
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1.	<i>Caracterização da Biomassa</i>	49
5.1.1.	Densidade Aparente	49
5.1.2.	Poder Calorífico	49
5.1.3.	Análise Imediata	50
5.1.4.	Composição Química.....	52
5.1.5.	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	53
5.2.	<i>Análises Termogravimétricas</i>	55
5.2.1.	Modelos de reação global	58
5.3.	<i>Planejamento fatorial completo (2^k) e análise estatística</i>	62
5.4.	<i>Caracterização dos produtos de pirólise.....</i>	66
5.4.1.	GC/MS do bio-óleo	66
5.4.2.	Análise imediata do biocarvão	74
6.	CONCLUSÃO	75
	REFERÊNCIAS	77

1 1. INTRODUÇÃO

As preocupações ambientais e alterações climáticas, causadas pelas emissões de gases de efeito estufa, gerados principalmente a partir de combustíveis fósseis, aumenta a necessidade de se pesquisar novas fontes de energia e combustíveis menos poluentes e originários de matérias renováveis. Além disso, os depósitos de combustíveis fósseis levam milhões de anos para se acumular e são extraídos rapidamente, ou seja, a taxa de extração é mais rápida que a taxa de reabastecimento, portanto os combustíveis fósseis são considerados materiais limitados (QUISPE; NAVIA; KAHHAT, 2017).

Uma das alternativas para remediar esses problemas é a utilização da biomassa, que constitui a terceira maior fonte de energia mundial e possui um custo relativamente baixo, já que inclui resíduos sólidos agrícolas, como casca de café, casca de arroz, bagaço de cana, palha de trigo, torta de macaúba, torta de linhaça, dentre tantos outros resíduos agroindustriais disponíveis (VAMVUKA et al., 2003). A biomassa tem sido um dos grandes interesses da comunidade científica, devido à sua abundância e ser apresentada como uma fonte de energia renovável e sustentável, não comprometendo com seu uso pra gerações futuras (LI; ZHOW; WANG, 2017).

A linhaça, uma espécie da família *Lineaceae*, é uma semente da planta do linho. O óleo da semente de linhaça tem sido amplamente estudado para fins medicinais, como para a redução da pressão arterial e risco de doenças cardiovasculares. Assim, houve uma crescente demanda do seu óleo aumentando também os resíduos provenientes da sua extração. Conseqüentemente faz necessário uma destinação adequada para estes resíduos, tornando então interessante para o uso no processo de conversão térmica de modo a tornar o processo sustentável.

Vale ressaltar também, que o Brasil é um dos maiores produtores agrícolas mundial, obtendo uma elevada geração de resíduos agroindustriais, como cascas, grãos, cereais, caroços e bagaços. Em 2019 a safra de cereais, leguminosas e oleaginosas fechou com uma produção recorde de 241,5 milhões de toneladas, segundo a última estimativa divulgadas pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (IBGE, 2019). A soja, um dos principais grãos, fechou com uma produção de 113,5 milhões de toneladas.

Portanto, o aproveitamento desses resíduos se torna uma preocupação mundial (IBGE, 2019).

A recuperação de energia da biomassa é centrada em processos bioquímicos e termoquímicos. Os processos termoquímicos são preferenciais, pois são mais rápidos e não são específicos quanto ao tipo de matéria-prima (DHYANI; BHASKAR, 2018). Dentre esses processos termoquímicos, a pirólise é definida como a degradação térmica de um material orgânico na ausência total ou parcial de um agente oxidante, ou até mesmo, em um ambiente com uma concentração baixa de oxigênio para evitar gaseificação intensiva do material orgânico (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000). É uma conversão amplamente utilizada, onde neste processo são produzidos compostos condensáveis (bio-óleo), sólidos (biochar) e voláteis que são utilizados para fins energéticos, dentre outras aplicações. (BRIDGWATER, 2012).

O bio-óleo, produto de interesse principal, é um líquido castanho escuro e fluido, assemelhando aos óleos combustíveis, podendo ser usado diretamente para queima em caldeiras e produção de eletricidade. Para o uso na produção de biocombustíveis e produtos de valor agregado para a indústria química este produto necessita passar por um processo de *upgrading*. O bio-óleo apresenta um valor de aquecimento de cerca de 17 MJ/kg, em comparação com cerca de 42-44 MJ/kg para o óleo combustível convencional (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

A caracterização da biomassa é importante para prever seu comportamento na conversão térmica, bem como selecionar a técnica de pirólise mais apropriada. Pois ainda que a biomassa venha de fontes vegetais e consiste essencialmente em celulose, lignina e hemiceluloses, juntamente com quantidades menores de extrativos, umidade, minerais, cada tipo de biomassa se comporta de maneira diferente durante o processo de pirólise devido à proporção de seus componentes.

A pirólise da biomassa lignocelulósica consiste em um processo complexo que resulta na degradação das estruturas naturais que a constituem. Sob aquecimento em atmosfera inerte, as ligações vibracionais são excitadas causando rompimento das ligações mais fracas seguida da despolimerização das estruturas químicas. Os constituintes da biomassa sofrem reações primárias que geram os primeiros produtos

gasosos, líquidos e sólidos. Posteriormente, com a permanência dos produtos em temperaturas elevadas, ocorrem reações secundárias que acontecem entre os produtos intermediários formados nas reações primárias, originando gases leves e outros compostos de baixo peso molecular (CARDOSO, 2004). O número de reações que ocorrem durante o processo de pirólise é muito grande e praticamente impossível desenvolver um modelo cinético que considere todas as reações de modo independente. Por isso, a pirólise é estudada usualmente em termos de pseudomecanismos (ROCHA; PEREZ; CORTEZ, 2004).

O rendimento e composição dos produtos da pirólise são influenciados por diversos parâmetros, como temperatura, taxa de aquecimento, vazão de gás, taxa de alimentação, tamanho das partículas, tempo de residência dos vapores e composição da biomassa (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

Dentre de uma das linhas de pesquisa do Laboratório de Catálise e Biocombustíveis, este trabalho tem como propósito obter produtos de elevado valor agregado por meio da pirólise da torta de linhaça, um resíduo do processo de produção de óleo de linhaça, empregando a metodologia de superfície de resposta.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi estudar o processo de pirólise em leito fixo da torta de linhaça e avaliar o efeito dos parâmetros operacionais: temperatura, taxa de aquecimento e tamanho de partículas nos rendimentos dos produtos.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a torta de linhaça quanto à composição química imediata (umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo); composição química (extrativos, lignina, holocelulose); Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Termogravimétrica Derivativa (DTG);
- Estudar a cinética de decomposição da torta de linhaça pelos parâmetros cinéticos utilizando modelos de reação global.
- Avaliar os rendimentos dos produtos nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.
- Avaliar a interação entre os parâmetros temperatura, granulometria da biomassa e taxa de aquecimento utilizando planejamento experimental fatorial completo;
- Caracterizar o bio-óleo por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS);
- Caracterizar o biocarvão quanto à composição química imediata (umidade, voláteis, cinzas, carbono fixo).

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Biomassa

Devido aos problemas causados pelo uso de combustíveis fósseis relacionados com a emissão de gases de efeito estufa, meio ambiente e mudanças climáticas, há uma necessidade de encontrar matérias primas renováveis e ambientalmente benignas para o fornecimento sustentável de combustíveis e energia. Neste sentido, a biomassa atende ao requisito de ser uma fonte de energia renovável e sustentável, que vem ganhando espaço na matriz energética, podendo ser convertida em combustíveis alternativos ou produtos químicos de maior valor, recebendo crescente interesse.

O termo biomassa pode ser definido como qualquer material orgânico não fossilizado e biodegradável, de origem vegetal ou animal, como por exemplo, culturas agrícolas e seus subprodutos, resíduos de madeira e processamento de madeira, resíduos sólidos urbanos, resíduos animais, resíduos de processamento de alimentos, plantas aquáticas e algas (UNFCC, 2005). A biomassa constitui a mais promissora fonte alternativa para o suprimento de energia devido ao fato de ser uma fonte de carbono renovável, ou seja, o CO₂ emitido durante sua queima é absorvido por plantas no processo de fotossíntese (DEMIRBAS; BALAT; BALAT, 2011).

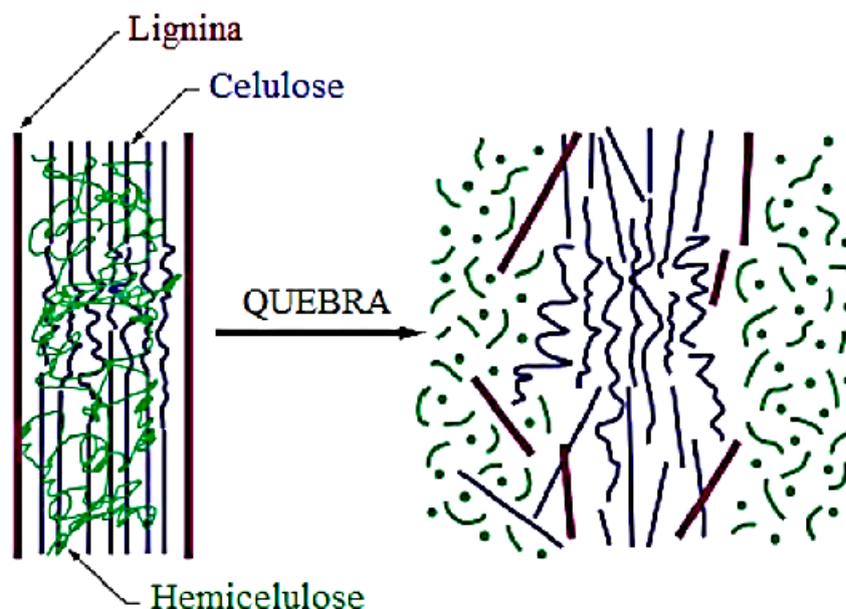
A biomassa lignocelulósica é de origem vegetal e como tal é constituída por altos teores de celulose, hemicelulose, lignina e proteínas (BENTSEN; FELBY; THORSEN, 2014). O seu uso pode ser tanto para a geração de calor quanto de energia e os processos envolvidos são técnicas de conversão termoquímicas, como por exemplo, pirólise, combustão e gaseificação e técnicas de processos fermentativos para produção de etanol de segunda geração (LI, HANNING et al., 2012).

3.1.1. Componentes da biomassa lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica tem como principais componentes a celulose, hemiceluloses e a lignina, que são polímeros naturais de carboidratos, além de pequenas quantidades de extrativos (lipídeos, proteínas, açúcares simples e amido) e cinzas. A concentração desses componentes varia de acordo com a natureza da planta (SENSÖZ, S., DEMIRAL, İ., & GERÇEL, H. F.; 2006). Esses componentes estão fortemente ligados

e por meio da pirólise as ligações são quebradas. A Figura 1 mostra um esquema com os principais componentes da biomassa antes e depois da degradação.

Figura 1 – Principais componentes da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina, antes e depois da degradação.

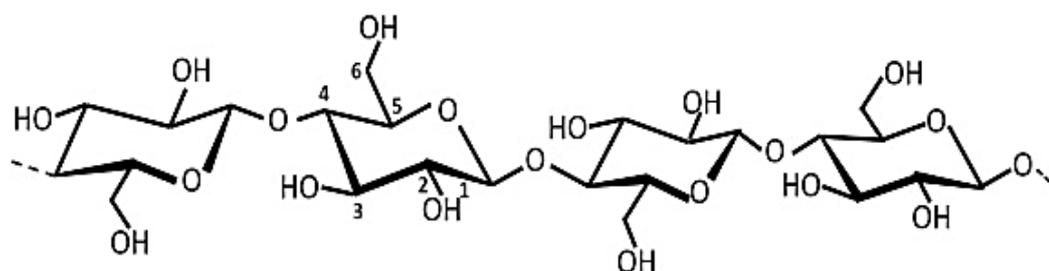


Fonte: Adaptado de Kasparbauer (2009).

O principal componente presente na biomassa é a celulose, que representa a base estrutural da planta, com porcentagem de 40 a 80%. É definida como um polissacarídeo linear de alto peso molecular composto por monômeros de glicose ($C_6H_{12}O_6$). A unidade básica de repetição do polímero de celulose consiste em duas unidades de anidrido de glicose, chamadas de unidade de celobiose (CHEN, 2010; ZAKZESKI et al., 2010).

A celulose, como o amido, é um polímero de glicose, no entanto, ao contrário do amido, a estrutura específica da celulose favorece o ordenamento das cadeias poliméricas em estruturas altamente cristalinas, insolúveis em água e resistentes à despolimerização devido à formação de ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular (DEMIRBAS; BALAT; BALAT, 2011). A degradação majoritária da celulose ocorre entre 240 e 390°C (VAMVUKA *et al.*, 2003).

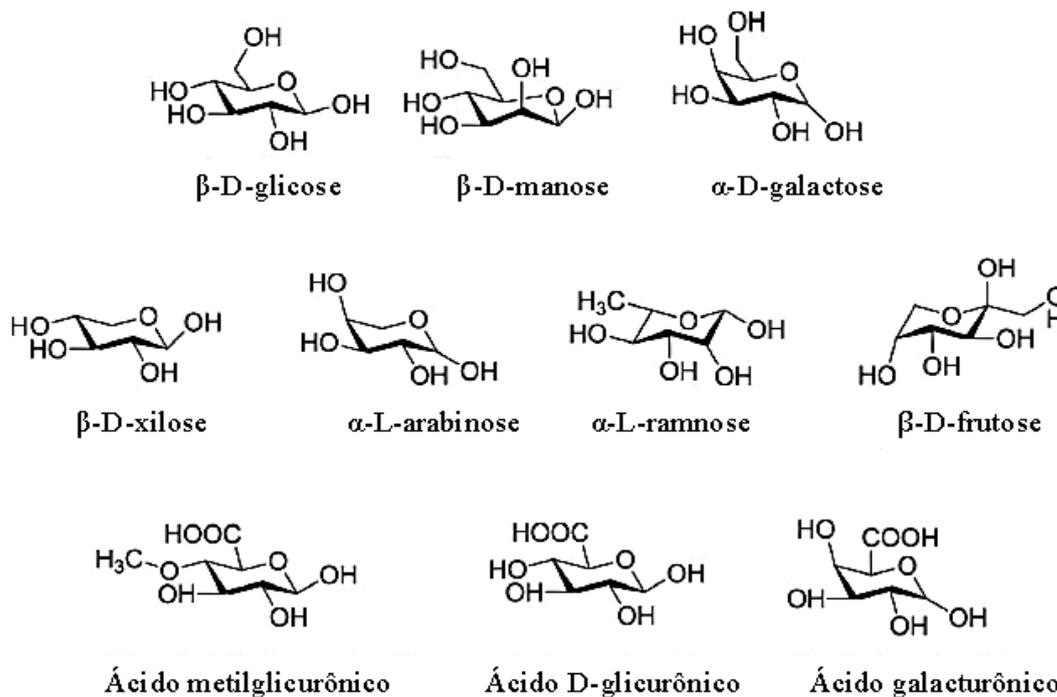
Figura 2 - Estrutura química da molécula de celulose.



Fonte: GOPI, S. *et al.* 2019

A quantidade de hemiceluloses presentes na biomassa varia de 20 a 30% e é representada por uma mistura de monossacarídeos polimerizados, como glicose, manose, galactose, xiloses e arabinose, e ácido glucurônico. Diferente da celulose, as hemiceluloses são heteropolissacarídeos e sua composição varia entre β -D-xilose, β -D-manose, β -D-glicose, α -L-arabinose, α -D-galactose, ácido β -D-glucurônico, ácido β -D-galacturônico e ácido α -D-4-O-metilglucurônico (D'ALMEIDA, 1988). Na Figura 3 estão representadas as unidades que constituem as hemiceluloses.

Figura 3 – Unidades de pentoses, hexoses e ácidos urônicos.



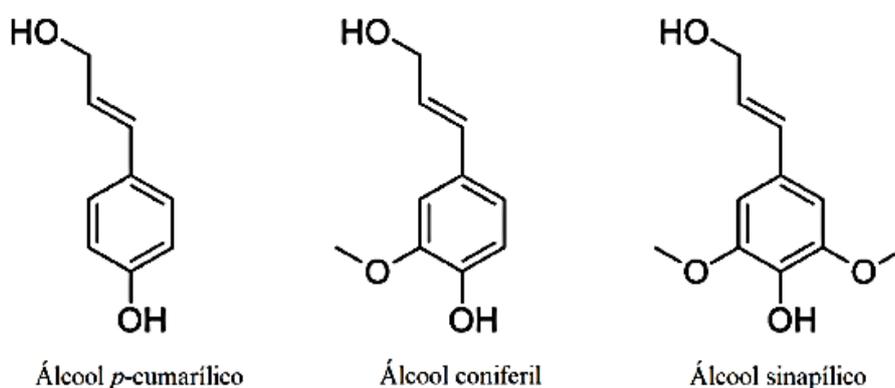
Fonte: Adaptado de Wang e colaboradores (2017)

As hemiceluloses são compostos amorfos, ou seja, não possuem redes cristalinas, apresentando massa molecular mais baixa que a celulose, apresentam baixa estabilidade

térmica com sua degradação majoritária ocorrendo entre 160 e 360°C (CHENG, 2010; VAMVUKA et al., 2003). A junção das hemiceluloses mais celulose é denominada holoceluloses (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006).

A lignina, o terceiro componente em maior quantidade (16%-33%), apresenta uma estrutura aromática e é responsável pela rigidez da planta. É uma macromolécula amorfa, sem estrutura exata e funciona como um ligante para aglomeração da celulose e das hemiceluloses e polifenólica, constituída por três unidades de fenil-propano: álcool *p*-cumarílico, álcool coniferil e álcool sinapílico, conforme representado na Figura 4. Também são conhecidos como *p*-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S), 31 respectivamente (CHEN, 2010; ZAKZESKI et al., 2010). A decomposição da lignina é gradual e ocorre entre 200 e 850°C (VAMVUKA et al., 2003).

Figura 4 – Unidades constituintes da lignina.



Fonte: DU, Q. S. *et al.*; (2018)

Os extrativos orgânicos encontrados na biomassa representam uma série de compostos que podem ser extraídos utilizando solventes polares (água, álcool) ou solventes apolares (hexano, tolueno) e são constituídos por compostos como terpenos, álcoois, cetonas, derivados de triglicerídeos e hidrocarbonetos alifáticos (CHENG, 2010; MOHAN; PITTMAN JÚNIOR; STEELE, 2006). Sua composição depende do tipo da planta, da localização geográfica e da estação. Eles estão associados com a fragrância e cor da biomassa lignocelulósica, além de aumentar a resistência aos insetos e à biodegradação.

A biomassa também contém vários minerais orgânicos como o potássio, cálcio, sódio, silício e fósforo, são aqueles que aparecem sob a forma de cinzas ao final do processo de pirólise (MOHAN; PITTMAN JÚNIOR; STEELE, 2006). Ela também pode apresentar traços de alumínio, titânio, vanádio, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, molibdênio, dentre outros. Geralmente, os minerais em maior quantidade são o SiO₂, CaO e K₂O (VASSILEV et al., 2013).

3.2. Linhaça

Vários processos, envolvendo a pirólise de biomassa, vêm sendo estudados para produção e maximização de produtos líquidos para serem usados como combustíveis e outras fontes de matéria-prima química, aumentando, assim, a busca por biomassas de resíduos de baixo custo e abundantes como precursores.

