



**CARLA RHAIRA TEÓFILO**

**PIRÓLISE DE TORTA DE MACAÚBA: INFLUÊNCIA DOS  
PARÂMETROS EXPERIMENTAIS E CARACTERIZAÇÃO DOS  
PRODUTOS**

**LAVRAS-MG  
2019**

**CARLA RHAIRA TEÓFILO**

**PIRÓLISE DE TORTA DE MACAÚBA: INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS  
EXPERIMENTAIS E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS**

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

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

Prof. Dr. Tiago José Pires de Oliveira  
Coorientador

**LAVRAS-MG  
2019**

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

Teófilo, Carla Rhaira.

Pirólise de torta de macaúba : influência dos parâmetros  
experimentais e caracterização dos produtos / Carla Rhaira Teófilo. -  
2019.

133 p. : il.

Orientador(a): Zuy Maria Magriotis.

Coorientador(a): Tiago José Pires de Oliveira.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de  
Lavras, 2019.

Bibliografia.

1. Biomassa lignocelulósica. 2. Macaúba. 3. Pirólise. I. Magriotis,  
Zuy Maria. II. Pires de Oliveira, Tiago José. III. Título.

**CARLA RHAIRA TEÓFILO**

**PIRÓLISE DE TORTA DE MACAÚBA: INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS  
EXPERIMENTAIS E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS  
PYROLYSIS OF MACAUBA CAKE: INFLUENCE OF EXPERIMENTAL  
PARAMETERS AND CHARACTERIZATION OF PRODUCTS**

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

APROVADA em 20 de fevereiro de 2019.

Dra. Zuy Maria Magriotis UFLA

Dr. Paulo Fernando Trugilho UFLA

Dr. Carlos Henrique Ataíde UFU

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

Prof. Dr. Tiago José Pires de Oliveira  
Coorientador

**LAVRAS-MG  
2019**

*À minha mãe Luiza, exemplo de força e dedicação.  
Dedico*

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, pois sem Ele não teria conseguido chegar até aqui.

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, Do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG).

À professora Zuy Maria Magriotis e ao professor Tiago José Pires de Oliveira pela orientação, ensinamentos, paciência e dedicação.

Ao Núcleo de Estudos em Plantas Oleaginosas (G-óleo) pela concessão da torta de macaúba.

Ao Laboratório Multiusuário de Biomateriais, Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras pelas análises realizadas. À Faculdade de Engenharia Química (Universidade Federal de Uberlândia) pela realização das pirólises analíticas.

Ao Laboratório de Catálise e Biocombustíveis (LCAB) da Universidade Federal de Lavras, onde a pesquisa foi conduzida. Aos colegas de laboratório Ana Cláudia, Ana Paula, Bruna, Clara, Débora, Éder, Geovana, Isabela, João Paulo, Nadiene, Ricardo, Thayná e Wesley, pelo auxílio, amizade, carinho e por tornar o trabalho mais alegre.

Aos meus pais Luiza e José Carlos, meu padrasto, Vicente, e meus irmãos Jussan e Layra pelo carinho e apoio incondicional.

Aos amigos de longa data que sempre estiveram presentes.

Ao meu namorado Gabriel pelo carinho, compreensão e apoio.

Agradeço também a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para realização deste trabalho.