A linhaça é a semente da planta do linho (*Linum usitatissimum* L.) que pertence à família *Lineaceae*. Em sua composição completa contém aproximadamente 41% de óleo, 20% de proteínas, 28% de fibra alimentar, 4 a 8% de umidade, 3 a 4% de cinzas, além de fenólicos, lignanas e fibras alimentares (COŞKUNER, Y., KARABABA, E. 2007).

A composição da linhaça pode variar com a genética, o ambiente de cultivo, o processamento de sementes e o método de análise. Geralmente, o conteúdo da proteína da semente diminui à medida que o teor de óleo aumenta. As sementes de linhaça contêm também material mucilaginoso de fibra solúvel em sua composição, possuindo uma alta capacidade de retenção de água e apresentam propriedades funcionais semelhantes às da goma arábica (CUI, W.; KENASCHUK, E.; MAZZA, G. 1996). Além do óleo presente na semente de linhaça conferir propriedades nutricionais devido ao alto teor de ácido α -linolênico (SHIM et al.; 2015), este óleo também pode ser utilizado para tintas e revestimentos, sabão, óleos essenciais, lonas de freios e adjuvante de herbicida (CARTER, 1993).

O óleo de linhaça foi reconhecido como um dos vários alimentos ricos em ácido linolênico, que tem sido estudado como efeito na saúde na redução da lipoproteína de baixa densidade, responsável por doenças cardíacas. Assim, devido ao aumento de sua popularidade, houve uma crescente demanda deste óleo que não apenas aumentou o nível de atividade da sua extração, como também aumentou as quantidades dos subprodutos gerados (resíduos de linhaça) no processo de extração (CARTER, 1992).

O óleo presente na semente de linhaça pode ser extraído aplicando forças de pressão e cisalhamento em um processo chamado prensagem e apresenta em sua composição principalmente triglicerídeos, mas também contém quantidades menores de monoglicerídeos, diglicerídeos, compostos fenólicos, dentre outros (ZHENG et al., 2003). Esta prensagem resulta na separação do óleo de linhaça da massa sólida da linhaça, que normalmente é chamada de torta de linhaça. Se não descartada, a torta de linhaça é pulverizada na forma de farinha e utilizada como subproduto de baixo valor, como ração animal ou fertilizante (WANASUNDARA et al., 2003).

3.3. Processos de conversão termoquímica de biomassas lignocelulósicas

Os principais processos termoquímicos de conversão da biomassa englobam a combustão, gaseificação e pirólise. A escolha do tipo de processo a ser empregado, dependerá do objetivo para o qual se destinará o produto final, isto é, a obtenção de produtos químicos de interesse, biocombustíveis, geração de calor, eletricidade e carvão.

3.3.1. Combustão

A combustão de biomassa e outros materiais é normalmente empregada comercialmente, para fornecer calor, energia mecânica ou eletricidade. E apesar de ser amplamente aplicada comercialmente e a forma mais simples de conversão, não é considerada um método ecológico devido à baixa eficiência (GUEDES; LUNA; TORRES, 2018). A combustão incompleta da biomassa pode originar excesso de emissão de particulados e a formação de compostos tóxicos como dióxido de enxofre (SO₂), trióxido de enxofre (SO₃), óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO₂). A formação de óxidos de nitrogênio ocorre porque a fonte de oxigênio utilizada é o ar, e assim converte-se também nitrogênio.

O processo acontece na presença de ar (excesso de O₂), ou seja, consiste em uma oxidação rápida. A temperatura da combustão depende do tempo de reação, da intensidade da combustão, da velocidade da queima e da energia transferida para as vizinhanças (MCKENDRY, 2002; KLASS, 1998).

Os produtos obtidos são de difícil estoque, devido ao excesso de cinzas presentes na biomassa, podendo criar deposições e riscos de corrosão. (BRIDGWATER, 2003).

3.3.2. Gaseificação

A gaseificação é o processo termoquímico da biomassa que a converte em compostos gasosos que podem ser empregados como gás de síntese (CO_2 , CO , CH_4 , H_2) ou gás combustível, além de gases com baixos ou médios poderes energéticos (HIGMAN; VAN DER BURGT, 2003). Esse processo é realizado na presença de agente gaseificante (ar, oxigênio ou vapor de água) e sob elevadas temperaturas (800 a 900°C), com oxidação parcial da biomassa. Apesar da gaseificação ser um dos métodos mais eficientes para converter biomassa em biocombustíveis, a desvantagem desse processo é exigência de um alto custo de investimento em reatores, transporte e armazenamento dos produtos. A gaseificação da biomassa é um processo importante para uso em motores de combustão interna (ANUKAM et al. 2016; BRIDGWATER, 2003).

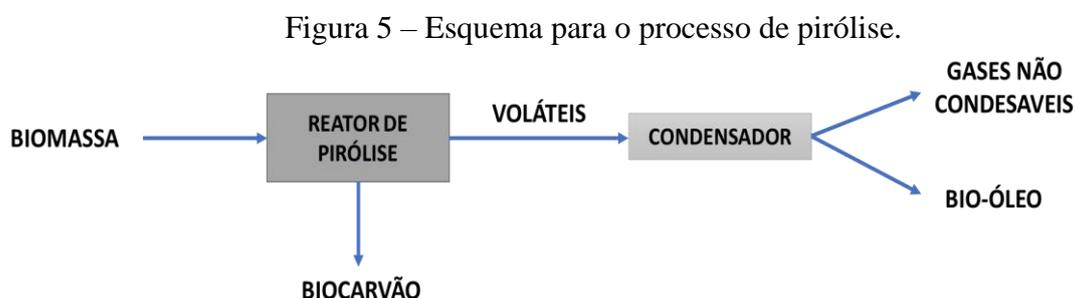
3.3.3. Pirólise

A pirólise consiste na decomposição térmica direta dos componentes orgânicos presentes na biomassa, na ausência total ou parcial de oxigênio, visando a produção de líquidos, gases e sólidos (BRIDGWATER 2012). É considerada como um método potencial em termos de custo razoável e operação simples para a conversão da biomassa (GUEDES; LUNA; TORRES, 2018).

Esse processo implica na ruptura das ligações químicas dos componentes da biomassa, transformando-os em outros compostos. É um processo de oxidação-redução no qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono, enquanto a outra parte é oxidada e hidrolisada dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Posteriormente esses produtos primários combinam-se entre si para formar moléculas mais complexas tais como ésteres, produtos poliméricos, entre outros (ROCHA; PÉREZ; CORTEZ; 2004).

A decomposição térmica da biomassa no processo de pirólise, que resulta em produtos como carvão, vapores e gases não condensáveis, é realizada por uma rápida convecção ou radiação de calor para a superfícies da partícula da biomassa e, na sequência, a penetração de calor no interior da partícula se dá por condução

(VENDERBOSCH; PRINS., 2011). A Figura 5 ilustra o processo de pirólise com a produção de líquidos, gases e sólidos.



Fonte: Adaptado de Guedes; Luna; Torres, 2018

A pirólise ainda pode ser categorizada como pirólise lenta, rápida, instantânea e convencional. E essas divisões estão relacionadas com a taxa de aquecimento, tempo de residência dos vapores nos reatores e temperatura (HU, X.; GHOLIZADEH, M. 2019). Na Tabela 1 estão representadas as condições para os tipos de pirólise assim como os produtos formados.

Tabela 1 – Parâmetros de operação dos tipos de pirólise.

Tipo	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura	Produtos majoritários
Lenta	Dias	Muito baixa	~ 400°C	Carvão
Convencional	5 a 30 minutos	Baixa	~ 600°C	Bio-óleo, biocarvão e gases
Rápida	< 2 segundos	Muito alta	~ 500°C	Bio-óleo
Instantânea	< 1 segundo	Alta	<650°C	Bio-óleo

Fonte: Adaptado de Bridgwater (2012).

3.3.3.1. Parâmetros que influenciam a pirólise

Os parâmetros do processo afetam fortemente o rendimento e composição dos produtos de pirólise devido às diferentes reações químicas que são favorecidas em cada condição. Os principais parâmetros são, tamanho de partícula, taxa de aquecimento, temperatura de pirólise, vazão de gás, taxa de alimentação e tempo de espera.

Em um estudo em que foi investigado os efeitos das temperaturas e taxas de aquecimento da pirólise sobre o rendimento do biocarvão produzido a partir de torta de Cártamo, realizado por Angin 2013, foi reportado que ao aumentar a temperatura de pirólise e a taxa de aquecimento houve uma diminuição nos rendimentos de biocarvão, enquanto que em baixas temperaturas, houve um maior rendimento de biocarvão, indicando que o material foi apenas parcialmente pirolisado. A variação da taxa de aquecimento apresentou um efeito maior em baixas temperaturas, enquanto que em altas temperaturas as taxas de aquecimento da pirólise mostraram uma tendência semelhante em relação aos rendimentos de biocarvão.

Em relação ao tamanho das partículas, supõe-se que um aumento no tamanho das partículas cause maiores gradientes de temperatura dentro da partícula, de modo que, em um determinado momento a temperatura central seja mais baixa que a da superfície, podendo gerar maiores rendimentos de produtos sólidos, conseqüentemente a diminuição de produtos líquidos e gases. Entretanto, em um trabalho realizado por Encinar e colaboradores (2000), observou que o tamanho das partículas não teve influência no rendimento dos produtos da pirólise de Cardo de Castilla. Os autores justificaram o resultado alegando que dentro das partículas utilizadas neste estudo (diâmetros até 2mm) não havia gradiente de temperatura levando a limitações de transferência de calor.

É relatado na literatura que o aumento da temperatura final de pirólise proporciona a conversão de carbono em gás. A vazão de gás, como por exemplo nitrogênio, durante o processo pirolítico, pode aumentar o rendimento de líquidos, pois diminui o tempo de permanência dos voláteis, reduzindo as chances de reações secundárias de craqueamento, tais como reações de oxidação parcial, despolimerização e recondensação. Onay e colaboradores (2001) determinaram o efeito da taxa de fluxo de gás nos rendimentos dos produtos de pirólise, por meio de experimentos em cinco taxas de fluxos diferentes (25, 50, 100, 200 e 400 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$). Para este grupo de experimentos, a temperatura de pirólise, a taxa de aquecimento e a faixa de tamanho de partícula foram de 550°C, 300°C min^{-1} e 0,6-1,8 mm, respectivamente. Os autores observaram que as taxas de fluxo superiores a 50 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ não tiveram efeito significativo no rendimento do produto líquido, indicando que a taxa de fluxo mínima de gás no reator seria acima de 50 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$.

3.4. Produtos da pirólise de biomassa

A pirólise da biomassa é um processo complexo, em que acontece a decomposição da matéria-prima da biomassa, determinada pelos parâmetros de reação. Os três principais produtos da pirólise de biomassa são bio-óleo, biocarvão e gases.

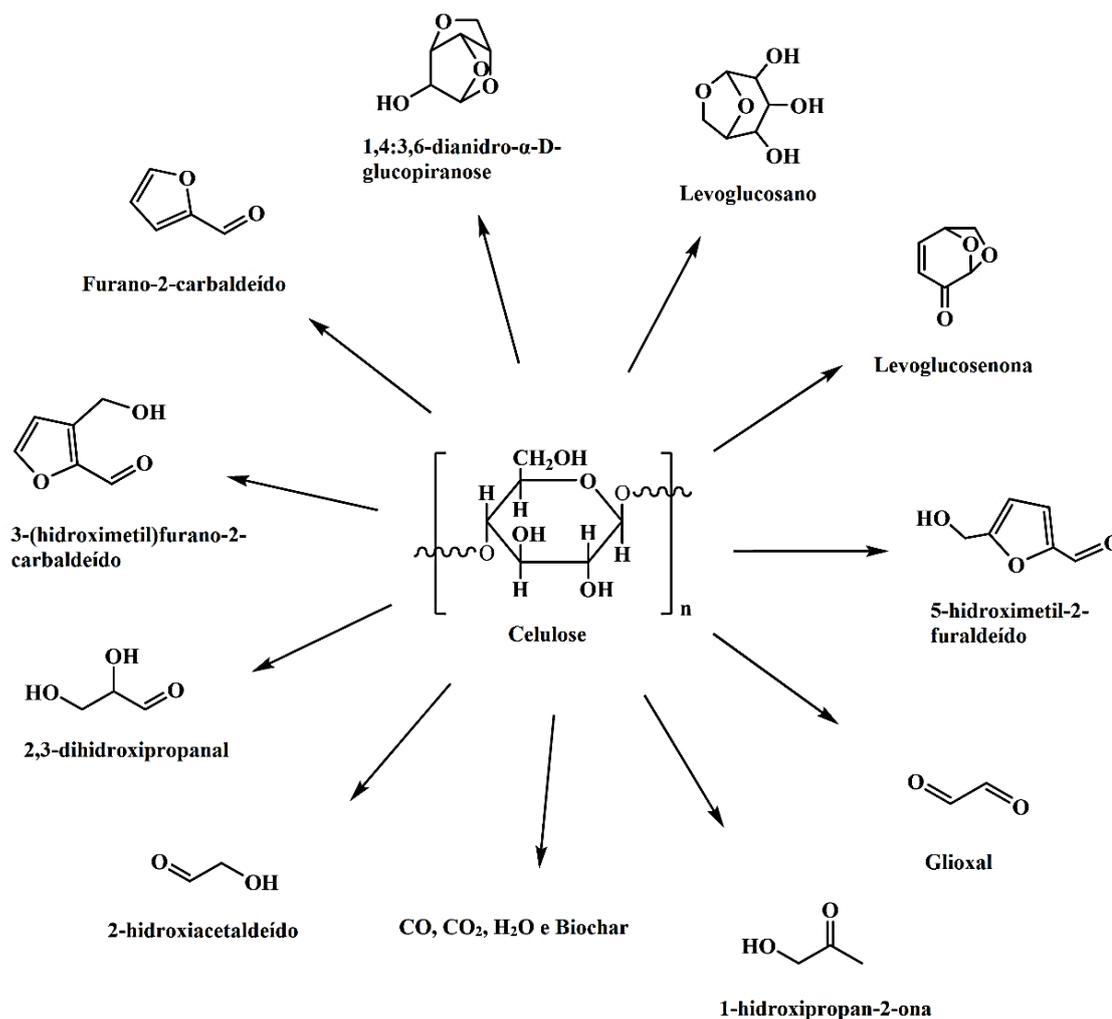
3.4.1. Bio-óleo

O bio-óleo, principal produto derivado da pirólise, é composto por uma mistura complexa de compostos orgânicos, tais como hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, cetonas, ésteres, açúcares, aminas, álcoois, furanos e água, podendo ser usado, não diretamente, como biocombustíveis e fonte de produtos químicos (ALVAREZ, 2015; BRIDGWATER, 2012). O bio-óleo apresenta uma cor castanha escura e sua composição aproxima da composição elementar da biomassa. É altamente oxigenado e quimicamente instável devido às moléculas reativas e espécies oligoméricas com peso molecular maior que 5000 (CZERNIK, S.; BRIDGWATER; 2004) que, durante a estocagem (envelhecimento), podem reagir entre si produzindo moléculas maiores e, conseqüentemente, provocar mudanças nas propriedades físico-químicas do óleo, como por exemplo aumento da viscosidade, além da sua elevada acidez. O teor de água presente no bio-óleo, que pode variar de 15% até limite superior de 30 a 50%, é originado da umidade da biomassa (QI et al, 2007).

As propriedades do bio-óleo são dependentes de muitos parâmetros, como taxa de aquecimento no reator, tempo de residência no reator, tamanho de partícula de biomassa, temperatura e o tipo de biomassa usada (HU, X., GHOLIZADEH, M., 2019).

O bio-óleo apresenta uma composição complexa contendo grupos funcionais variados. A pirólise provoca o craqueamento térmico dessas biomoléculas em compostos orgânicos mais simples. O craqueamento da celulose produz compostos como levoglucosano, levoglucosenona, furfural, furanos substituídos e várias moléculas pequenas como aldeídos e cetonas (KANAUJIA et al., 2014; BRIDGWATER, 2004). Na Figura 6, estão representados alguns compostos produzidos após pirólise de celulose.

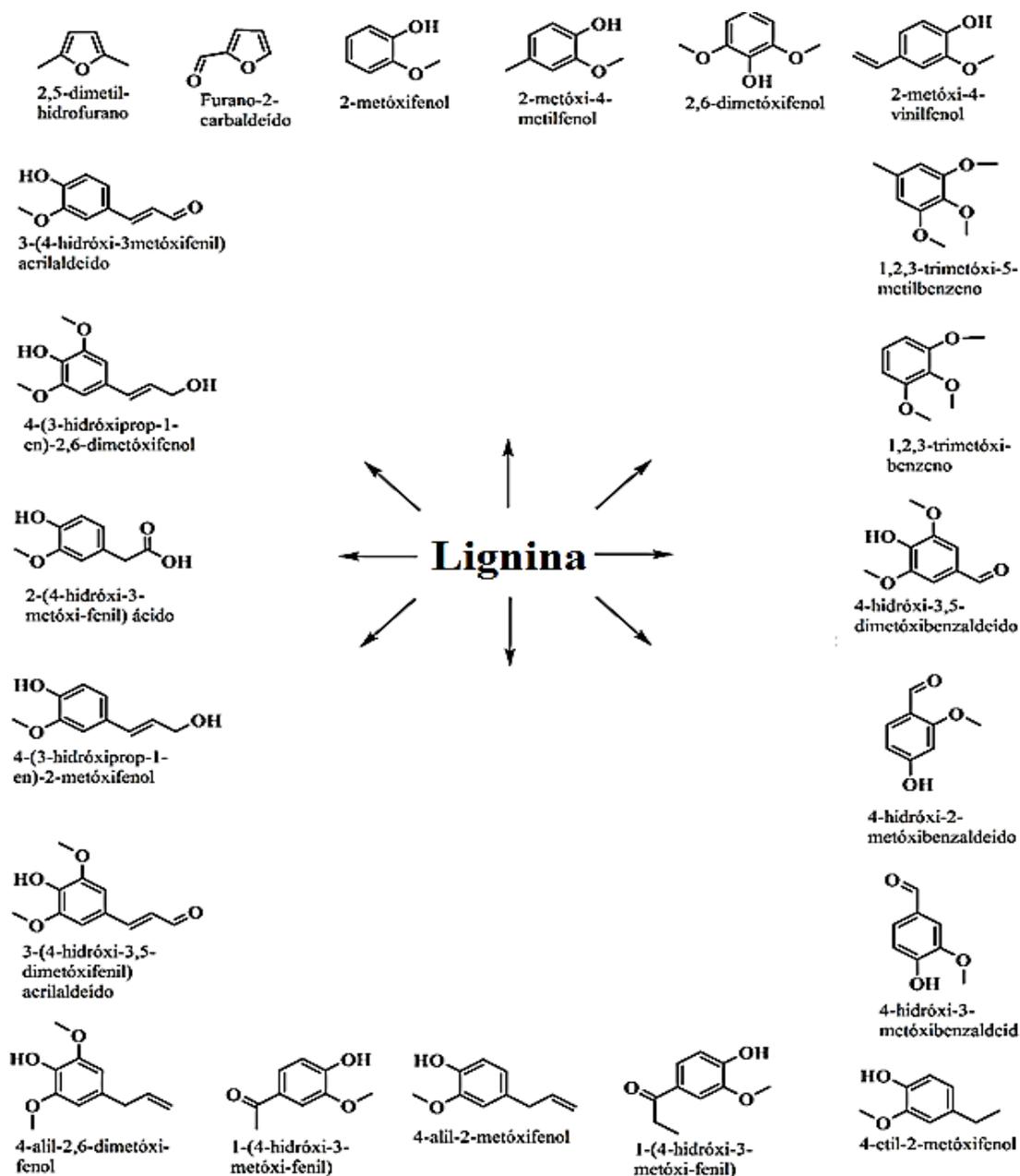
Figura 6 – Compostos presentes no bio-óleo da pirólise de celulose.



Fonte: Adaptado de Kanaujia e colaboradores (2014).

A lignina, após pirólise, produz principalmente os metoxifenóis, sendo uma das principais fontes de espécies contendo fenol no bio-óleo. A Figura 7 apresenta um resumo do grande número desses compostos originários da pirólise de lignina (KANAUJIA et al., 2014).

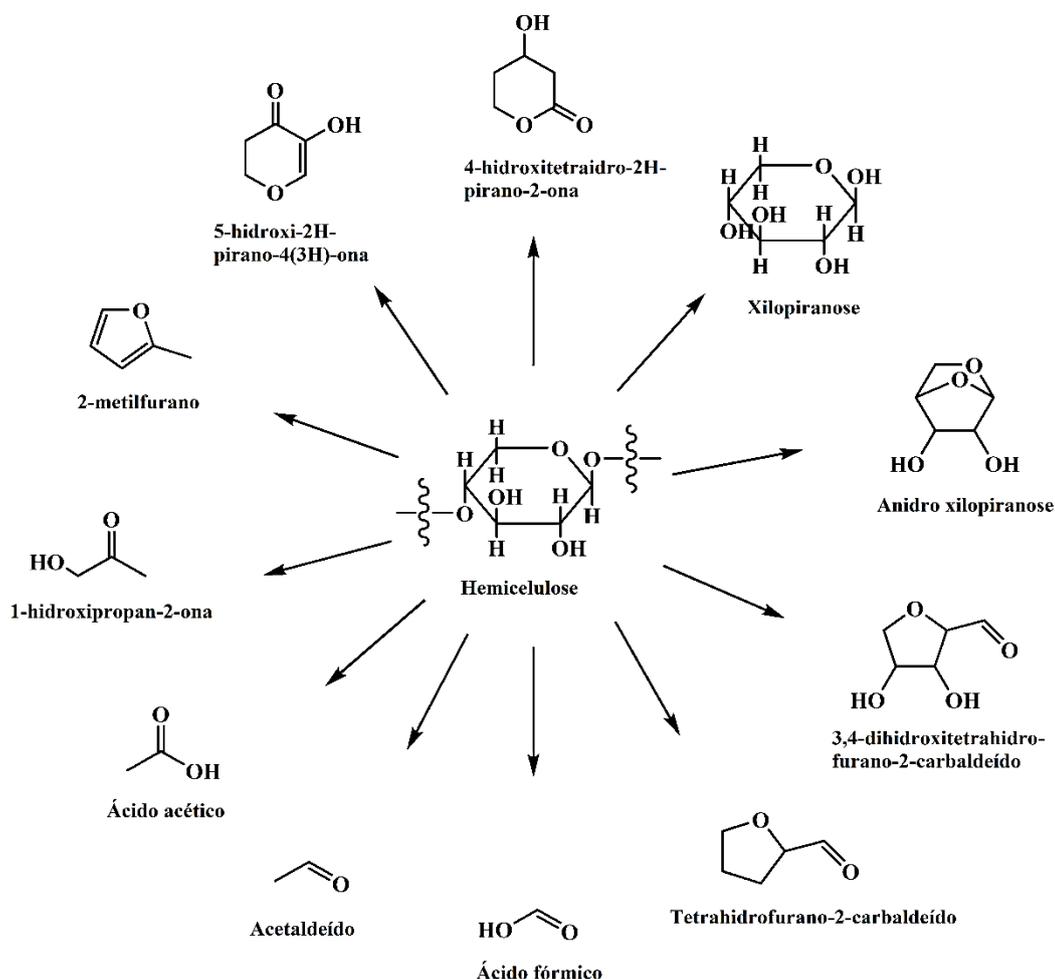
Figura 7 - Compostos formados da pirólise de lignina.



Fonte: Adaptado de Kanaujia e colaboradores (2014).

Na pirólise de hemicelulose, são produzidos compostos similares aos compostos produzidos na pirólise de celulose (KANAUJIA et al., 2014). Na Figura 8 está representado algumas moléculas formadas da pirólise de hemicelulose.

Figura 8 – Compostos produzidos na pirólise de hemicelulose.



Fonte: Adaptado de Kanaujia e colaboradores (2014).

Deste modo, cada classe de biomoléculas baseadas na biomassa que ocorrem naturalmente degradam-se piroliticamente para originar moléculas orgânicas mais simples. Esta complexa mistura de produtos químicos polares e não polares dá uma aparência oleosa ao bio-óleo, juntamente com quantidades consideráveis de água (KANAUIA et al., 2014).

3.4.2. Biocarvão

O biocarvão é o principal produto sólido do processo de pirólise da biomassa, é um material poroso constituído de carbono e cinzas, produzidos a partir da decomposição parcial ou completa dos componentes da biomassa. O rendimento de produto sólido depende muito da matéria-prima e das características que envolvem o processo de

pirólise. Fatores como temperatura de reação e taxa de aquecimento são responsáveis por promover alterações na estrutura morfológica e na área superficial do biocarvão (HU, X., GHOLIZADEH, M., 2019).

A estrutura superficial microscópica e o alto teor de carbono, conferem ao biocarvão um potencial de filtração e adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos, especialmente após este carvão ter sido ativado física ou quimicamente. Podendo também ser aplicados em solos, devido à variedade de nutrientes para plantas, tratamento de águas e produção de energia, bem como utilização como catalisadores (AHMAD, et al., 2014).

O biocarvão obtido a partir de processos de conversão é de difícil uso diretamente como catalisadores, portanto, vários processos de ativação, como tratamento físicos e químicos são aplicados, para aumentar área superficial, porosidade e grupos funcionais presente no biocarvão (LEE et al, 2019).

Stasi e colaboradores (2019) avaliaram o desempenho de biocarvões derivados da palha de trigo, produzidos por pirólise lenta, que foram ativados fisicamente (com CO_2) e quimicamente (com K_2CO_3) para o uso como catalisadores renováveis e de baixo custo para *upgrading* de vapores de pirólise de biomassa. os autores concluíram que os biocarvões ativados com CO_2 mostraram uma área superficial apropriada, principalmente pela presença de microporos, sendo assim apresentando uma boa atividade catalítica e estabilidade, principalmente pela presença de metais alcalinos (por exemplo, K) na superfície do biocarvão.

O biocarvão utilizado para adsorção de contaminantes orgânicos e metais pesados presentes no solo e na água são de grande vantagem pelo seu baixo custo, além de ser um recurso abundante e utilizado de forma sustentável. A presença de compostos oxigenados na superfície do biocarvão facilita a adsorção (QIAN et al, 2015). Em um trabalho realizado por Gândara (2019), foi utilizado biocarvões gerados dos frutos de Tucumã e Murumuru para a adsorção de efluentes de mineração, em que resultados revelaram que o carvão de Murumuru apresentou melhor eficiência e maior capacidade de remoção da eteramina que o carvão de Tucumã. E os dois carvões estudados apresentaram maior eficiência que a maioria dos trabalhos já reportados na literatura, chegando a remover até 55 vezes mais que alguns adsorventes.

3.4.3. Gases

A pirólise de biomassa lignocelulósica também produz compostos gasosos como CO, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆. Outros componentes que podem ser encontrados são: hidrogênio, propano, propileno, butano e buteno (PASANGULAPATI et al., 2012). Os hidrocarbonetos leves resultam da decomposição de ligações fracas de metoxi e metileno. O hidrogênio é o que resulta de decomposição de grupos -CH e aromáticos (HU; GHOLIZADEH, 2019).

A temperatura de pirólise tem influência no rendimento e na composição dos gases não condensáveis, pois à medida que a temperatura aumenta, a degradação térmica e a desvolatilização da biomassa aumentam, simultaneamente, os voláteis produzidos sofrem uma série de reações secundárias como descarboxilação, descarbonilação, desidrogenação, desoxigenação e fissuração para formar gás pirolítico (HE et al., 2010).

O gás de síntese pode ser obtido por meio da gaseificação da biomassa, que são utilizados para produção de diversos combustíveis a partir do processo Fischer Tropsch (AIL; DASAPPA, 2016).

3.5. Cinética da decomposição térmica

O estudo cinético da decomposição térmica da biomassa é essencial para obter algumas informações importantes que podem ser úteis para otimização de parâmetros, como condições operacionais da conversão termoquímica e o comportamento da decomposição térmica. Duas técnicas, consideradas simples, confiáveis e amplamente utilizadas para avaliar a cinética e outros parâmetros de reações de materiais energético, são a termogravimétrica (TGA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) (CAI et al., 2018; GOGOI et al., 2018).

A análise termogravimétrica (TGA) refere-se a uma técnica de análise térmica, no qual as mudanças na massa de uma amostra são medidas em função do tempo ou da temperatura, submetidas a um programa de temperatura controlada e atmosfera controlada. A TGA pode fornecer informações sobre propriedades físicas e químicas das amostras (BACH; CHEN., 2017). A pirólise é a decomposição térmica da biomassa na ausência de oxigênio, portanto, para realizar a análise da cinética da pirólise da biomassa

usando TGA, um gás inerte (por exemplo, nitrogênio, argônio ou hélio) deve ser escolhido para controlar a atmosfera (CAI et al., 2018).

Os modelos mais amplamente utilizados na modelagem da cinética de degradação térmica primária são: modelos de reação global e reação paralelas e independentes (ALAVARENGA et al, 2016).

3.5.1. Modelos de reação global

Nos modelos de reação global (métodos isoconversionais), a estimativa da energia de ativação é baseada na premissa de que a mudança de temperatura, que ocorre devido à mudança na taxa de aquecimento, é uma função da energia de ativação ao comparar duas ou mais curvas em um ponto de conversão igual (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011). Então, para este modelo, a taxa de reação para um dado grau de conversão α depende apenas da temperatura. Além disso, o modelo de reação $f(\alpha)$ é idêntico para um determinado α para uma reação sob diferentes condições (ZHOU et al., 2003).

Em geral, a cinética de pirólise é baseada em uma única etapa e é expressa em termos da lei de Arrhenius, que compreende energia de ativação, fator de frequência e ordem de reação. A taxa de reação sob uma condição isotérmica em função do tempo é descrita como a Equação 1.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (1)$$

Em que α é o grau de conversão, t é o tempo de conversão, $d\alpha/dt$ é a taxa do processo isotérmico, $f(\alpha)$ é uma função de conversão que representa o modelo de reação usado, A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação aparente, R é a constante dos gases e T é a temperatura. O grau de conversão (α) pode ser definido como a fração em massa da biomassa que foi decomposta, podendo ser expressa conforme a Equação 2 (BROWN; DOLLIMORE; GALWEY, 1980).

$$\alpha = \frac{m_i - m_a}{m_i - m_f} \quad (2)$$

Em que m_i é a massa inicial da amostra, m_a é a massa atual e m_f é a massa depois da pirólise.

A taxa de reação (Equação 1) pode ser transformada em uma expressão não isotérmica, que descreve a taxa de conversão como uma função de temperatura, a uma taxa de aquecimento constante β (dT/dt) (Equação 3).

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k(T)}{\beta} f(\alpha) = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (3)$$

Em que:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \frac{dt}{dT} \quad (4)$$

A função de conversão é expressa por muitos autores como encontra-se representado na Equação 5 (BROWN; DOLLIMORE; GALWEY, 1980).

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

Sendo: n a ordem de reação e $(1 - \alpha)$ a fração restante do material volátil.

Integrando a Equação 3, da temperatura inicial T_0 a T e a conversão de zero a α , obtém-se a Equação 6.

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (6)$$

Na Equação 6, $g(\alpha)$ representa o mecanismo reacional e $f(\alpha)$ pode não ser trivial, uma vez que as reações de pirólise são muito complexas. A integral não possui uma solução analítica, no entanto, pode ser resolvida por soluções algébricas aproximadas por meio de diferentes modelos cinéticos (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

Existem diversos modelos de reação global não isotérmicos utilizados para estudar a cinética em estado sólido, dentre os quais se destacam os modelos de Friedman, Flynn-Wall e Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sonnuise (KAS) e Starink, uma vez que apresentam boa concordância entre os resultados (SLOPIECKA; BARTOCCI; FANTOZZI, 2012; ÖZSIN; PÜTÜN, et. al, 2017).

3.5.2. Modelo de Friedman

Na equação 7 está apresentada o modelo de Friedman, baseado em um método diferencial.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (7)$$

Aplicando logaritmo na Equação 7 acima, obtém-se a Equação 8:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

A partir inclinação da reta $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ versus $1/T$ é possível obter a energia de ativação E_a . A função de conversão $f(\alpha)$ é mantida constante, logo a degradação da biomassa é independente da temperatura, dependendo apenas da taxa de perda de massa.

3.5.3. Modelo Flynn-Wall-Ozawa- (FWO)

Flynn e Wall (FLYNN; WALL, 1966) e Ozawa OZAWA, 1965) propuseram o chamado método isoconversional (FWO) usando curvas TG / DSC para determinar parâmetros cinéticos das reações.

Definindo que $x \equiv E_a/RT$ e substituindo na Equação 6, obtém-se a Equação 9.

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} \int_0^{\infty} \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (9)$$

Em que $p(x)$ é denominado integral de temperatura. Este método baseia-se na aproximação de Doyle para reações químicas heterogêneas, conforme Equação 10 (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

$$\log p(x) = -2,315 - 0,4567x, p/20 \leq x \leq 60 \quad (10)$$

Utilizando a aproximação de Doyle para a integral de temperatura e aplicando logaritmo na Equação 9, obtém-se o modelo de FWO representado pela Equação 11.

$$\log(\beta) = \log\left(\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right) - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

Em que $g(\alpha)$ é constante para um determinado valor de conversão. O princípio isoconversional de FWO é baseado no pressuposto de que a taxa de reação em um dado grau de conversão é apenas uma função da temperatura. Portanto, para diferentes taxas de aquecimento com um grau de conversão α , há relação linear é observada pelo gráfico de $\log(\beta)$ versus $1/T$ e a energia de ativação E_a é obtida como a inclinação da reta $-0,4567 \frac{E_a}{RT}$.

3.5.4. Modelo Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

O modelo de KAS (KISSINGER, 1956; AKAHIRA; SUNOSE, 1971) também se baseia na aproximação de Doyle (1965), apresentado na Equação 12.

$$\log p(x) \cong \frac{e^{-x}}{x^2}, \frac{p}{20} \leq x \leq 50 \quad (12)$$

Para a obtenção da Equação de KAS (Equação 13), substitui-se a Equação 12 na Equação 8 e aplica-se a função logaritmo natural.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (13)$$

O gráfico de $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ versus $1/T$ para um determinado valor de conversão (α) fornece a inclinação que é $-\frac{E_a}{RT}$.

3.5.5. Modelo de Starink

Por meio das modificações dos métodos de Ozawa (1965) e Kissinger (1956) e usando aproximações da integral de temperatura, Starink obteve a Equação 14:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.8}}\right) = -A\left(\frac{E_a}{RT}\right) + C_1 \quad (14)$$

Em que C_1 é uma constante e $A = 1,007 - 1,2 \cdot 10^{-5} E_a$. A partir da inclinação da reta do gráfico $\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.8}}\right)$ versus $1/T$, obtém-se a energia de ativação.

3.6. Metodologia de superfície de resposta

Entre as técnicas multivariadas mais relevantes usadas na otimização analítica está a metodologia da superfície de resposta (MSR), onde foi discutida pela primeira vez na década de 1950 por Box e Wilson em experiências químicas. A MSR consiste em ferramentas matemáticas e estatísticas que permite descrever a interferência de diversas variáveis, podendo ser usada para realização de otimização do processo, obtendo maior desempenho do sistema, usando funções polinomiais lineares ou quadráticas para descrever o sistema estudado (BEZERRA et al., 2008; MÄKELÄ, 2017).

De maneira geral, a MSR tem por objetivo relacionar e identificar a relação existente entre fatores controláveis (variáveis independentes) e as respostas (variáveis dependentes) do sistema analisado. É necessário escolher o delineamento experimental a ser realizado, bem como selecionar as variáveis a serem estudadas e os níveis dessas variáveis. Segundo Bezerra (2008), delineamento experimental consiste em um conjunto específico de experimentos definido por uma matriz composta pelas diferentes combinações de níveis das variáveis estudadas. Após a obtenção das respostas experimentais, o ajuste dos dados a uma função polinomial deve ser avaliado por tratamentos matemáticos específicos. A última etapa da MSR é a obtenção dos valores ótimos para os parâmetros.

A função matemática que descreve a superfície de resposta está apresentada na Equação 15, onde $x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$ representam os fatores experimentais, y é a variável dependente (resposta), k é o número de variáveis dependentes estudadas e ε é o erro aleatório associado a determinação experimental.

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k) + \varepsilon \quad (15)$$

Determinando a relação matemática entre a variável dependente e as variáveis independentes pode-se determinar a superfície de resposta. O primeiro modelo a ser verificado no ajuste da resposta deve ser o linear, em que $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$ representam os coeficientes do polinômio de primeira ordem (Equação 16).

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (16)$$

Caso a análise da variância (ANOVA) aponte que o modelo linear não se ajuste bem às respostas experimentais, devido à presença de uma curvatura na superfície de resposta, a função a ser aproximada no conjunto de resultados é um polinômio de maior ordem, como um modelo quadrático, representado pelo polinômio na Equação 17.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_i \sum_j \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (17)$$

Os parâmetros do processo (temperatura, tempo de residência e taxa de aquecimento) para a pirólise de *Acacia nilótica* (comumente conhecida como Babool, na Índia ou apenas acácias) em um reator de leito fixo foram otimizados usando a metodologia da superfície de resposta. O valor máximo de aquecimento mais alto e o rendimento de energia, ambos ao mesmo tempo, foram obtidos em 252°C, 60 min de tempo de residência e 5°C min⁻¹ de taxa de aquecimento. Ambos os parâmetros foram altamente influenciados pela temperatura; enquanto o tempo de permanência e a taxa de aquecimento tiveram um impacto mínimo (SINGH; CHAKRABORTY; MONDAL, 2019).

No trabalho desenvolvido por Mantilla e colaboradores (2014) na pirólise de bagaço de cana-de-açúcar e cachos de palmas, a variável mais significativa foi a temperatura. O tamanho de partículas e a interação deste com a temperatura não apresentou influência no rendimento de bio-óleo, tendo um efeito não significativo. O tempo de residência dos vapores apresentou um efeito significativo apenas para a biomassa de cachos de palma, uma vez que apresentaram tempos menores que a da biomassa de cana-de-açúcar.

Na pirólise da torta de macaúba (TEÓFILO, 2019), foi estudado parâmetros de temperatura, granulometria e vazão de nitrogênio, onde foi verificado que a temperatura foi o parâmetro que mais influenciou o rendimento de bio-óleo, biocarvão e gases e que as condições mínimas do planejamento experimental utilizado, proporcionaram maior rendimento de bio-óleo.

A maioria dos trabalhos relatados na literatura avaliam os parâmetros que influenciam na pirólise de modo univariado, ou seja, um parâmetro é variado enquanto os outros são mantidos constantes. No entanto, neste processo não é possível avaliar a interação entre as variáveis e o número de experimentos é elevado, demandando mais tempo na execução e aumentando o custo da pesquisa, sendo assim interação entre as variáveis pode ser investigada utilizando metodologia de superfície de resposta (MSR).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Biomassa

A biomassa utilizada neste trabalho, torta de linhaça, foi fornecida pelo grupo de pesquisa G-Óleo, da Universidade Federal de Lavras. A torta de linhaça, apresentada na Figura 9, foi obtida após a prensagem do material, proveniente do processo de extração do óleo da linhaça.