**MUITO OBRIGADA!**

## RESUMO

No processo de extração do óleo de macaúba, são geradas grandes quantidades de resíduos. Para que a produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba seja um processo econômico e sustentável, é fundamental agregar valor a estes resíduos. A pirólise é uma alternativa que pode ser utilizada para converter biomassa lignocelulósica em biocombustíveis e compostos de elevado valor agregado. Neste sentido, o objetivo neste trabalho foi estudar o processo de pirólise da torta de macaúba por meio da caracterização da biomassa, estudo dos parâmetros cinéticos da decomposição térmica da torta de macaúba, análise dos vapores produzidos na pirólise analítica da biomassa, análise dos efeitos dos parâmetros granulometria da biomassa, temperatura de reação e vazão de N<sub>2</sub> no rendimento dos produtos e caracterização do bio-óleo e do biocarvão. Modelos de reação global (Friedman, FWO, KAS e Starink) e o modelo de reações paralelas e independentes foram utilizados para estimar os parâmetros cinéticos. Os vapores produzidos na pirólise analítica foram analisados nas temperaturas de 400°C, 500°C e 600°C. Os efeitos dos parâmetros granulometria da biomassa, temperatura de reação e vazão de N<sub>2</sub> no rendimento de bio-óleo, biocarvão e gases (obtido por diferença) foram avaliados empregando planejamento fatorial completo. Os níveis mínimo, médio e máximo de temperatura de reação, granulometria da biomassa e vazão de N<sub>2</sub> foram de 400°C, 500°C e 600°C, 0,106 – 0,250 mm, 0,250 – 0,355 mm e 0,355 – 0,425 mm e 500 mL min<sup>-1</sup>, 800 mL min<sup>-1</sup> e 1100 mL min<sup>-1</sup>, respectivamente. O bio-óleo foi caracterizado por Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas (GC/MS) e o biocarvão por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise imediata. A energia de ativação obtida para os modelos de reação global apresentou valores entre 161,4 kJ mol<sup>-1</sup> e 223,1 kJ mol<sup>-1</sup>. O modelo de reações paralelas e independentes indicou que a decomposição da torta de macaúba consiste de três reações distintas correspondentes à decomposição de celulose, hemiceluloses e lignina. Os valores da energia de ativação e do fator pré-exponencial para a decomposição da celulose foram de 120,600 kJ mol<sup>-1</sup> e 7,960x10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup>, respectivamente. Para as hemiceluloses, o valor da energia de ativação foi de 72,863 kJ mol<sup>-1</sup> e o fator pré-exponencial variou de 8,955x10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> a 16,915x10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. A energia de ativação para a lignina variou de 28,140 kJ mol<sup>-1</sup> a 44,220 kJ mol<sup>-1</sup> e o fator pré-exponencial variou de 0,458 mol<sup>-1</sup> L s<sup>-1</sup> a 0,896 mol<sup>-1</sup> L s<sup>-1</sup>. Os compostos que apresentaram maior pico de área nos cromatogramas da pirólise analítica foram o ácido acético, 2-propanona-1-hidróxi e ácidos graxos. A melhor condição para a pirólise da torta de macaúba foi determinada de modo a obter o maior rendimento de bio-óleo. Esta condição foi obtida no ensaio de temperatura de 400°C, granulometria de 0,106 – 0,250 mm e vazão de N<sub>2</sub> de 500 mL min<sup>-1</sup>. Os compostos identificados no bio-óleo foram, principalmente, cetonas, furanos e fenóis. A torta de macaúba mostrou-se adequada para o processo de pirólise e os produtos obtidos apresentam importantes aplicações industriais.

**Palavras-chave:** biomassa lignocelulósica; macaúba; termogravimetria; cinética; pirólise analítica.

## ABSTRACT

In the process of macauba oil extraction, great amounts of waste are generated. In order for the biodiesel production from macauba oil to be an economical and sustainable process, it is fundamental to add value to said waste. Pyrolysis is an alternative that can be used to convert lignocellulosic biomass into biofuels and compounds with high added value. In this sense, the aim of this work was to study the process of macauba cake pyrolysis through biomass characterization, investigation of the kinetic parameters of macauba cake thermal decomposition, analysis of vapors produced from analytical pyrolysis of biomass, analysis of the effects of parameters such as biomass granulometry, reaction temperature and N<sub>2</sub> flow rate in the products yield, and bio-oil and biochar characterization. Global reaction models (Friedman, FWO, KAS and Starink) and the independent parallel reactions model were used to stimulate the kinetic parameters. The vapors produced from analytical pyrolysis were analyzed in the temperatures of 400°C, 500°C and 600°C. The effects of the parameters such as biomass granulometry, reaction temperature and N<sub>2</sub> flow rate in the yield of bio-oil, biochar and gases (obtained by difference) were assessed using complete factorial planning. The minimum, medium and maximum reaction temperature, biomass granulometry and N<sub>2</sub> flow rate were 400°C, 500°C and 600°C, 0,106 – 0,250 mm, 0,250 – 0,355 mm and 0,355 – 0,425 mm, and 500 mL min<sup>-1</sup>, 800 mL min<sup>-1</sup> and 1100 mL min<sup>-1</sup>, respectively. The bio-oil was characterized by Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC/MS) and the biochar by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electronic microscopy (SEM) and proximate analysis. The activation energy obtained for the global reaction models presented values between 161,4 kJ mol<sup>-1</sup> and 223,1 kJ mol<sup>-1</sup>. The independent parallel reactions model indicated that the macauba cake decomposition consists of three different reactions corresponding to the decomposition of cellulose, hemicelluloses and lignin. The activation energy and pre-exponential factor values for the cellulose decomposition were 120,600 kJ mol<sup>-1</sup> and 7,960x10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup>, respectively. For the hemicelluloses, the activation value was 72,863 kJ mol<sup>-1</sup> and the pre-exponential factor ranged from 8,955x10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> to 16,915x10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. The activation energy for the lignin ranged from 28,140 kJ mol<sup>-1</sup> to 44,220 kJ mol<sup>-1</sup> and the pre-exponential factor from 0,458 mol<sup>-1</sup> L s<sup>-1</sup> to 0,896 mol<sup>-1</sup> L s<sup>-1</sup>. The compounds that presented greatest peak areas in the analytical pyrolysis chromatograms were acetic acid, 2-propanone-1-hydroxy and fatty acids. The best condition for the macauba cake pyrolysis was determined in order to obtain the greatest bio-oil yield. Such condition was obtained in the assay with 400°C temperature, 0,106 – 0,250 mm granulometry and 500 mL min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub> flow rate. The compounds identified in the bio-oil were, mainly, ketones, furans and phenols. The macauba cake proved to be adequate for the pyrolysis process and the products obtained present important industrial applications.