Figura 9 – Torta de Linhaça



Fonte: Do autor (2020)

4.1.1. Classificação Granulométrica

A torta de linhaça foi moída, sem secagem, em um moinho de facas Wiley TE 650/1 (Tecnal), no Laboratório de processos e separações mecânicas (LPSM), no Departamento de Engenharia da Universidade Federal de Lavras. Depois de moída, a biomassa foi classificada granulometricamente por meio de um conjunto de peneiras padronizadas com diâmetro de abertura de malhas nos intervalos de 0,106 mm – 0,250 mm, 0,250 mm – 0,355 mm e 0,355 mm - 0,425mm.

4.1.2. Secagem da biomassa

É necessário que seja feita a secagem da biomassa, antes do ensaio de pirólise, para retirar a sua umidade natural. A biomassa moída foi seca em estufa a $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ por 15 horas. A baixa temperatura foi usada para que evitar a evaporação de compostos voláteis.

4.1.3. Densidade Aparente

A biomassa pode ser caracterizada pela densidade aparente, que apresenta uma propriedade física da biomassa usada como parâmetro de projeto para instalações de manuseio, armazenamento e transporte (CAI et al., 2017). A medição da densidade aparente da torta de linhaça foi realizada de acordo com a técnica de picnometria líquida utilizando éter de petróleo ($\rho = 0,645 \text{ g cm}^{-3}$), pois o fluido deve apresentar densidade menor que o material.

Inicialmente mediu-se a massa do picnômetro vazio, em seguida, o picnômetro foi totalmente preenchido com água, este foi tampado, seco e a massa do conjunto picnômetro-água foi medida, a temperatura da água também foi medida. Sabendo a massa de água adicionada ao picnômetro, o volume do picnômetro (V_p) foi determinado por meio da densidade da água na temperatura medida. A água foi retirada do picnômetro e este foi seco. Foi adicionada uma pequena quantidade de amostra ao picnômetro, o conjunto picnômetro-amostra foi pesado, adicionou-se éter de petróleo até a metade do picnômetro e com o auxílio de um bastão de vidro as bolhas de ar foram retiradas por agitação. Após a decantação da amostra, o picnômetro foi preenchido com éter de petróleo, tampado, seco e a massa do conjunto picnômetro-amostra-éter de petróleo foi determinada.

A massa de éter de petróleo adicionada foi determinada pela diferença de massa entre a massa do conjunto picnômetro-amostra-éter de petróleo e picnômetro-amostra. Sabendo a massa de éter de petróleo e sua densidade, o volume de éter (V_e) adicionado foi determinado.

A densidade aparente da torta de linhaça ($\rho_{aparente}$) foi determinada em triplicata para as três granulometrias, de acordo com a Equação 18. A massa de amostra ($m_{amostra}$) foi determinada pela diferença entre a massa do conjunto picnômetro-amostra e a massa do picnômetro.

$$\rho_{aparente} = \frac{m_{amostra}}{V_p - V_{éter}} \quad (18)$$

4.1.4. Poder Calorífico

Para determinação da qualidade de um combustível é essencial que seja determinada o seu poder calorífico, ou seja, a energia disponível no material. O poder calorífico pode ser considerado como a quantidade de calor liberado durante a combustão de uma unidade de massa ou volume de um combustível a temperatura ambiente, podendo ser dividido em poder calorífico superior e inferior.

O poder calorífico superior é definido como a quantidade de calor liberado pela combustão da biomassa, de modo que a água proveniente desta queima esteja em estado líquido (volume constante). O poder calorífico inferior é a quantidade de calor liberado pela combustão, de modo que a água proveniente da queima esteja em estado gasoso (volume invariável) (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1984).

Para a análise do poder calorífico superior da torta de linhaça, a biomassa foi peneirada (40-60 mesh) e seca em estufa a 105°C. Foram feitas as análises em triplicata, usando um calorímetro de marca IKA, modelo C200, conforme a ABNT NBR 8633/84 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1984). As medidas de poder calorífico superior foram realizadas na Universidade Federal de Lavras, no Departamento de Ciências Florestais.

4.1.5. Análise Imediata

A análise imediata é usada para determinar a quantidade de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo presente na biomassa. A análise imediata da torta de linhaça foi determinada de acordo com a norma ASTM D1762-84, em triplicada e foi realizada no Laboratório de Química da Madeira do Departamento de Ciências Florestais da Universidade Federal de Lavras.

O teor de umidade representa a quantidade percentual de água presente na biomassa. A matéria volátil da biomassa é o vapor condensável e os gases que são liberados (exceto os vapores de água) da biomassa quando é aquecida e a biomassa com maior teor de voláteis tem maior quantidade de produção de bio-óleo via pirólise (DHYANI; BHASKAR, 2018). O teor de cinzas representa a quantidade de resíduo sólido inorgânico que permanece após a queima total da amostra de biomassa e o seu conhecimento é útil para estudar a composição do carvão produzido no reator. O carbono fixo é considerado a fração não volátil da biomassa, ou seja, resíduo combustível sólido

que permanece depois que a biomassa é aquecida e a matéria volátil é expelida (CAI et al., 2017).

Foi pesado cerca de 1g de amostra para a determinação do teor de umidade, colocou-se a amostra em um cadinho de porcelana, previamente pesado, e foi levado a uma estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ até massa constante. Após a massa estar constante, os cadinhos foram transferidos para o dessecador para esfriarem e em seguida pesados para o cálculo de teor de umidade.

O teor de voláteis foi calculado após a determinação do teor de umidade, em uma mufla com temperatura a 950°C . Inicialmente, os cadinhos foram pré-aquecidos na porta da mufla, por 2 minutos e na entrada da mufla, por 3 minutos. Posteriormente os cadinhos foram colocados no fundo da mufla, onde permaneceram por 6 minutos com a porta fechada. Os cadinhos foram esfriados em dessecador e depois pesados.

Os cadinhos destampados foram transferidos para a mufla fria e foram aquecidos lentamente até temperatura de 750°C , mantendo essa temperatura por 6 horas. Após 6 horas os cadinhos foram retirados da mufla, esfriados em dessecador e pesados para determinar o teor de cinzas. O teor de carbono fixo foi determinado por diferença.

4.1.6. Análise Química

Para determinação de extrativos foi usado a norma TAPP1 204 OM-88 (TECHINICAL ASSOCIATION OS THE PULP AND PAPER INDUSTRY), a extração é feita em Soxhlet substituindo o solvente benzeno/álcool etílico por tolueno/álcool etílico.

Após a análise de extrativos, foi determinado o teor de lignina insolúvel (Klason), segundo a metodologia de Gomide e Demuner (1986), em que 1 g de amostra seca pesada com precisão de 0,1 mg foi colocada em um erlenmeyer de 50 mL com 15 mL de H_2SO_4 a 72% de 10 – 12°C . Esse sistema foi colocado em um banho de água a 18 – 20°C , sob agitação periódica, por 2 horas, com bastão de vidro mantido dentro do erlenmeyer. Após este período, a amostra foi transferida para um erlenmeyer de 1 L e foi acrescentado 560 mL de água destilada. O sistema foi fervido por 4 horas mantendo o nível do erlenmeyer constante por adição periódica de água à amostra. A amostra foi deixada em repouso para decantar e o conteúdo foi filtrado em cadinho de vidro com placa porosa forrado com

fibra de óxido de alumínio, previamente tarado. Após a amostra ser filtrada, o cadinho com o precipitado (lignina) foi seco em estufa e pesado.

O teor de lignina solúvel foi determinado de acordo com a metodologia de Goldschimid (1971), no qual se realiza uma varredura de absorvância de 280 nm a 215 nm. A amostra deve ser diluída em ácido sulfúrico 4% até que a absorvância fique menor que 1,0.

Por fim, a determinação de holocelulose foi de acordo com a metodologia de Browning (1963), em que 2 g (com precisão de 0,1 mg) do material seco a 105°C foi colocado em um erlenmeyer de 125 mL, juntamente com 55 mL de água, 2 mL de solução de clorito de sódio 30% (m/v) e 2 mL de solução de ácido acético (1:5 v/v). O Erlenmeyer foi tampado com outro de 25 mL invertido e o conjunto foi colocado em um banho a $70 \pm 5^\circ\text{C}$. A adição de solução de ácido acético e clorito de sódio foram repetidos após 60 e 120 minutos. Ao final de 3 horas a mistura foi resfriada lentamente até 5°C e filtrada em cadinho de vidro com placa porosa previamente tarado. A holocelulose foi lavada exaustivamente com água fria e com três porções de metanol e, posteriormente, seca em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ até massa constante.

As análises químicas foram realizadas no Laboratório de Química da Madeira do Departamento de Ciências Florestais da Universidade Federal de Lavras.

4.1.7. Espectroscopia no Infravermelho

A biomassa de linhaça foi analisada por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para identificação de grupos funcionais presentes. As análises foram realizadas no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da Universidade Federal de Lavras, em um aparelho Bruker Vertex 70V com faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} e com resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos com pastilhas de KBr, com aproximadamente 2mg de amostra e 198mg de KBr.

4.1.8. Análises Termogravimétricas

Para determinação dos parâmetros cinéticos foram realizadas as análises térmicas. A análise termogravimétrica, é um método confiável que consiste em submeter uma quantidade de biomassa a um programa de aquecimento térmico. Deste modo a análise de TG foi realizada em um analisador Shimadzu DTG-5 60H da temperatura ambiente

até 900°C, as taxas de aquecimentos empregadas foram 5, 10, 15, 20 e 25°C min⁻¹, sob fluxo contínuo de N₂ a 50 mL min⁻¹. A massa de amostra utilizada foi de 4 mg com granulometria de 200 mesh. Massa, tempo e temperatura foram determinados pelo equipamento e por meio destes dados foi possível a determinação da energia de ativação aparente para os modelos de reação de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sonnuse e Starink (equações 8, 11, 13 e 14, respectivamente). As análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Química da Madeira do Departamento de Ciências Florestais da Universidade Federal de Lavras.

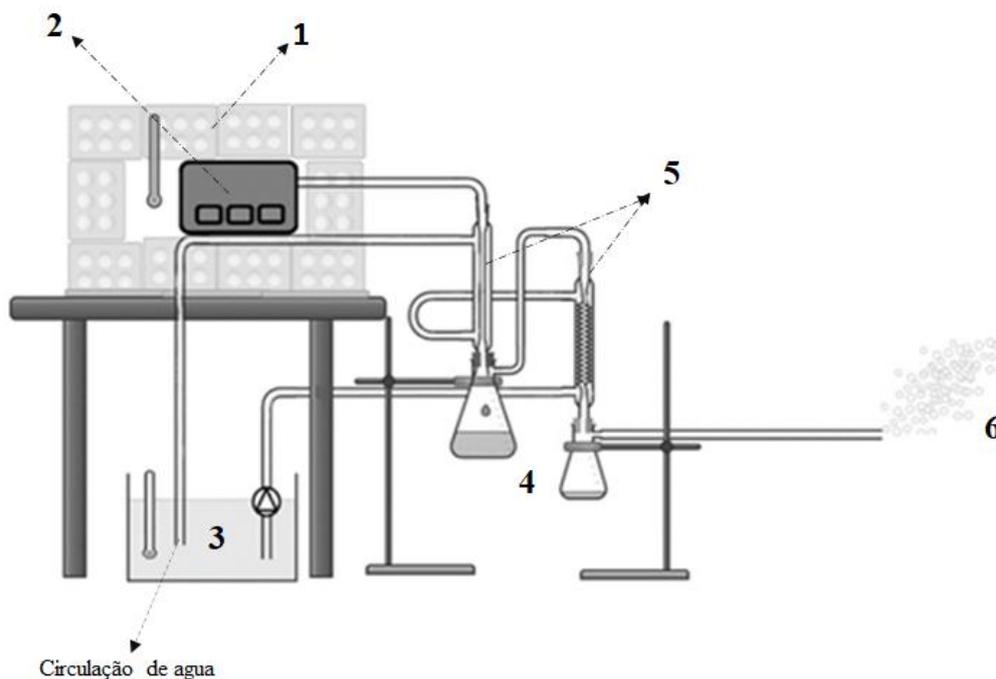
4.2. Processo de Pirólise

4.2.1. Sistema de Pirólise

Os ensaios de pirólise foram realizados em um reator de leito fixo localizado no Laboratório de Operações e Sistemas Térmicos da Universidade Federal de Lavras. O sistema, representado na Figura 10, é constituído por um reator cilíndrico de aço inoxidável, de diâmetro interno de 9,5 cm e 18 cm de comprimento, um sistema de aquecimento (mufla) e um sistema composto por dois condensadores para coleta das amostras líquidas.

A biomassa seca foi colocada dentro do reator cilíndrico de aço e a cada ensaio de pirólise a temperatura, que era medida por um termopar, e a taxa de aquecimento foram controlados por um controlador de temperatura. Os vapores produzidos na pirólise foram conduzidos a um condensador a 10°C para serem condensados. Os gases não condensáveis foram expelidos para fora do reator por meio de uma mangueira introduzida na capela.

Figura 10 – Esquema do reator de pirólise.



1: Forno de Aquecimento (mufla) 2: Reator cilíndrico dentro do forno de aquecimento; 3: banho termostato a 10 °C; 4: Kitassatos para coletar bio-óleo; 5: Condensadores; 6: Saída dos gases não condensáveis.

Fonte: Do autor (2020).

O bio-óleo coletado no Kitassato, no final do ensaio, foi pesado em balança analítica e passado para um frasco de vidro e armazenado na geladeira. O carvão foi retirado de dentro do reator cilíndrico e pesado em uma balança analítica. O rendimento dos produtos foi determinado utilizando as equações 19 a 21. O rendimento de gases foi obtido por diferença.

$$\% \eta_{bio-óleo} = \frac{m_{bio-óleo}}{m_{biomassa}} \times 100 \quad (19)$$

$$\% \eta_{biocarvão} = \frac{m_{biocarvão}}{m_{biomassa}} \times 100 \quad (20)$$

$$\% \eta_{gases} = 100 - \eta_{bio-óleo} - \eta_{biocarvão} \quad (21)$$

Em que: $\eta_{\text{bio-óleo}}$, $\eta_{\text{biocarvão}}$ e η_{gases} referem-se aos rendimentos de bio-óleo, biocarvão e gases, respectivamente, e m_{biomassa} , $m_{\text{biocarvão}}$ e $m_{\text{bio-óleo}}$ são as massas de biomassa pirolisada, biocarvão e bio-óleo, respectivamente.

4.3. Delineamento Experimental

Para determinar a influência de parâmetros no rendimento dos produtos de pirólise, foram escolhidos temperatura, taxa de aquecimento e tamanho das partículas. Sendo assim, foi utilizado um planejamento fatorial completo (2^k com mais triplicatas no ponto central) constituído de 11 ensaios, sendo $2n$ pontos fatoriais, onde n é o número de parâmetros, isto é, 8 pontos fatoriais e 3 pontos centrais. Os pontos centrais são necessários, pois é por eles que o erro experimental e a reprodutibilidade são estimados (BEZERRA et al., 2008).

Na Tabela 2 estão representados os níveis: mínimo (-1), médio (0) e máximo dos parâmetros.

Tabela 2 – Níveis dos parâmetros taxa de aquecimento, temperatura e granulometria.

Parâmetros	-1	0	+1
Taxa de Aquecimento ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	5	10	15
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	400	450	500
Granulometria (mm)	0,178	0,303	0,390

Fonte: Do autor (2020)

Para elaboração do planejamento experimental, foi utilizado o valor médio de cada faixa de granulometria, 0,178 mm (0,106 – 0,250 mm), 0,303 mm (0,250 – 0,355 mm) e 0,390 mm (0,355 – 0,425 mm). Para a realização do delineamento experimental, cálculo dos parâmetros estatísticos e elaboração da superfície de resposta, foi utilizado o software *Statistica*.

4.4. Identificação e Caracterização dos produtos da pirólise

4.4.1. GC/MS do Bio-óleo

Para a caracterização e identificação dos compostos presentes no bio-óleo a cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC/MS) do tipo quadrupolo,

modelo 7890A/5975C (Agilent) foi usada. A coluna utilizada para as análises foi HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). O gás de arraste utilizado foi o He (99,999) com fluxo de 1,56 mL min^{-1} . A temperatura do injetor foi mantida a 300°C. A razão *split* utilizada foi de 1:10. A temperatura inicial do forno foi de 40°C, seguido de uma rampa de aquecimento de 5°C min^{-1} até 250°C, onde permaneceu por 10 minutos. Os compostos do bio-óleo foram identificados por meio da biblioteca NIST versão 2.0 com índice de similaridade maior que 60%. Para um índice de similaridade maior que 60% os resultados não foram satisfatórios, não podendo identificar os compostos. A fase dos solventes foi retirada utilizando uma seringa de vidro. As amostras foram filtradas com filtro de seringa PTFE hidrofóbico antes de serem transferidas para o vial.

As análises de GC/MS foram realizadas no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da Universidade Federal de Lavras.

4.4.2. Análise Imediata do Biocarvão

A análise imediata do carvão de pirolise de linhaça foi realizada utilizando a mesma metodologia do item 4.1.4.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da Biomassa

É de suma importância o conhecimento das propriedades físico-químicas de qualquer material destinado a fins energéticos para a adequação de suas características no processo de conversão termoquímica. Portanto, a biomassa usada no presente trabalho, a torta de linhaça, foi inicialmente caracterizada para posterior utilização no processo de pirólise.

5.1.1. Densidade Aparente

A densidade aparente estimada por picnometria utilizando éter de petróleo para as faixas de granulometria de 0,106 mm a 0,250 mm, 0,250 mm a 0,355 mm, 0,355 mm a 0,425 mm, está representada na Tabela 3.

Tabela 3 – Densidade aparente da torta de linhaça para determinadas granulometrias.

Diâmetro de peneira (mm)	Densidade (g cm⁻³)	Desvio (g cm⁻³)
0,106 – 0,250	1,21	0,10
0,250 – 0,355	1,22	0,06
0,355 – 0,425	1,21	0,04

Fonte: Do autor (2020)

Observa-se que a densidade aparente não variou com o aumento da granulometria. Oliveira, Cardoso, Ataíde (2013) determinaram a densidade aparente de bagaço de sorgo, resíduo de tabaco e casca de soja e obtiveram um resultado de 0,871 g cm⁻³, 0,727 g cm⁻³, 1,051 g cm⁻³, respectivamente, uma densidade menor que as encontradas para a torta de linhaça. Já Teófilo (2019), estudando torta de macaúba, observou uma tendência no valor da densidade inversamente proporcional ao tamanho de partículas da torta de macaúba.

5.1.2. Poder Calorífico

O poder calorífico superior determinado para a torta de linhaça foi de 20,41 ± 0,12 MJ/kg, para análises realizadas em triplicata. O poder calorífico superior representa a

quantidade de energia liberada pela combustão completa de um combustível com toda água resultante na fase líquida.

Em relação a outros tipos de biomassa, a torta de linhaça apresenta um poder calorífico superior maior, se comparado com as biomassas estudadas por Aqsha e colaboradores (2017), onde determinaram o poder calorífico de palha de trigo, palha de linho, palha de aveia e cevada. E um poder calorífico mais baixo ao se comparar com grão de linhaça (ACIKGOZ, 2007). Na Tabela 4 estão apresentados os valores do poder calorífico superior de algumas biomassas. O poder calorífico da torta de linhaça indica que a biomassa se apresenta como uma excelente fonte de energia, pois um alto poder calorífico proporciona um maior rendimento térmico no processo.

Tabela 4 – Poder calorífico superior de algumas biomassas.

Biomassa	Poder Calorífico (MJ/kg)	Referência
Torta de Linhaça	20,41 ± 0,12	Este trabalho.
Grão de Linhaça	28,05	Acikgoz, 2007
Palha de Trigo	17,97	Aqsha et al., 2017
Palha de Linho	17,51	Aqsha et al., 2017
Palha de Aveia	18,62	Aqsha et al., 2017
Cevada	17,95	Aqsha et al., 2017

Fonte: Do autor (2020)

5.1.3. Análise Imediata

Foram determinados os teores de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas, por meio da análise imediata e estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Composição química imediata da torta de linhaça e outras biomassas relatadas na literatura.

Biomassa	Umidade (%)	Voláteis (%)	Carbono Fixo (%)	Cinzas (%)	Referência
Torta de Linhaça	8,31 ± 0,1	80,41 ± 0,5	5,41 ± 0,7	5,86 ± 0,1	Este trabalho
Grãos de Linhaça	6,7	77,0	10,7	5,6	Acikgoz; Kockar, 2009
Palha de Aveia	4,38	74,04	18,37	3,21	Aqsha et al., 2017
Torta de tucumã	7,19	69,59	19,73	3,49	Santos, 2013
Torta de murumuru	5,15	73,91	19,31	1,93	Santos, 2013
Torta de mamona	7,24	65,21	23,33	4,22	Santos, 2013
Torta de macaúba	5,7	76,5	11,8	6,1	Teófilo, 2019

Fonte: Do autor (2020)

Faz-se necessário conhecer o teor de umidade da biomassa estudada visto que este teor influenciará no processo de pirólise e que a água contida na matéria-prima será inevitavelmente evaporada durante o processo, resultando em uma maior demanda de calor. O teor de umidade da matéria-prima da pirólise não deve exceder 10%, pois eleva o teor de água do bio-óleo produzido. Portanto, a torta de linhaça, poderia ser utilizada no processo de pirólise sem secagem, pois apresentou um teor de umidade de 8,31% (FONSECA et al, 2019; VAN DE VELDEN et al, 2010).

A reação dos voláteis é inevitável durante o processo de pirólise da biomassa, pois influencia significativamente no rendimento do produto. O teor de voláteis apresentado na torta de linhaça foi de 80,41%, um alto valor se comparado com outras biomassas também estudadas para o processo de pirólise, como por exemplo a torta de tucumã, murumuru e mamona, que apresentaram um teor de voláteis de 69,59%, 73,91% 65,21%, respectivamente (SANTOS, 2013). De acordo com Sohni et al, 2018, um maior teor de voláteis presente na matéria-prima tende a formar mais bio-óleo e gases, uma vez que estes representam hidrocarbonetos leves, monóxido de carbono, hidrogênio e compostos condensáveis.

O carbono fixo é considerado o resíduo combustível sólido que permanece depois que a biomassa é aquecida e a matéria volátil é expelida (CAI et al., 2017). O teor de carbono fixo determinado para a torta de linhaça foi de 5,41%, um teor relativamente baixo comparado com outra biomassa semelhante, como por exemplo, grão de linhaça, que apresentou um teor de 10,7% (ACIKGOZ; KOCKAR, 2009).

O teor de cinzas afeta a transferência de calor e a energia calorífica, podendo estar relacionado com a presença de elementos inorgânicos com baixo ponto de fusão. As cinzas são os resíduos sólidos que resulta da queima completa ou incompleta da matéria orgânica da biomassa e está relacionado com a presença de minerais provenientes desta biomassa.

Comparando a biomassa de palha de aveia com a torta de linhaça, observa-se que ambas apresentaram baixos teores de cinzas, 3,21% e 5,41%, respectivamente. Um baixo valor indica um baixo teor de minerais, promovendo baixos níveis de resíduos na pirólise (ABRAHAM et al, 2013). Além disso, as cinzas podem catalisar as reações durante o processo de pirólise e influenciar no rendimento dos produtos da pirólise (EOM et al., 2012).

5.1.4. Composição Química

A composição química da biomassa apresenta um papel importante na distribuição dos produtos de pirólise, uma vez que, cada material exibe uma característica particular quando é decomposto devido à proporção dos componentes que os constituem.

A composição química da biomassa é caracterizada quanto seu teor de extrativos, lignina e holocelulose (celulose e hemicelulose). Na Tabela 6 estão apresentados os teores da composição química da torta de linhaça e de diferentes biomassas.

Tabela 6 – Composição química da torta de linhaça e outras biomassas relatadas na literatura.

Biomassa	Extrativos	Lignina	Holocelulose	Referência
Torta de Linhaça	30,79	13,14	47,86	Este trabalho
Palha de Aveia	-	12,9	60,9	Aqsha et al., 2017
Torta de tucumã	44,22	9,87	45,91	Santos, 2013
Torta de murumuru	16,94	17,20	65,86	Santos, 2013
Torta de mamona	16,07	32,31	51,62	Santos, 2013
Torta de Macaúba	27,16	17,94	44,11	Teófilo, 2019
Casca de sementes de girassol	10,6 ^a	20,0	58,0	Casoni et al., 2015

a: Proteínas, pectinas, extrativos

Fonte: Do autor (2020)

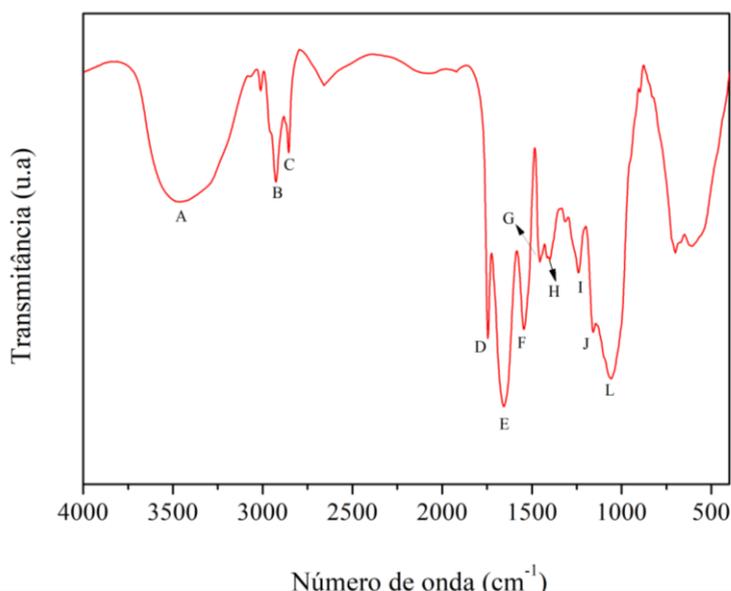
Observa-se que a quantidade de extrativos para a torta de linhaça foi superior aos encontrados na literatura, com exceção da torta de mamona. Isso pode ser explicado pela grande quantidade de proteínas, óleos e outros componentes orgânicos presente na torta de linhaça, já que não houve nenhuma etapa de lavagem da biomassa para a retirada do óleo e componentes orgânicos restantes (CARVALHO et al., 2017).

A lignina apresenta maior tendência à formação de produto sólido, enquanto a celulose e as hemiceluloses tendem a se decompor em produtos voláteis e líquidos a temperaturas acima de 300 °C. Portanto, espera-se que a torta de linhaça apresente um rendimento considerado elevado de líquidos, uma vez que os resultados obtidos para o teor de holocelulose foram de 47,86%, um rendimento maior se comparado com o teor de lignina (DUMAN et al., 2011).

5.1.5. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A Figura 11 representa o espectro de infravermelho da torta de linhaça, identificando os principais grupos funcionais presentes na lignina, celulose e hemiceluloses.

Figura 11 – Espectro de infravermelho da torta de linhaça.



Fonte: Do autor (2020)

Em geral, as bandas largas presentes entre 3700 a 3000 cm^{-1} são devidas às vibrações de estiramento de OH ou NH, presentes em materiais celulósicos ou proteínas, a banda referente a 3454 cm^{-1} (A) é então associada ao estiramento OH de ligações de hidrogênio intramoleculares entre as cadeias de celulose. As bandas relativamente fracas presentes em 2924 cm^{-1} (B) e em 2854 cm^{-1} (C) estão associadas ao estiramento simétrico e assimétrico de CH_2 , grupos que estão presentes na celulose, hemicelulose e lignina. A banda observada em 1743 cm^{-1} (D) é referente ao estiramento de grupos carboxílicos, presentes na lignina. Bandas de absorção posicionados em 1700 a 1500 cm^{-1} são atribuídos ao esqueleto aromático, envolvendo grupo C-C, originados de lignina, que são observadas no espectro em 1654 cm^{-1} (E) e 1533 cm^{-1} (F), e a banda 1460 cm^{-1} (G) corresponde às vibrações do grupo metil aromático, também presente em lignina. As bandas em 1377 cm^{-1} (H) e 1230 cm^{-1} (I) são comumente apresentadas nos espectros correspondendo ao grupo CH_2 e C-H, respectivamente e a banda 1167 (J) ao grupo C-O, presente em celulose. A banda 1230 cm^{-1} (I) também é associada a ligações de C=O dos ésteres presentes nas hemiceluloses. A banda 1066 cm^{-1} (L) é associada ao estiramento de C-O referente a diferentes grupos fenólicos, bandas que aparecem em aproximadamente 700 cm^{-1} podem ser atribuídas a C-H fora do plano referente à celulose

amorfa (BISWAS et al, 2017; LAZZARI et al, 2018; LIU et al, 2016; SOHNI et al, 2018). Na Tabela 7 estão representados os principais grupos funcionais presentes na torta de linhaça.

Tabela 7 - Bandas do espectro de infravermelho da torta de linhaça.

Banda	Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Caracterização	Referência
A	3454	Estiramento de grupos O-H	Celulose	LAZZARI et al, 2018
B	2924	Estiramento simétrico de CH ₂	Celulose, hemicelulose e lignina	LIU et al, 2016
C	2854	Estiramento assimétrico de CH ₂	Celulose, hemicelulose e lignina	LIU et al, 2016
D	1743	Grupos carboxílicos	Lignina	LIU et al, 2016
E	1654	Grupos C-C de anéis aromáticos	Lignina	LAZZARI et al, 2018
F	1533	Grupos C-C de anéis aromáticos	Lignina	LAZZARI et al, 2018
G	1460	vibrações do grupo metil aromático	Lignina	BISWAS et al, 2017
H	1377	Estiramento de grupos CH ₂	Celulose	BISWAS et al, 2017
I	1230	Estiramento de grupos C-H e C=O	Hemicelulose	BISWAS et al, 2017
J	1167	Estiramento de grupos C-O	Celulose	BISWAS et al, 2017
L	1066	Estiramento de C-O de grupos fenólicos	Celulose, hemicelulose e lignina	Sohni et al., 2018

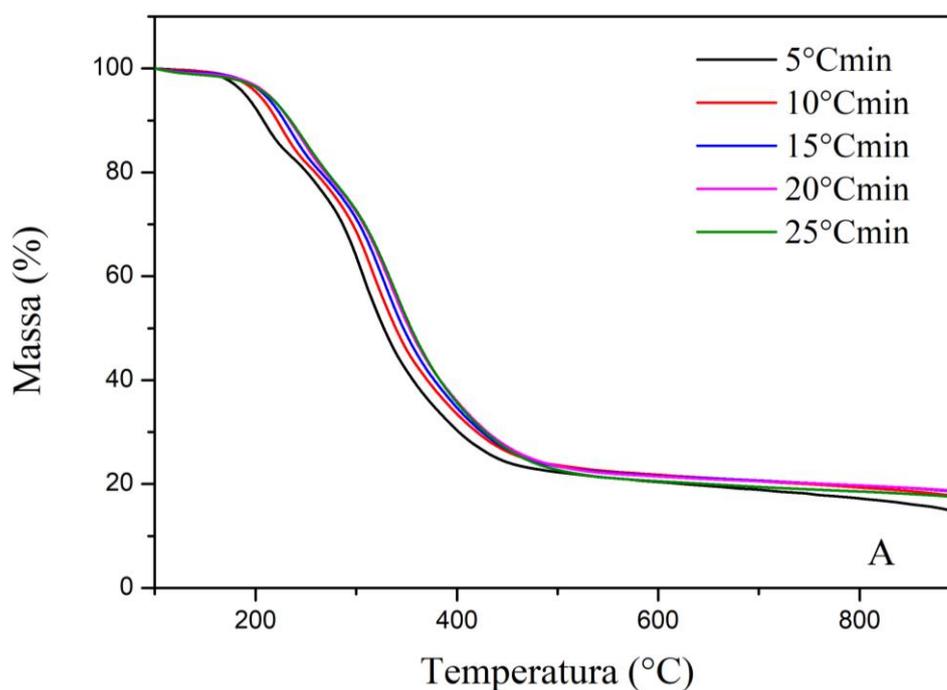
Fonte: Do autor (2020)

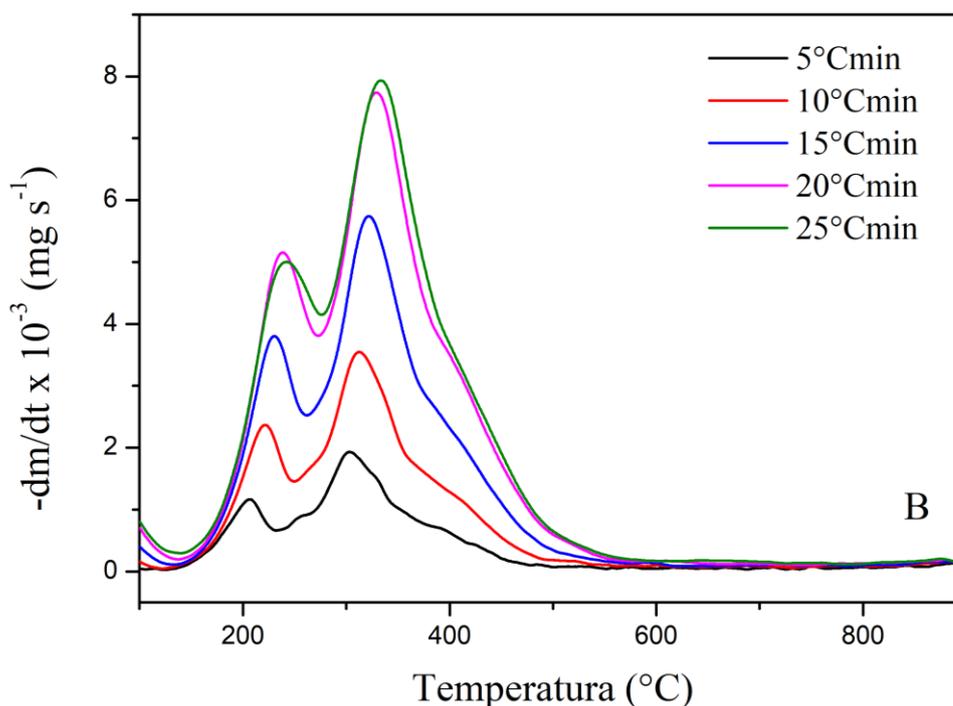
5.2. Análises Termogravimétricas

A termogravimetria é uma técnica analítica para analisar o comportamento da decomposição térmica, bem como a cinética das reações químicas complexas de conversão termoquímica de várias biomassas (YANG et al, 2014). Sendo assim, o comportamento térmico da torta de linhaça foi estudado e as curvas de perda de massa (TG) e derivada de perda de massa (DTG) em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15, 20, 25°C min⁻¹) são mostradas nas Figuras 12A e 12B.

Existem várias etapas no processo de pirólise de biomassa lignocelulósica. A primeira etapa é a de desidratação e as outras correspondem à decomposição dos componentes da biomassa (celulose, hemiceluloses e lignina). Como os mecanismos de evaporação da água são diferentes dos mecanismos de decomposição dos componentes da biomassa, é interessante que o estágio de desidratação seja removido (temperatura ambiente até 100 °C) (CAI et al., 2018).

Figura 12 – Curvas (A) TG e (B) DTG para torta de linhaça.





Fonte: Do autor (2020)

São observados na curva de DTG dois picos distintos em todas as taxas de aquecimento, o primeiro pico próximo a 225 °C e o segundo próximo a 325 °C. De acordo com Shen et al. (2010) a decomposição da hemicelulose começa em torno de 200 °C, portanto o primeiro pico encontra-se dentro da faixa de decomposição da hemicelulose, que ocorreu entre 200 e 300 °C, com perda mássica de 24,46%, enquanto o segundo pico, a 325 °C, pode ser atribuído principalmente a decomposição da celulose, que ocorreu entre 300 e 405 °C, com perda mássica de 36,06%. Quanto ao pico referente a decomposição da lignina não pode ser facilmente observado, mas ele aparece praticamente sobreposto aos dois picos, visto que a decomposição da lignina ocorre em longa faixa de temperatura, iniciando em temperaturas mais baixas (cerca de 200 °C) até temperaturas maiores que 600 °C, a perda de massa após a temperatura de 405 °C foi de 16,93%. Após 500 °C aproximadamente há ainda decomposição de lignina e formação do resíduo carbonáceo (biocarvão). (CHEN et al, 2015; DI BLASI, 2008; QUAN; GAO; QINGBIN, 2016; RUEDA-ORDÓÑEZ; TANNOUS., 2015; VAMVUKA et al, 2003; YAHG et al, 2014).

Nas curvas de DTG nota-se um ligeiro aumento nas temperaturas de pico com o aumento nas taxas de aquecimento, como mostrado na Tabela 8.

Tabela 8 – Temperatura máxima dos principais picos.