**Keywords:** lignocellulosic biomass; macauba; kinetic: thermogravimetric; analytical pyrolysis.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Estrutura molecular da celulose. ....	22
Figura 2 – Unidades de pentoses, hexoses e ácidos urônicos.....	23
Figura 3 – Unidades constituintes da lignina.....	24
Figura 4 – Fruto da macaúba. ....	25
Figura 5 – Produtos obtidos nas conversões termoquímicas.....	26
Figura 6 – Compostos presentes no bio-óleo da pirólise de celulose. ....	29
Figura 7 – Compostos produzidos na pirólise de hemiceluloses.....	30
Figura 8 – Compostos formados da pirólise de lignina. ....	31
Figura 9 – Esquema de um reator típico de leito fluidizado.....	40
Figura 10 – Esquema de um reator de leito fluidizado circulante. ....	41
Figura 11 – Esquema de um reator de cone rotativo. ....	42
Figura 12 – Esquema de um reator de pirólise ablativa. ....	43
Figura 13 – Esquema do reator de pirólise. ....	56
Figura 14 – Microscopia eletrônica de varredura da torta de macaúba.....	63
Figura 15 – Espectro de infravermelho da torta de macaúba. ....	64
Figura 16 – Curvas TG (a) e DTG (b) para a torta de macaúba. ....	66
Figura 17 – Gráficos dos modelos cinéticos para conversão termoquímica da torta de macaúba, modelos de (a) Friedman (b) FWO (c) KAS e (d) Starink para as taxas de 5, 10, 15, 20 e 25°C min <sup>-1</sup> . ....	68
Figura 18 – Ajuste para o modelo de reações paralelas e independentes (5°C min <sup>-1</sup> ) (a) curvas TG e (b) curvas DTG. (Continua).....	72
Figura 19 – Ajuste para o modelo de reações paralelas e independentes (10°C min <sup>-1</sup> ) (a) curvas TG e (b) curvas DTG. (Continua) .....	73
Figura 20 – Ajuste para o modelo de reações paralelas e independentes (15°C min <sup>-1</sup> ) (a) curvas TG e (b) curvas DTG. (Continua) .....	74
Figura 21 – Ajuste para o modelo de reações paralelas e independentes (20°C min <sup>-1</sup> ) (a) curvas TG e (b) curvas DTG. (Continua) .....	75
Figura 22 – Ajuste para o modelo de reações paralelas e independentes (25°C min <sup>-1</sup> ) (a) curvas TG e (b) curvas DTG. (Continua) .....	76
Figura 23 – Cromatograma da pirólise analítica a 400°C da torta de macaúba. ....	80
Figura 24 – Cromatograma da pirólise analítica a 500°C da torta de macaúba. ....	80
Figura 25 – Cromatograma da pirólise analítica a 600°C da torta de macaúba. ....	81
Figura 26 – Classe de compostos identificados na pirólise analítica da torta de macaúba. ....	82