β ($^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$)	Pico 1	Pico 2
	$T_{\text{máx}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{\text{máx}}$ ($^{\circ}\text{C}$)
5	206	302
10	220	313
15	230	320
20	238	329
25	241	331

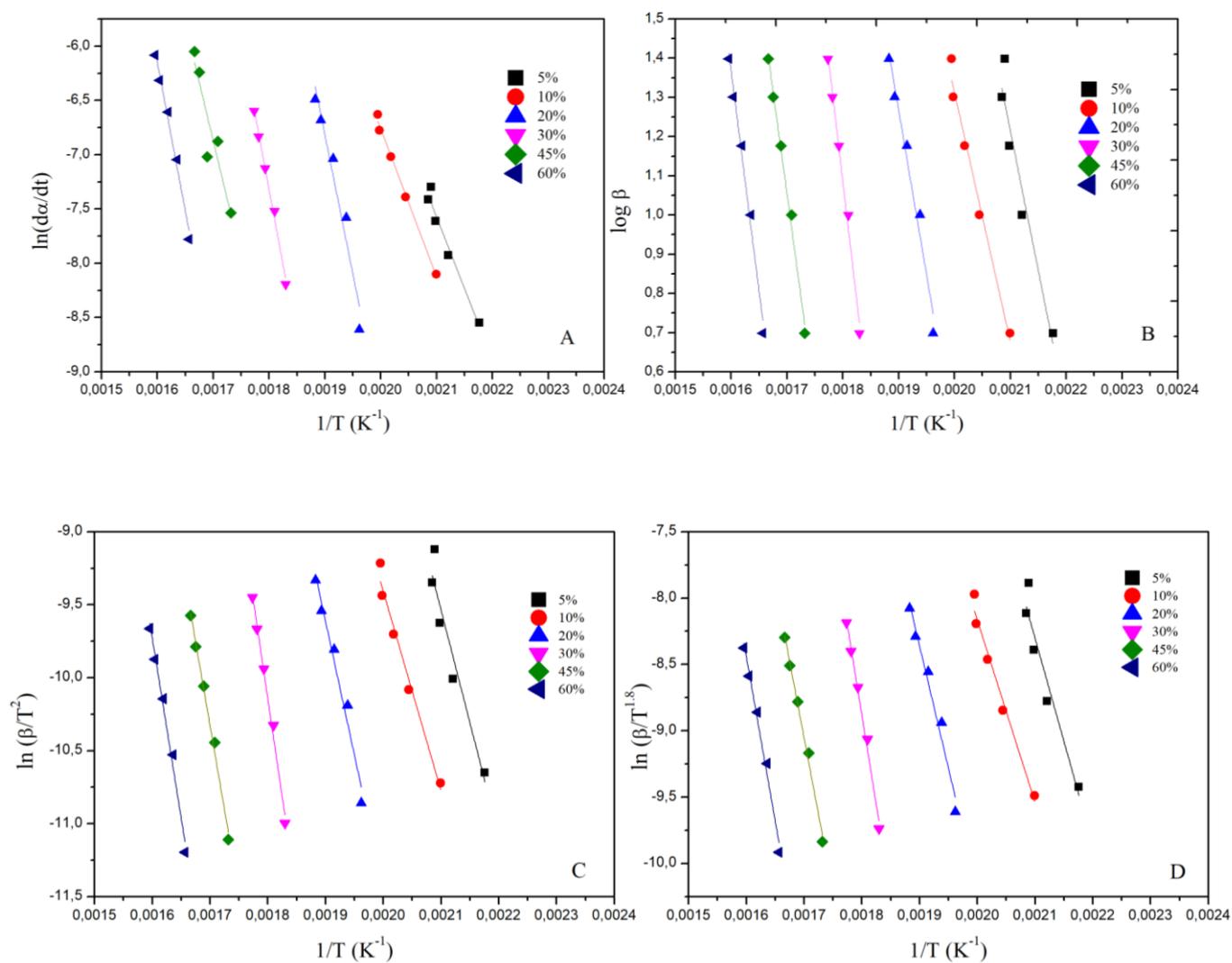
Fonte: Do autor (2020)

Esse efeito pode ser justificado pelo fato de que a biomassa é um mau condutor de calor, provocando um gradiente de temperatura, ou seja, quanto maior a taxa de aquecimento, maior a de transferência de calor, ocasionando maior diferença de temperatura entre a parte mais externa da biomassa e o núcleo, onde a biomassa é parcialmente decomposta, resultando em maior formação de biocarvão (MÜSSELIM et al, 2018). Observa-se também que o aumento da taxa de aquecimento provocou um aumento na velocidade máxima de conversão, o que está diretamente relacionada com a quantidade de energia fornecida ao sistema reacional, devido as reações de pirólise serem endotérmicas (XAVIER, 2016).

5.2.1. Modelos de reação global

Para a determinação da energia de ativação do processo de conversão termoquímica da torta de linhaça foram os modelos de Friedman, FWO, KAS e Starink, para valores de conversão de 5%, 10%, 20%, 30%, 45% e 60%, para valores acima de 60% o ajuste não foi linear. A energia de ativação foi obtida por meio do coeficiente angular das retas de regressão linear para cada conversão, que estão representadas na Figura 13. Neste estudo, o estágio de desidratação, temperatura ambiente até 100 $^{\circ}\text{C}$, não foi considerado, sendo a faixa de temperatura usada foi 100 $^{\circ}\text{C}$ até 900 $^{\circ}\text{C}$.

Figura 13 – Gráficos dos modelos cinéticos para conversão termoquímica da torta de linhaça; modelos de (A) Friedman, (B) FWO, (C) KAS e (D) Starink, para as conversões de 5, 10, 20, 30, 45, 60%.



Fonte: Do autor (2020)

A Tabela 9 apresenta os valores de energia de ativação aparente obtidas para a torta de linhaça a partir dos valores de regressão para os modelos de Friedman, FWO, KAS e Starink.

Tabela 9 – Resultados obtidos a partir dos modelos de reação global.

Friedman			
Conversão	Equação	Ea (kJ mol⁻¹)	R²
5%	Y = -13164X + 20,07	109,45	0,968
10%	Y = -13633X + 20,505	113,35	0,995
20%	Y = -25616X + 41,853	212,97	0,955
30%	Y = -27735X + 42,602	230,59	0,993
45%	Y = -21458X + 29,608	178,41	0,869
60%	Y = -27289X + 37,507	226,88	0,987
Média		195,69	
FWO			
Conversão	Equação	Ea (kJ mol⁻¹)	R²
5%	Y = -7116.5X + 16,158	129,55	0,934
10%	Y = -6352.8X + 14,017	115,65	0,983
20%	Y = -8405X + 17,236	153,01	0,977
30%	Y = -12186X + 23,018	221,83	0,992
45%	Y = -10487X + 18,881	190,91	0,995
60%	Y = -11234X + 19,341	204,51	0,989
Média		171,96	
KAS			
Conversão	Equação	Ea (kJ mol⁻¹)	R²
5%	Y = -15448X + 22,904	128,43	0,926
10%	Y = -13651X + 17,892	113,49	0,981
20%	Y = -18312X + 25,178	152,25	0,974
30%	Y = -26948X + 38,363	224,05	0,991
45%	Y = -22970X + 28,719	190,97	0,994
60%	Y = -24637X + 29,69	204,83	0,987
Média		171,61	
Starink			
Conversão	Equação	Ea (kJ mol⁻¹)	R²
5%	Y = -15542X + 24,334	129,15	0,927
10%	Y = -13748X + 19,33	114,25	0,981
20%	Y = -18416X + 26,629	153,04	0,974
30%	Y = -27059X + 39,826	224,86	0,992
45%	Y = -23088X + 30,195	191,86	0,994
60%	Y = -24760X + 31,174	205,76	0,987
Média		172,45	

Fonte: Do autor (2020)

Nota-se que a energia de ativação aparente para os modelos não foi semelhante para todas as conversões, o que pode ser justificado pela existência de mecanismos complexos de várias etapas que ocorre no estado sólido, ou seja, o mecanismo de reação

não é o mesmo em todo o processo de decomposição e que a energia de ativação depende da conversão (SLOPIECKA; BARTOCCI; FANTOZZI, 2012).

Conforme mostrado na Tabela 9, no intervalo de conversão 10%-30% os valores de energia de ativação aumentam com o aumento da taxa de conversão, indicando o início do processo de decomposição das hemiceluloses e celulose, diminuindo no intervalo de 30-45%, com tendência a aumentar após a taxa de conversão de 45%. Isso também pode ser explicado pela mudança nos mecanismos pirolíticos dos componentes da biomassa (XU; JIANG; WANG, 2017).

Cai et al. (2008) citaram que o modelo de Friedman é o mais utilizado devido sua alta precisão e simplicidade sendo então possível observar, em valores de conversão mais altos, a tendência de não paralelismo das retas, podendo atribuir a decomposição significativa dos produtos das reações primárias, o que modifica o mecanismo de reação. Mas, em altas temperaturas, compostos existentes na biomassa podem reagir, como oxalatos e carbonatos, assim para o cálculo médio de energia de ativação os valores encontrados em altas conversões foram considerados (VASSILEV et al, 2010).

Os valores médios da energia de ativação aparente para os modelos de Friedman, FWO, KAS e Starink foram $195,69 \text{ kJmol}^{-1}$, $171,96 \text{ kJmol}^{-1}$, $171,61 \text{ kJmol}^{-1}$ e $172,45 \text{ kJmol}^{-1}$, respectivamente. Na tabela 10 estão representados os valores obtidos de energia de ativação para diferentes biomassas, para comparação com a torta de linhaça.

Tabela 10 – Energia de ativação aparente da torta de linhaça em comparação com a energia de ativação aparente de diferentes biomassas.

Biomassa	Ea (kJ mol ⁻¹)				Referência
	Friedman	FWO	KAS	Starink	
Torta de Linhaça	195,69	171,96	171,61	172,45	Este trabalho
Palha de Arroz	197,6	195,9	-	-	Yao, et al 2008
Casca de Castanha	170,3	175,9	175,2	175,5	Özsin; Pütün, 2017
Caroço de Cereja	274,6	268,5	272,2	272,2	Özsin; Pütün, 2017
Caroço de Uva	184,2	187,3	186,6	186,9	Özsin; Pütün, 2017
Torta de Murumuru	-	249,21	252,09		Santos, 2013
Torta de Mamona	-	263,54	270,67		Santos, 2013
Torta de Macaúba	189,7	189,5	189,5	190,5	Teófilo, 2019

Fonte: Do autor (2020)

Em geral, os valores calculados da energia de ativação foram semelhantes aos relatados em estudos anteriores de biomassa, que indicam características de degradação da celulose, hemicelulose e lignina. Note-se que toda amostra de biomassa tem suas próprias características de decomposição devido à sua composição química. É desejável que o processo de conversão termoquímica apresente um valor baixo de energia de ativação, considerando que quanto menor a energia de ativação, menor o obstáculo para que a reação ocorra (ÖZSIN; PÜTÜN,2017).

5.3. Planejamento fatorial completo (2^k) e análise estatística

Os experimentos foram conduzidos conforme um planejamento fatorial completo com três repetições no ponto central e estão apresentados na Tabela 11. O planejamento experimental foi gerado pelo *software Statistica*.

Tabela 11 – Planejamento Fatorial Completo para os experimentos de pirólise em leito fixo.

Ensaio	Variáveis Codificadas			Variáveis Reais		
	X ₁	X ₂	X ₃	Taxa de Aquecimento (°Cmin ⁻¹)	Diâmetro de peneira (mm)	Temperatura (°C)
1	-1	-1	-1	5	0,178	400
2	1	-1	-1	15	0,178	400
3	-1	1	-1	5	0,390	400
4	1	1	-1	15	0,390	400
5	-1	-1	1	5	0,178	500
6	1	-1	1	15	0,178	500
7	-1	1	1	5	0,390	500
8	1	1	1	15	0,390	500
9	0	0	0	10	0,303	450
10	0	0	0	10	0,303	450
11	0	0	0	10	0,303	450

Fonte: Do autor (2020)

Os resultados dos rendimentos obtidos na pirólise de torta de linhaça em leito fixo, para diferentes temperaturas, taxas de aquecimento e granulometria estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Rendimentos dos produtos obtidos através da pirólise da torta de linhaça em leito fixo.

Ensaio	Taxa de Aquecimento (°Cmin ⁻¹)	Diâmetro de peneira (mm)	Temperatura (°C)	Bio-óleo (%)	Biocarvão (%)	Gases (%)
1	5	0,178	400	34,36	27,6	38,04
2	15	0,178	400	38,69	24,92	36,39
3	5	0,390	400	28,32	27,73	43,95
4	15	0,390	400	36,32	26,50	37,18
5	5	0,178	500	37,87	26,23	35,90
6	15	0,178	500	38,36	25,43	36,20
7	5	0,390	500	36,51	28,12	35,37
8	15	0,390	500	37,32	25,50	37,18
9	10	0,303	450	41,90	26,93	31,17
10	10	0,303	450	40,46	25,18	34,36
11	10	0,303	450	40,13	25,48	34,39

Fonte: Do autor (2020)

Para o cálculo do efeito dos resultados obtidos de cada variável independente sobre o rendimento dos produtos foi empregado uma análise estatística usando o *Software Statistica*. Na Tabela 13 estão apresentados os efeitos significativos e os efeitos que não foram significativos para o bio-óleo. Não foi apresentado os resultados obtidos para o biocarvão e gases pois não apresentaram nenhum efeito significativo, que pode estar relacionado com a pouca variação dos resultados para essas duas variáveis dependentes – as respostas são consideradas, estatisticamente, constantes.

É interessante ressaltar que as repetições no ponto central são utilizadas para estimar o erro experimental e para checar o ajuste do modelo de primeira ordem. Com base no desvio padrão nota-se um erro experimental baixo de 2,31% para o bio-óleo, 3,62% para o carvão e 5,56% para os gases, ou seja, os resultados obtidos foram precisos (TEÓFILO, R. F; FERREIRA, M., 2006)

Tabela 13 – Efeitos das condições operacionais sobre o rendimento dos produtos.

Fator	Bio-óleo		
	Efeito	Desvio	p
Média	37,29455	0,283789	0,000058
(1) Taxa de Aquecimento	3,40750	0,665545	0,036096
(2) Granulometria	-2,70250	0,665545	0,055636
(3) Temperatura	3,09250	0,665545	0,043328
1 por 2	0,99750	0,665545	0,272674
1 por 3	-2,75750	0,665545	0,053612
2 por 3	1,50250	0,665545	0,152550

Fonte: Do autor 2020

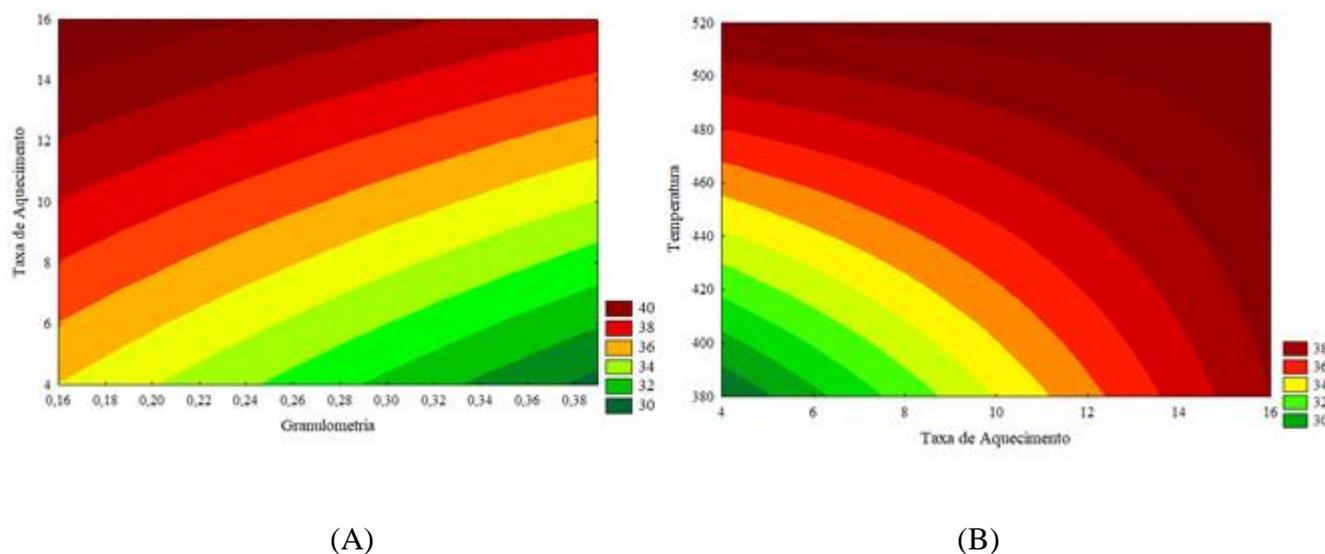
A partir da análise dos efeitos observa-se que foram significativos apenas a taxa de aquecimento e a temperatura ($p < 0,05$). A temperatura tem a função de fornecer calor para a decomposição e fragmentação da biomassa, portanto, o aumento da temperatura contribui de forma positiva para as reações que promovem devolatilização da matéria orgânica contida na biomassa, em que uma maior fonte de energia é usada para a quebra das ligações orgânicas fortes existentes, conseqüentemente proporcionando um maior rendimento de produtos líquidos (VARMA; MONDAL, 2017).

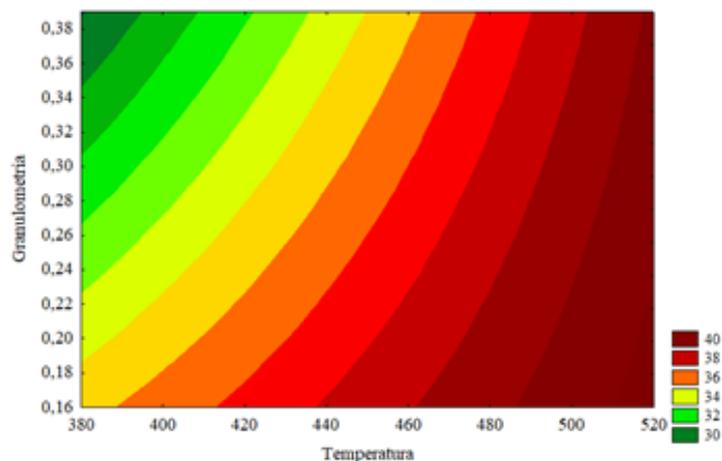
Com relação à taxa de aquecimento, nota-se que o aumento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ aumenta o rendimento de bio-óleo, como por exemplo o ensaio 3 e 4, onde

observa-se um aumento de 28,32% para 36,32%, porque uma taxa de aquecimento mais alta reduz as limitações de transferência de calor e massa durante a pirólise e também evita reações secundárias (YORGUN; ÖENSÖZ; KOÇKAR, 2001). Isso pode estar relacionado a decomposição da celulose. Entre as reações que ocorrem simultaneamente durante a pirólise da biomassa, a baixas temperaturas, predomina a desidratação da celulose e carbonização que favorecem à produção de carvão. Por sua vez, em altas temperaturas, a celulose despoliceriza, produzindo voláteis. Portanto, altas taxas de aquecimento significam que o tempo de permanência da biomassa a baixas temperaturas é curto, então as reações de polimerização da celulose e a formação de voláteis prevalecerão sobre as reações de desidratação para anidrocélulose e formação de carvão, de modo que o rendimento do biochar é reduzida, aumentando o rendimento de bio-óleo (DEMIRBAS, 2004).

Os contornos das superfícies de resposta obtidas para o rendimento de bio-óleo utilizando o modelo de interação estão representados na Figura 14.

Figura 14 – Superfícies de resposta para o rendimento de bio-óleo: temperatura constante (A), granulometria constante (B) e taxa de aquecimento constante (C).





(C)

Analisando a Figura 14A, nota-se que apesar de não ter sido observado efeito significativo no rendimento de bio-óleo ao variar a granulometria tem-se um aumento no rendimento de bio-óleo quando aumenta a taxa de aquecimento e diminui a granulometria, o que pode ser justificado pelo fato de que em partículas maiores o gradiente de temperatura é maior. Ao manter a granulometria constante, Figura 14B, observa-se que os maiores rendimentos de bio-óleo podem ser obtidos quando aumentado a temperatura e também a taxa de aquecimento, concordando com as justificativas citadas anteriormente. Por fim, com a taxa de aquecimento constante, Figura 14C, observa-se que os maiores rendimentos são obtidos em granulometrias menores e temperaturas maiores que 400°C.

Com base nos resultados de rendimento de produtos obtidos pelo planejamento fatorial completo, na análise dos efeitos e dos contornos das superfícies de resposta foram escolhidas as melhores condições para o rendimento de bio-óleo, ou seja, temperatura 450°C, granulometria de 0,106-0,250 e taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, com rendimento maior de bio-óleo de 41,90%.

5.4. Caracterização dos produtos de pirólise

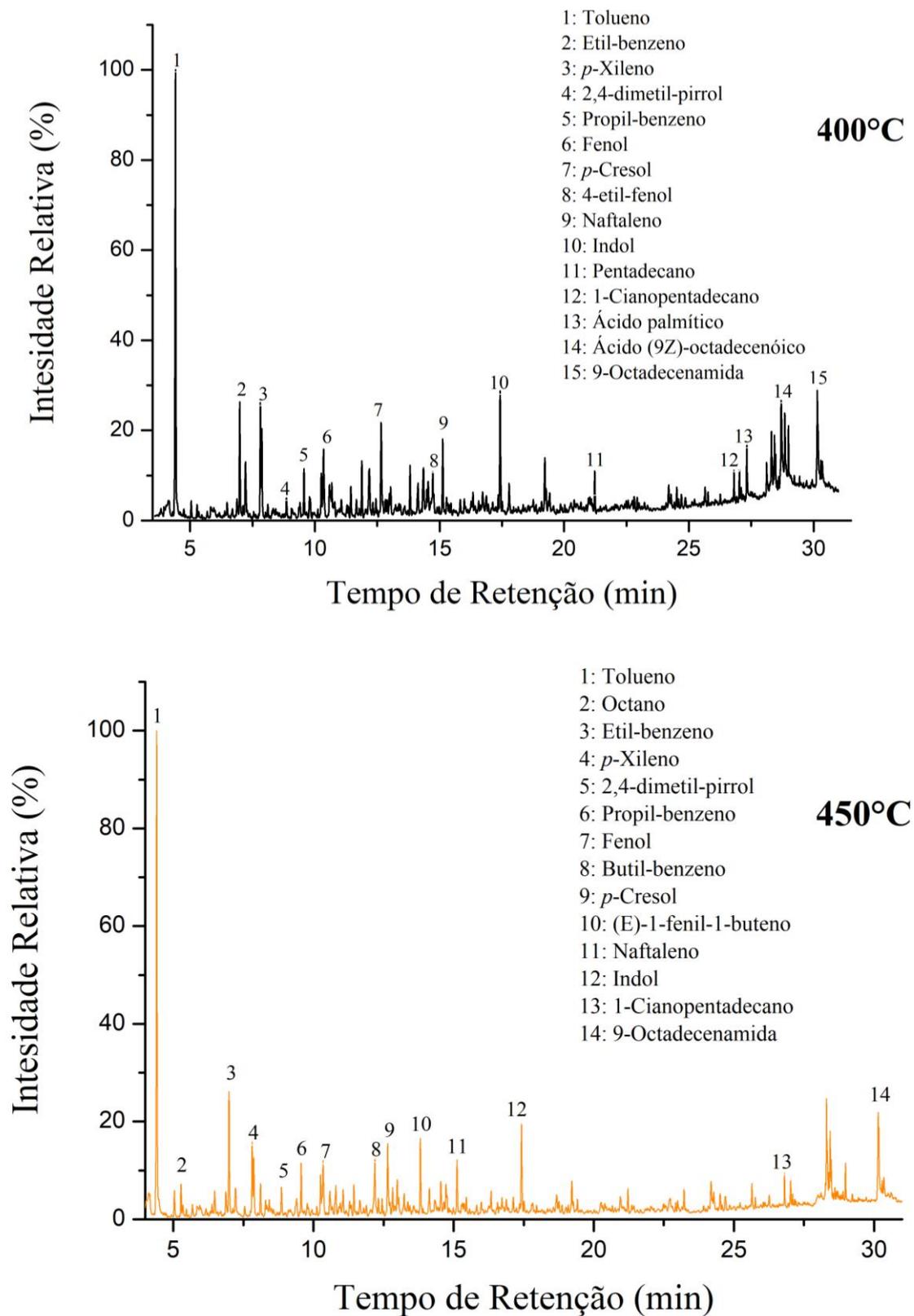
5.4.1. GC/MS do bio-óleo

A composição química do bio-óleo depende da matéria prima a partir do qual é produzido, bem como das condições pirolíticas, como temperatura, taxa de aquecimento e granulometria. O bio-óleo obtido neste trabalho apresentou duas fases, uma aquosa e

uma fase orgânica, sendo assim, a fase orgânica, extraídos utilizando clorofórmio e hexano, foi caracterizada por GC/MS.

Nas Figuras 15 e 16 estão apresentados os cromatogramas do bio-óleo dos ensaios 2, 6 e 9, onde apresentaram maior rendimento nas três temperaturas (400°C, 450°C e 500°C), em que foram usados hexano e clorofórmio, para extração dos compostos presentes no bio-óleo.

Figura 15 – Cromatogramas do bio-óleo após extração com hexano: 400°C, 450°C e 500°C.



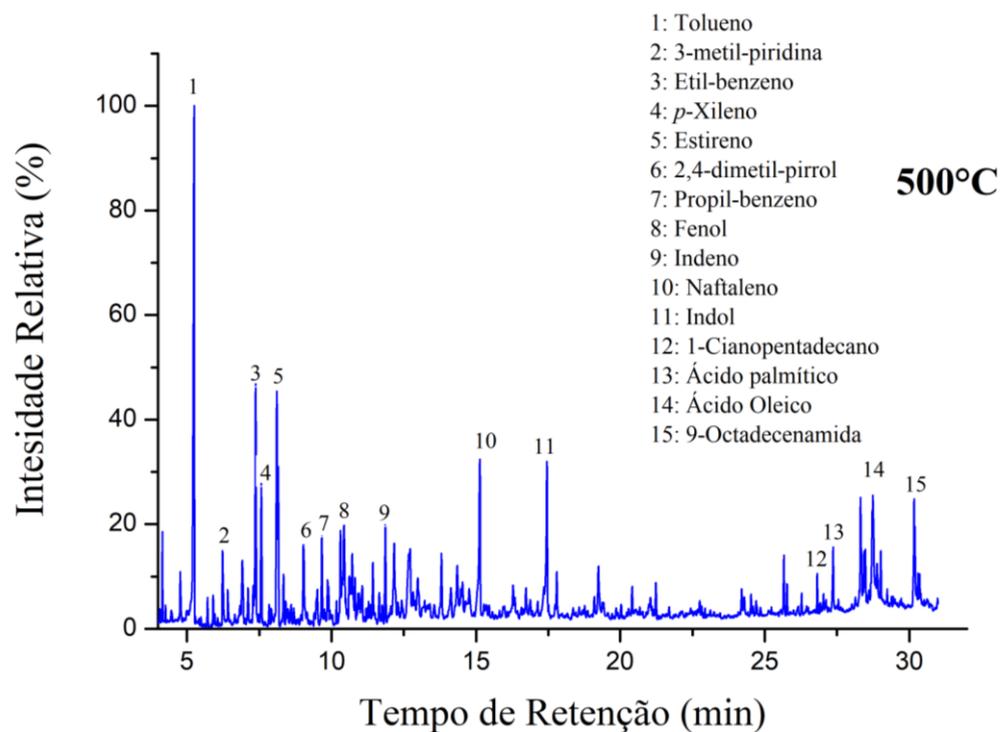
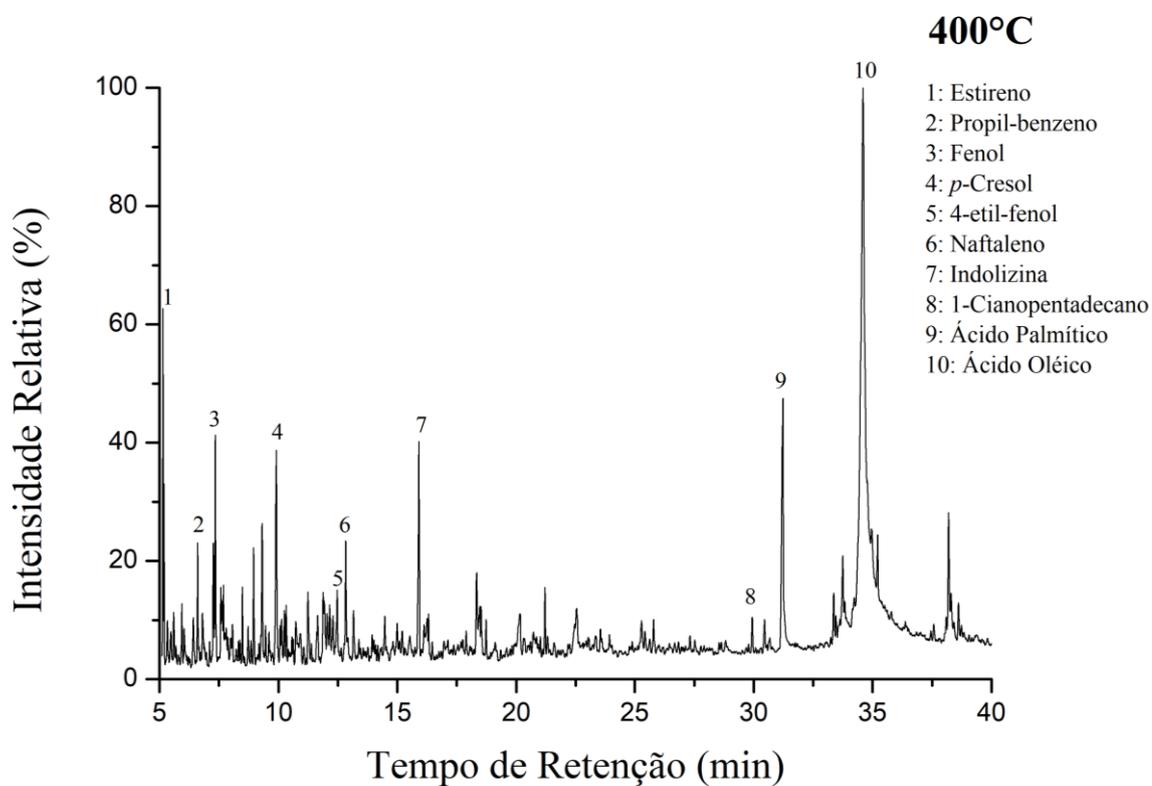
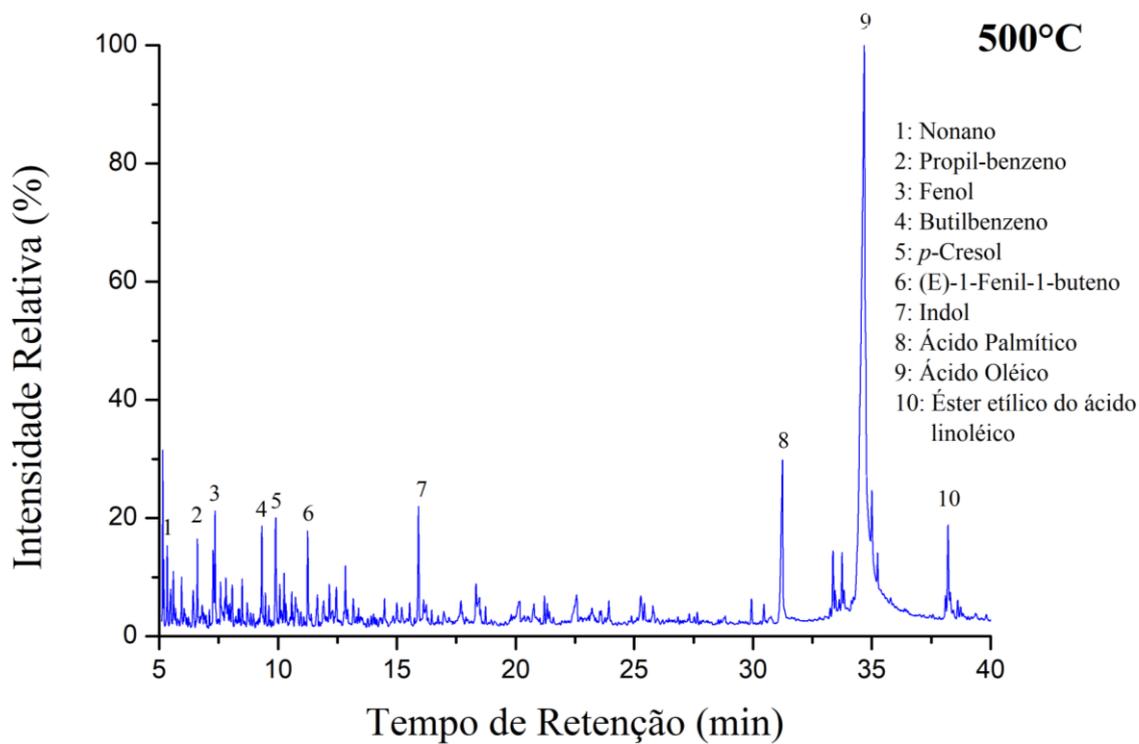
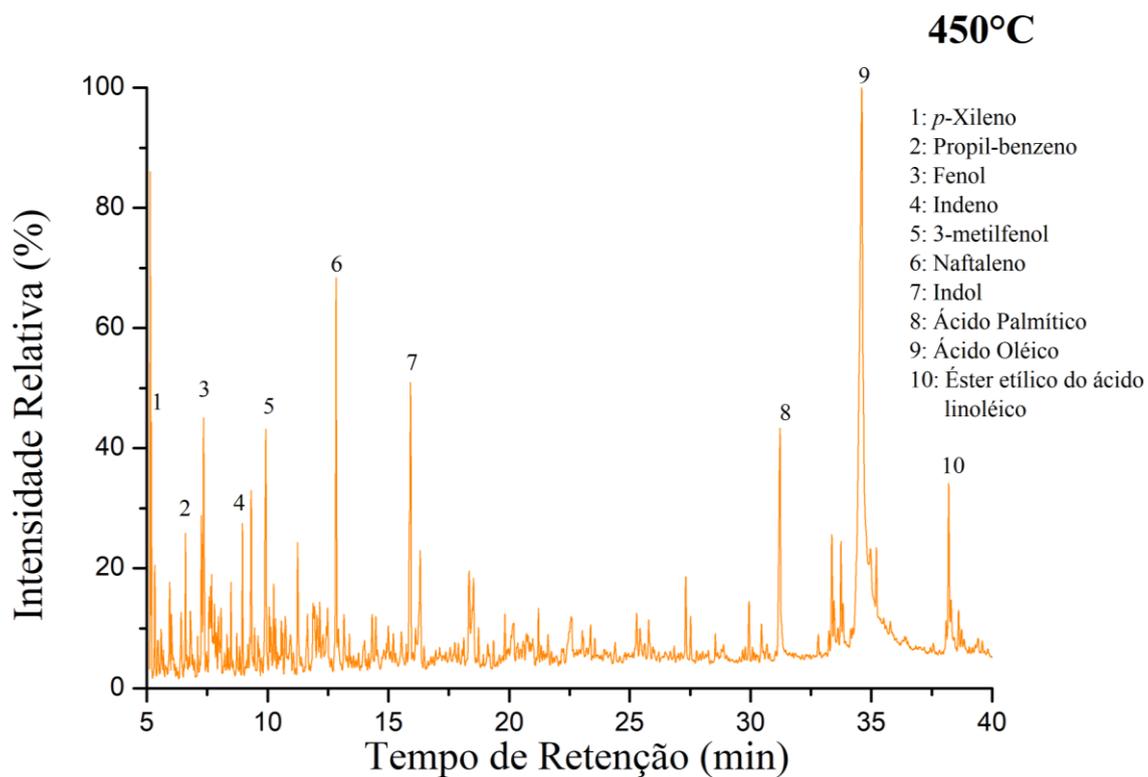


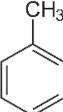
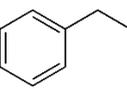
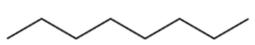
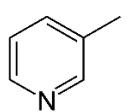
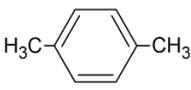
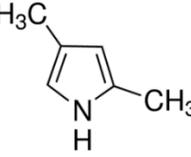
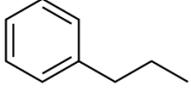
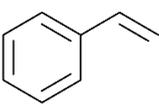
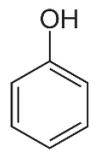
Figura 16 – Cromatogramas do bio-óleo após extração com clorofórmio: 400°C, 450°C e 500°C.



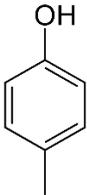
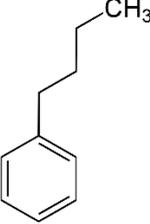
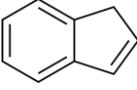
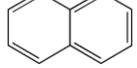
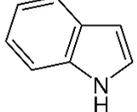
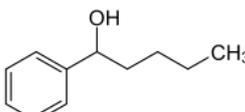
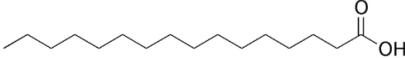


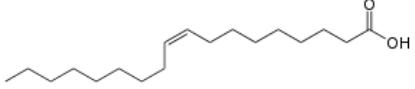
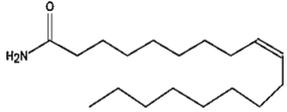
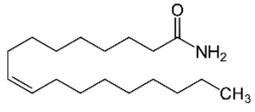
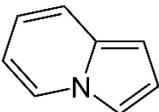
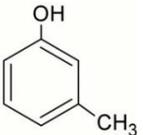
Os compostos detectados foram classificados em: ácidos, compostos fenólicos e derivados, compostos nitrogenados, ésteres, hidrocarbonetos, dentre outros. Os compostos ácidos e heterocíclicos são as substâncias mais abundantes no bio-óleo. Na Tabela 14 estão apresentados todos os compostos que foram identificados no bio-óleo obtido nas diferentes temperaturas, usando clorofórmio e hexano como solventes para a extração dos compostos. O sinal + indica a presença do composto no bio-óleo.

Tabela 14 – Compostos identificados por GC/MS. (continua)

Estrutura do Composto	Nome do composto	Classe	Clorofórmio	Hexano
	Tolueno	HC Aromático	-	+
	Etil-benzeno	HC Aromático	-	+
	Octano	Hidrocarboneto	-	+
	3-Metilpiridina	Nitrogenado	-	+
	<i>p</i> -Xileno	HC Aromático	+	+
	2,4-dimetilpirrol	Nitrogenado	-	+
	Propilbenzeno	HC Aromático	+	+
	Estireno	HC Aromático	+	+
	Fenol	Fenol	+	+

(continua)

	<i>p</i> -Cresol	Fenol	+	+
	4-Etilfenol	Fenol	+	+
	Butilbenzeno	HC Aromático	+	+
	Indeno	HC policíclico	+	+
	Naftaleno	HC Aromático	+	+
	Indol	Nitrogenado	+	+
	(E)-1-fenil-1-butenol	Fenol	+	+
	Pentadecano	Hidrocarboneto	-	+
	Nonano	Hidrocarboneto	+	-
	1-Cianopentadecano	Nitrogenado	+	+
	Ácido Palmítico	Ácido	+	+

			(conclusão)	
	Ácido Oléico	Ácido	+	+
	Ácido (9Z)- octadecenóico	Ácido	-	+
	9-octadecenamida	Amida	-	+
	Indolizine	Nitrogenado	+	-
	3-metilfenol	Fenol	+	-

Fonte: Do autor (2020)

Observa-se que o bio-óleo da torta de linhaça apresenta uma grande variedade de moléculas, de diferentes tamanhos resultantes das séries de reações de despolimerização e fragmentação dos três principais componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina). Os compostos fenólicos estão bem representados neste bio-óleo, juntamente com os hidrocarbonetos aromáticos e compostos nitrogenados, que podem ter sido originados principalmente da clivagem e rearranjo de proteínas provavelmente presente na linhaça (MING et al., 2020). Os compostos fenólicos são oriundos da degradação térmica da lignina (KANAUJIA et al., 2014).

Os compostos ácidos de cadeia longa podem ter sido formados a partir de triglicerídeos, presentes no óleo que pode ter restado no resíduo da biomassa. Assim também como as substâncias contendo nitrogênio foram derivadas não apenas da hidrólise de proteínas e amido, mas também de ácidos graxos da gordura que reagiram com aminoácidos presente na torta de linhaça (SALMAN, 2017; TANI et al., 2011).