Figura 27 – Gráficos de Pareto rendimento de bio-óleo (a), biocarvão (b) e gases (c) na pirólise de torta de macaúba. (Continua) .....	83
Figura 28 – Superfícies de resposta para o rendimento de bio-óleo: vazão constante (a), granulometria constante (b) e temperatura constante (c) .....	87
Figura 29 – Cromatograma obtido do bio-óleo do ensaio 1. ....	89
Figura 30 – Microscopia eletrônica de varredura do biocarvão da pirólise macaúba na melhor condição. ....	94
Figura 31 – Infravermelho do biocarvão da pirólise de torta de macaúba a 400°C. ....	94

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição de algumas biomassas lignocelulósicas. ....	25
Tabela 2 – Características de alguns tipos de pirólise. ....	28
Tabela 3 – Composição química de algumas biomassas e o rendimento dos produtos da pirólise. ....	32
Tabela 4 – Níveis dos parâmetros granulometria, temperatura e vazão de N <sub>2</sub> . ....	58
Tabela 5 – Densidade aparente da torta de macaúba nas granulometrias de 0,106 – 0,250 mm, 0,250 – 0,355 mm e 0,355 – 0,425 mm. ....	60
Tabela 6 – Análise imediata da torta de macaúba e outras biomassas relatadas na literatura. .	61
Tabela 7 – Análise elementar da torta de macaúba e outras biomassas relatadas na literatura. ....	62
Tabela 8 – Composição química da torta de macaúba e outras biomassas. ....	63
Tabela 9 – Composição mineral determinado por espectroscopia de energia dispersiva. ....	64
Tabela 10 – Bandas do espectro de infravermelho da torta de macaúba. ....	65
Tabela 11 – Estágios de perda de massa obtida pelo TG e DTG da torta de macaúba. ....	67
Tabela 12 – Energia de ativação para os modelos de Friedman, FWO, KAS e Starink. ....	69
Tabela 13 – Comparação da energia de ativação da torta de macaúba com outras biomassas. .	71
Tabela 14 – Parâmetros cinéticos para o modelo de reações paralelas e independentes para torta de macaúba: $\beta$ (°C min <sup>-1</sup> ), $E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) e $k_0$ (unidade depende da ordem de reação). ....	78
Tabela 15 – Coeficientes de determinação e desvios para os ajustes do modelo de reações paralelas e independentes. ....	78
Tabela 16 – Parâmetros cinéticos para torta de macaúba e outras biomassas. ....	79
Tabela 17 – Planejamento experimental Fatorial Completo e rendimento dos produtos de pirólise. ....	83
Tabela 18 – Coeficientes para o modelo de interação e testes de significância para o rendimento de bio-óleo. ....	86
Tabela 19 – Rendimento dos produtos de pirólise das tortas de macaúba, tucumã, murumuru e mamona. ....	88
Tabela 20 – Compostos identificados no bio-óleo de pirólise da torta de macaúba. ....	90
Tabela 21 – Compostos identificados no bio-óleo e na pirólise analítica. ....	93
Tabela 22 – Principais grupos funcionais identificados para o biocarvão de pirólise de torta de macaúba. ....	95
Tabela 23 – Composição química imediata do biocarvão de pirólise de torta de macaúba. ....	96

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 – Trabalhos que empregaram MSR para avaliação dos parâmetros experimentais no rendimento de bio-óleo da pirólise de biomassa.....	36
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

## LISTA DE ABREVEATURA

A	Cinzas
C	Carbono
Ca	Cálcio
Cel.	Celulose
CF	Carbono fixo
Co	Cobalto
Ext.	Extrativos
F	Flúor
Fe	Ferro
H	Hidrogênio
Hem.	Hemiceluloses
K	Potássio
Lig.	Lignina
Mg	Magnésio
N	Nitrogênio
O	Oxigênio
Py	Pirólise analítica
S	Enxofre
TR	Tempo de Retenção
Umi.	Umidade
Vol.	Voláteis
Zr	Zircônio