5.4.2. Análise imediata do biocarvão

A composição química imediata do biocarvão de pirólise de torta de linhaça, para o ensaio que apresentou maior rendimento (ensaio 7), está apresentada na Tabela 15.

Tabela 15 – Composição química do biocarvão da torta de linhaça e de diferentes biomassas.

Biomassa	Umidade (%)	Voláteis (%)	Carbono Fixo (%)	Cinzas (%)	Referência
Torta de Linhaça	5,73±0,05	12,27±0,02	65,00±0,4	17,00±0,4	Este trabalho
Cachos de palma	1,0	27,5	27,5	17,7	
Endocarpo de plama	2,3	30,3	30,3	4,6	LEE et al., 2017
Lodo de palma	5,9	24,1	24,1	48,7	

Fonte: Do autor (2020)

Valores esperados e similares para o biocarvão obtidos da pirólise de outras biomassas são encontrados para a análise imediata do biocarvão. Se comparado com a análise imediata da torta de linhaça (Tabela 5), percebe-se um grande decaimento no teor de voláteis (80,41 para 12,27%), já que no processo de pirólise o material volátil corresponde aos produtos líquidos e gasosos formados. Conseqüentemente há o aumento dos teores de carbono fixo e cinzas.

6. CONCLUSÃO

Neste estudo a torta de linhaça, resíduo obtido após extração do óleo de linhaça foi pirolisado em um reator de leito fixo, com intuito de obter compostos de maior valor agregado. Esta biomassa foi considerada uma fonte com bom potencial de aproveitamento, podendo assim reduzir o impacto ambiental causado pela disposição inadequada desses resíduos, além de apresentar boas propriedades térmicas.

A densidade aparente da torta de linhaça não apresentou variação quando foi variada a sua granulometria.

O poder calorífico da torta de linhaça relativamente alto, de 20,41MJ/kg quando comparado com outras biomassas.

A análise imediata apresentou altos teores de voláteis (80,41%) e baixo teor de cinzas (5,86%), sendo características desejáveis para o processo de pirólise. A quantidade alta de extrativos encontrada (30,79%) pode ser devido a quantidade de proteínas e óleo existentes da torta de linhaça.

Pela análise de FTIR, foi possível identificar os grupos funcionais presentes na biomassa, caracterizando os componentes celulose, hemicelulose e lignina.

A cinética de decomposição da torta de linhaça foi estudada utilizando quatro modelos isoconversionais, Friedman, FWO, KAS e Starink, que apresentaram valores da energia de ativação entre 171,96 kJmol⁻¹ e 195,69 kJmol⁻¹.

Para o cálculo do efeito dos resultados obtidos de cada variável independente sobre o rendimento dos produtos foi empregado uma análise estatística usando o Software *Statistica* e foi possível observar que a temperatura e a taxa de aquecimento tiveram efeitos significativos sobre o rendimento de bio-óleo.

Na análise de GC/MS dos bio-óleos que apresentaram maior rendimento, foi possível observar diferentes compostos presentes, podendo ser classificados em ácidos, compostos fenólicos e derivados, compostos nitrogenados, ésteres, hidrocarbonetos, dentro outros. Os compostos ácidos e heterocíclicos são as substâncias mais abundantes no bio-óleo.

Para a caracterização do biocarvão foi realizada a análise imediata, onde foi possível identificar um alto teor de carbono fixo, o que já era esperado.

Em suma, o processo de conversão termoquímico de resíduos de biomassa é responsável pela geração de frações líquidas e sólidas de grande interesse industrial. Esses

produtos podem ser considerados importantes fontes renováveis de energia e produtos químicos.

REFERÊNCIAS

- ABRAHAM, Rani et al. Physicochemical characterization and possible applications of the waste biomass ash from oleoresin industries of India. **Fuel**, v. 109, p. 366-372, 2013.
- ACIKGOZ, C.; KOCKAR, O. M. Characterization of slow pyrolysis oil obtained from linseed (*Linum usitatissimum* L.). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, n. 1-2, p. 151-154, 2009.
- AHMAD, Mahtab et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19-33, 2014.
- AIL, S. S.; DASAPPA, S. Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis – Technology review and current scenario. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 267-286, May 2016.
- ALVAREZ, Jon et al. Fast co-pyrolysis of sewage sludge and lignocellulosic biomass in a conical spouted bed reactor. **Fuel**, v. 159, p. 810-818, 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS – ASTM. **ASTM D1762-84**: Standard Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. Philadelphia: ASTM International, 2007. 2p.
- ANGIN, Dilek. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. **Bioresource technology**, v. 128, p. 593-597, 2013.
- ANUKAM, Anthony et al. Pre-processing of sugarcane bagasse for gasification in a downdraft biomass gasifier system: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 66, p. 775-801, 2016.
- AQSHA, Aqsha et al. Catalytic pyrolysis of straw biomasses (wheat, flax, oat and barley) and the comparison of their product yields. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 125, p. 201-208, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Carvão vegetal - Determinação do poder calorífico - método de ensaios. 1984.

BACH, Quang-Vu; CHEN, Wei-Hsin. Pyrolysis characteristics and kinetics of microalgae via thermogravimetric analysis (TGA): a state-of-the-art review. **Bioresource technology**, v. 246, p. 88-100, 2017.

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, n. 5, v. 76, p. 965-977, Sept. 2008.

BIANCHI, O. et al. Assessment of Avrami, Ozawa and Avrami–Ozawa equations for determination of EVA crosslinking kinetics from DSC measurements. **Polymer Testing**, v. 27, n. 6, p. 722-729, 2008.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemical by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 91, n. 2-3, p. 87-102, Mar. 2003.

BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 4, n. 1, p. 1-73, 2000.

BRIDGWATER, Anthony V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and bioenergy**, v. 38, p. 68-94, 2012.

BROWN, M. E.; DOLLIMORE, D.; GALWAY, A. K. **Reactions in the Solid State, Comprehensive Chemical Kinetics**, 1^a ed., vol. 22, Amsterdam: Elsevier, 1980.

BROWN, R. C. Introduction to Thermochemical Processing of Biomass into Fuels, Chemicals, and Power. In: **Thermochemical Processing of Biomass**. John Wiley & Sons, Ltd, 2011.

CAI, Junmeng et al. Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2705-2715, 2018.

CAI, Junmeng et al. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 309-322, 2017.

CARDOSO, C. R. **Efeito da temperatura e da adição de sais inorgânicos na pirólise analítica de resíduo de tabaco**, 2012, 216 p. Tese (doutorado), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Analytical pyrolysis of tobacco residue: Effect of temperature and inorganic additives. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 99, p. 49-57, Jan. 2013.

CARTER, J. F. Potential of flaxseed and flaxseed oil in baked goods and other products in human nutrition. **Cereal foods world (USA)**, 1993.

CARVALHO, Wender Santana et al. Fast pyrolysis of sweet sorghum bagasse in a fluidized bed reactor: Product characterization and comparison with vapors generated in analytical pyrolysis. **Energy**, v. 131, p. 186-197, 2017.

CASONI, Andrés I. et al. Pyrolysis of sunflower seed hulls for obtaining bio-oils. **Bioresource technology**, v. 177, p. 406-409, 2015.

CHEN, Zhihua et al. Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis. **Bioresource technology**, v. 192, p. 441-450, 2015.

COŞKUNER, Yalçın; KARABABA, Erşan. Some physical properties of flaxseed (*Linum usitatissimum* L.). **Journal of food Engineering**, v. 78, n. 3, p. 1067-1073, 2007.

CUI, W.; KENASCHUK, E.; MAZZA, G. Influence of genotype on chemical composition and rheological properties of flaxseed gums. **Food hydrocolloids**, v. 10, n. 2, p. 221-227, 1996.

CZERNIK, Stefan; BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy & fuels**, v. 18, n. 2, p. 590-598, 2004.

D'ALMEIDA, M.L.O. Composição química dos materiais lignocelulósicos. In: D'ALMEIDA, M.L.O. **Celulose e papel**: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2.ed., São Paulo: IPT, 1988. v.1. p.45-106.

DEMIRBAS, A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 72(2), 243–248. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.07.003>

DEMIRBAS, M. F.; BALAT, M.; BALAT, H. Biowastes-to-biofuels. **Energy Conversion and Management**, n. 4, v. 52, p. 1815-1828, Apr. 2011.

DHYANI, Vaibhav; BHASKAR, Thallada. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 129, p. 695-716, 2018.

DI BLASI, Colomba. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Progress in energy and combustion science**, v. 34, n. 1, p. 47-90, 2008.

DI STASI, Christian et al. Physically activated wheat straw-derived biochar for biomass pyrolysis vapors upgrading with high resistance against coke deactivation. **Fuel**, v. 255, p. 115807, 2019.

DU, Qi-Shi et al. Graphene like porous carbon with wood-ear architecture prepared from specially pretreated lignin precursor. **Diamond and Related Materials**, 2018.

DUMAN, Gozde et al. The slow and fast pyrolysis of cherry seed. **Bioresource technology**, v. 102, n. 2, p. 1869-1878, 2011.

ENCINAR, J. M.; GONZALEZ, J. F.; GONZALEZ, J. Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. Product yields and compositions. **Fuel Processing Technology**, v. 68, n. 3, p. 209-222, 2000.

FONSECA, Frederico Gomes et al. Moisture content as a design and operational parameter for fast pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2019.

GÂNDARA, Ana Paula Andrade. **Remoção de eteramina utilizando biocarvões de torta de murumuru e tucumã**. 2019. 94 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Lavras, [S. l.], 2019.

GOGOI, Mumeet et al. Assessments of pyrolysis kinetics and mechanisms of biomass residues using thermogravimetry. **Bioresource Technology Reports**, v. 4, p. 40-49, 2018.

GOLDSHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V. Ludwig, C. H. **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: J. Wiley, 1971.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignin em material lenhoso: método Klason modificado. **O Papel**, São Paulo, n. 8, v. 47, p. 36-38, Ago. 1986.

GOPI, S. et al. General scenarios of cellulose and its use in the biomedical field. **Materials Today Chemistry**, v. 13, p. 59-78, 2019.

GUEDES, Raquel Escrivani; LUNA, Aderval S.; TORRES, Alexandre Rodrigues. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: a review. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 129, p. 134-149, 2018.

HU, Xun; GHOLIZADEH, Mortaza. Biomass pyrolysis: a review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage. **Journal of Energy Chemistry**, 2019.

HU, Xun; GHOLIZADEH, Mortaza. Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage. **Journal of Energy Chemistry**, 2019.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**, Washington, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, Sept. 2006.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE); Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9201->

[levantamento-sistematico-da-producao-agricola.html?=&t=o-que-e>](#). Acessado em 10 de junho de 2020.

KANAUIA, Pankaj K. et al. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 55-74, 2014.

KASPARBAUER, R. D. The effects of biomass pretreatments on the products of fast

LEE, Hyung Won et al. Recent application of biochar on the catalytic biorefinery and environmental processes. **Chinese Chemical Letters**, 2019.

LI, Hanning et al. Evaluation of a biomass drying process using waste heat from process industries: A case study. **Applied Thermal Engineering**, v. 35, p. 71-80, 2012.

LI, J.; CHEN, Y.; YANG, H.; ZHU, D.; CHEN, X.; WANG, X.; CHEN, H. Correlation of Feedstock and Bio-oil Compound Distribution. **Energy Fuels**, n. 7, v. 31, p. 7093-407100, May 2017a.

LI, Y.; ZHOU, L. W.; WANG, R. Z. Urban biomass and methods of estimating municipal biomass resources. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, p. 1017-1030, 2017.

LO, Shang-Lien et al. Microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Energy Procedia**, v. 105, p. 41-46, 2017.

MÄKELÄ, Mikko. Experimental design and response surface methodology in energy applications: a tutorial review. **Energy Conversion and Management**, v. 151, p. 630-640, 2017.

MANTILLA, S. V.; GAUTHIER-MARADEI, P.; GIL, P. A.; CÁRDENAS, S. T. Comparative study of bio-oil production from sugarcane bagasse and palm empty fruit bunch: Yield optimization and bio-oil characterization. **Journal of analytical and Applied Pyrolysis**, v. 108, p. 284-294, Jul. 2014.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion Technologies. **Bioresource Technology**, v. 83, n.1, p. 47-54. May 2002

MING, Xue et al. Thermal degradation of food waste by TG-FTIR and Py-GC/MS: Pyrolysis behaviors, products, kinetic and thermodynamic analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 244, p. 118713, 2020.

MÜSELLIM, Ece et al. Thermokinetic and TG/DSC-FTIR study of pea waste biomass pyrolysis. **Applied Thermal Engineering**, v. 137, p. 54-61, 2018.

OLIVEIRA, T. J. P.; CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Bubbling fluidization of biomass and sand binary mixtures: Minimum fluidization velocity and particle segregation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 72, p. 113-121, 2013.

ONAY, Ö.; BEIS, S. H.; KOÇKAR, Ö. M. Fast pyrolysis of rape seed in a well-swept fixed-bed reactor. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 58, p. 995-1007, 2001.

ÖZSIN, Gamzenur; PÜTÜN, Ayşe Eren. Kinetics and evolved gas analysis for pyrolysis of food processing wastes using TGA/MS/FT-IR. **Waste management**, v. 64, p. 315-326, 2017.

PASANGULAPATI, V.; RAMACHANDRIYA, K. D.; KUMAR, A.; WILKINS, M. R.; JONES, C. L.; HUHNKE, R. L. Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 663-669, June 2012.

pyrolysis. Tese (Doutorado) | Universidade Estadual de Iowa, 2009.

QIAN, Kezhen et al. Recent advances in utilization of biochar. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1055-1064, 2015.

QUAN, Cui; GAO, Ningbo; SONG, Qingbin. Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 121, p. 84-92, 2016.

QUISPE, Isabel; NAVIA, Rodrigo; KAHHAT, Ramzy. Energy potential from rice husk through direct combustion and fast pyrolysis: A review. **Waste management**, v. 59, p. 200-210, 2017.

ROCHA, J. D.; PÉREZ, J. M. M.; CORTEZ, L. A. B. Aspectos teóricos e práticos do processo de pirólise de biomassa. Campinas: Unicamp, 2004.

ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M. S. M.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; SANTAELLA, S. T.; LEITÃO, R. C. Valorização de resíduos da agroindústria. **II Simpósio internacional sobre gerenciamento de resíduos agropecuários e agroindustriais–II SIGERA**, 15. Foz do Iguaçu, PR – Brasil. 2011

RUEDA-ORDÓÑEZ, Yesid Javier; TANNOUS, Katia. Isoconversional kinetic study of the thermal decomposition of sugarcane straw for thermal conversion processes. **Bioresource technology**, v. 196, p. 136-144, 2015.

SALMAN, Chaudhary Awais et al. Enhancing biomethane production by integrating pyrolysis and anaerobic digestion processes. **Applied energy**, v. 204, p. 1074-1083, 2017.

SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, Pedro E. et al. Limitations of model-fitting methods for kinetic analysis: Polystyrene thermal degradation. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 74, p. 75-81, 2013.

SANTOS, N. A. V. **Pirólise rápida de coprodutos do processo produtivo do biodiesel: efeito das condições de pirólise e caracterização dos produtos**, 2013, 160p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

SENSÖZ, Sevgi; DEMIRAL, İlknur; GERÇEL, Hasan Ferdi. Olive bagasse (*Olea europea* L.) pyrolysis. **Bioresource technology**, v. 97, n. 3, p. 429-436, 2006.

SHIM, Youn Young et al. Flaxseed (*Linum usitatissimum* L.) oil processing and selected products. **Trends in Food Science & Technology**, v. 43, n. 2, p. 162-177, 2015.

SINGH, Satyansh; CHAKRABORTY, Jyoti Prasad; MONDAL, Monoj Kumar. Optimization of process parameters for torrefaction of *Acacia nilotica* using response

surface methodology and characteristics of torrefied biomass as upgraded fuel. **Energy**, v. 186, p. 115865, 2019.

SLOPIECKA, Katarzyna; BARTOCCI, Pietro; FANTOZZI, Francesco. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Applied Energy**, v. 97, p. 491-497, 2012.

SOHNI, Saima et al. Physicochemical characterization of Malaysian crop and agro-industrial biomass residues as renewable energy resources. **Industrial crops and products**, v. 111, p. 642-650, 2018.

STREZOV, V.; EVANS, T. J.; HAYMAN, C. Thermal conversion of elephant grass (*Pennisetum Purpureum Schum*) to bio-gas, bio-oil and charcoal. **Bioresource Technology**, n. 17, v. 99, p. 8394-8399, Nov. 2008.

TANI, H. et al. Selective catalytic decarboxy-cracking of triglyceride to middle-distillate hydrocarbon. **Catalysis Today**, v. 164, n. 1, p. 410-414, 2011.

TECHINICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI 204 om-88**: solvent extractives of wood and pulp.: Atlanta, 2001.

TEÓFILO, Carla Rhaira. **Pirólise intermediária de torta de macaúba: influência dos parâmetros experimentais e caracterização dos produtos**. 2019. 133p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, [S. l.], 2019

TEÓFILO, Reinaldo F.; FERREIRA, Márcia. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química nova**, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.

UNFCCC. **Clarifications of definition of biomass and consideration of changes in carbon pools due to a CDM project activity**, EB-20, Annex 8, 2005. Disponível em: <<https://cdm.unfccc.int/Reference/Guidclarif/mclbiocarbon.pdf>> Acesso em: 23 jul. 2019.

VAMVUKA, D. et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. **Fuel**, v. 82, n. 15-17, p. 1949-1960, 2003.

VAMVUKA, D.; KAKARAS, E.; KASTANAKI, E.; GRAMMELIS, P. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. **The 4th UK Meeting on Coal Research and its Applications**, v. 82, p. 1949–1960, 2003.

VAN DE VELDEN, Manon et al. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renewable energy**, v. 35, n. 1, p. 232-242, 2010.

VARMA, Anil Kumar; MONDAL, Prasenjit. Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: effects of process parameters on product yields and characterization of products. **Industrial crops and products**, v. 95, p. 704-717, 2017.

VASSILEV, Stanislav V. et al. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913-933, 2010.

VENDERBOSCH, Robbie; PRINS, Wolter. Fast pyrolysis. In: **Thermochemical processing of biomass: conversion into fuels, chemicals and power**. Wiley, 2011. p. 124-156.

WANASUNDARA, PKJPD; SHAHIDI, F. Flaxseed proteins: Potential food applications and process-induced changes. **Flaxseed in human nutrition, 2nd edn. AOCS Press, Champaign**, p. 387-403, 2003.

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, n. 1, v. 91, p. 1-33, May 2011.

WHITE, John E.; CATALLO, W. James; LEGENDRE, Benjamin L. Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 1-33, 2011.

XAVIER, Thiago Padovani. **Contribuições para a pirólise da casca de macadâmia em leite de jorro cônico**. 2016. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, [s. L.], 2016.

XU, Li; JIANG, Yong; WANG, Lei. Thermal decomposition of rape straw: pyrolysis modeling and kinetic study via particle swarm optimization. **Energy Conversion and Management**, v. 146, p. 124-133, 2017.

YANG, S. I.; WU, M. S.; WU, C. Y. Application of biomass fast pyrolysis part I: Pyrolysis characteristics and products. **Energy**, v. 66, p. 162-171, 2014.

YAO, Fei et al. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 1, p. 90-98, 2008.

ZHENG, Yun-ling et al. Screw pressing of whole and dehulled flaxseed for organic oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 10, p. 1039-1045, 2003.

ZHOU, Deliang et al. Crystallization kinetics of amorphous nifedipine studied by model-fitting and model-free approaches. **Journal of pharmaceutical sciences**, v. 92, n. 9, p. 1779-1792, 2003.