## LISTA DE SIGLAS

ASTM	American Society For Testing Materials
ATR	Refletância Total Atenuada
CNHS-O	Análise elementar de Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio, Enxofre e Oxigênio
DTG	Análise Termogravimétrica derivativa
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
FWO	Flynn-Wall e Ozawa
GC/MS	Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas
KAS	Kissinger-Akahira-Sonnuse
LCAB	Laboratório de Catálise e Biocombustíveis
LME	Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural
MEV/EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de Energia Dispersiva
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TG	Análise Termogravimétrica
UNFCCC	United Nations Framework Convention on Climate Change

## LISTA DE SÍMBOLOS

$C_1$	Constante
$c_i$	Fração mássica do pseudocomponente $i$
$E_a$	Energia de ativação aparente
$E_{ai}$	Energia de ativação de Arrhenius para o pseudocomponente $i$ .
$f(\alpha)$	Função de conversão
$g(\alpha)$	Mecanismo reacional
$k_0$	Fator pré-exponencial
$k_{0i}$	Fator pré-exponencial para o pseudocomponente $i$ .
$k_i$	Constante de taxa para o pseudocomponente $i$
$m_a$	Massa de amostra atual
$m_{amostra}$	Massa de amostra
$m_f$	Massa final da amostra
$m_i$	Massa inicial de amostra
$n$	Ordem de reação
$n_i$	Ordem de reação para o pseudocomponente $i$
$p$	Probabilidade de significância do teste $t$
$R$	Constante dos gases
$R1$	Lignina
$R^2$	Coefficiente de determinação
$R2$	Hemiceluloses
$R3$	Celulose
$S$	Somatório dos quadrados dos resíduos
$T$	Temperatura
$t$	Tempo
$T_0$	Temperatura inicial
$V_e$	Volume de éter
$V_p$	Volume do picnômetro
$X1$	Granulometria da biomassa
$X2$	Temperatura
$X3$	Vazão de $N_2$
$y$	Resposta predita

$z$	Número de pseudocomponentes
$\alpha$	Grau de conversão
$\alpha_0$	Conversão inicial
$\alpha_i$	Conversão do pseudocomponente $i$
$\beta$	Taxa de aquecimento
$\beta_0$	Constante
$\beta_i$	Coefficiente linear
$\beta_{ij}$	Coefficiente de interação
$\rho$	Densidade
$\rho_{aparente}$	Densidade aparente



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral .....</b>	<b>21</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>21</b>
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>22</b>
<b>3.1</b>	<b>Biomassa .....</b>	<b>22</b>
<b>3.1.1</b>	<b>Constituintes da biomassa .....</b>	<b>22</b>
<b>3.2</b>	<b>Macaúba .....</b>	<b>25</b>
<b>3.3</b>	<b>Conversão termoquímica da biomassa lignocelulósica .....</b>	<b>26</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Combustão.....</b>	<b>27</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Gaseificação.....</b>	<b>27</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Pirólise .....</b>	<b>27</b>
<b>3.3.3.1</b>	<b>Parâmetros que influenciam a pirólise .....</b>	<b>32</b>
<b>3.4</b>	<b>Metodologia de Superfície de Resposta .....</b>	<b>34</b>
<b>3.5</b>	<b>Produtos da pirólise: características e aplicações.....</b>	<b>37</b>
<b>3.5.1</b>	<b>Bio-óleo .....</b>	<b>37</b>
<b>3.5.2</b>	<b>Biocarvão.....</b>	<b>39</b>
<b>3.5.3</b>	<b>Gases .....</b>	<b>39</b>
<b>3.5.4</b>	<b>Tipos de reatores.....</b>	<b>40</b>
<b>3.5.4.1</b>	<b>Reator de leito fluidizado .....</b>	<b>40</b>
<b>3.5.4.2</b>	<b>Reator de leito fluidizado circulante.....</b>	<b>41</b>
<b>3.5.4.3</b>	<b>Reator de cone rotativo .....</b>	<b>42</b>
<b>3.5.4.4</b>	<b>Reator ablativo.....</b>	<b>42</b>
<b>3.6</b>	<b>Cinética da decomposição térmica .....</b>	<b>43</b>
<b>3.6.1</b>	<b>Modelos de reação global.....</b>	<b>44</b>
<b>3.6.2</b>	<b>Modelo de Friedman .....</b>	<b>46</b>
<b>3.6.3</b>	<b>Modelo Flynn-Wall-Ozawa- (FWO) .....</b>	<b>46</b>
<b>3.6.4</b>	<b>Modelo Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) .....</b>	<b>47</b>
<b>3.6.5</b>	<b>Modelo de Starink .....</b>	<b>48</b>

3.6.6	Modelo de reações paralelas e independentes.....	48
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
4.1	Biomassa.....	50
4.1.1	Classificação granulométrica.....	50
4.1.2	Secagem da biomassa.....	50
4.2	Caracterização da biomassa.....	50
4.2.1	Densidade aparente da biomassa.....	51
4.2.2	Análise imediata da biomassa.....	52
4.2.3	Análise elementar da biomassa.....	52
4.2.4	Composição química da biomassa.....	53
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS).....	53
4.2.6	Espectroscopia no infravermelho da biomassa.....	54
4.2.7	Análises termogravimétricas da biomassa.....	54
4.3	Processo de pirólise.....	54
4.3.1	Pirólise analítica.....	54
4.3.2	Sistema de pirólise.....	56
4.4	Delineamento experimental.....	57
4.5	Identificação e caracterização dos produtos de pirólise.....	58
4.5.1	Caracterização do bio-óleo.....	58
4.5.2	Caracterização do biocarvão.....	59
4.5.2.1	Microscopia eletrônica de varredura do biocarvão.....	59
4.5.2.2	Espectroscopia no infravermelho do biocarvão.....	59
4.5.2.3	Análise imediata do biocarvão.....	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
5.1	Caracterização da torta de macaúba.....	60
5.1.1	Densidade aparente.....	60
5.1.2	Análise imediata.....	60
5.1.3	Análise elementar.....	62
5.1.4	Composição química.....	62
5.1.5	Microscopia eletrônica de varredura/Espectroscopia de energia dispersiva...	63

5.1.6	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier .....	64
5.2	Análises termogravimétricas .....	65
5.2.1	Modelos de reação global .....	68
5.2.2	Modelo de reações paralelas e independentes .....	72
5.3	Pirólise analítica da torta de macaúba .....	79
5.4	Planejamento fatorial completo e análise estatística .....	82
5.4.1	Efeito dos parâmetros .....	83
5.4.2	Análise de superfície de resposta.....	85
5.5	Caracterização dos produtos .....	89
5.5.1	Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas do bio-óleo .....	89
5.5.2	Caracterização do biocarvão .....	93
5.5.2.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	93
5.5.2.2	Espectroscopia no Infravermelho do biocarvão de macaúba.....	94
5.5.2.3	Análise imediata do biocarvão .....	95
6	CONCLUSÃO.....	97
	REFERÊNCIAS .....	99
	APÊNDICE A .....	109
	APÊNDICE B.....	130

## 1 INTRODUÇÃO

As preocupações relacionadas ao uso dos combustíveis fósseis, associadas ao fato de ser uma fonte não renovável e os problemas causados pela sua queima, têm despertado o interesse pela busca por fontes alternativas de energia e combustíveis. Uma dessas alternativas é a utilização de biomassa, visto que é abundante e renovável.

O óleo proveniente do fruto da macaúba tem sido estudado para a produção de biodiesel (SILVIA; CARDOSO; PASA, 2016). A utilização do óleo de macaúba para produção de biodiesel se destaca, uma vez que a matéria-prima não compete com as fontes de alimento e apresenta alto teor de óleo, 4 a 6 t ha<sup>-1</sup> (CÉSAR et al., 2015), se comparado com a maior fonte de produção de biodiesel no Brasil, o óleo de soja, que apresenta uma produção de óleo de 0,56 t ha<sup>-1</sup> (BRASIL, 2014).

A produção de macaúba no Brasil ainda é pequena, mas vem crescendo nos últimos anos (COLOMBO et al., 2018). Acredita-se que ocorrerá aumento na produção de macaúba nos próximos anos, uma vez que uma das metas do Plano de desenvolvimento de Ciência, Tecnologia e Inovação para Energias Renováveis e Biocombustíveis 2018 – 2020 é apoiar a diversificação de fontes de matérias-primas e o desenvolvimento de oleaginosas de ciclo longo com maior produtividade de óleo que se adaptam às diversas condições climáticas brasileiras, dando prioridade à palma, macaúba, babaçu e pinhão-manso (BRASIL, 2018).

Baseado em dados de plantas nativas, Colombo e colaboradores (2014) estimaram que, em condições agronômicas adequadas, uma plantação comercial de macaúba deve render 25 t ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> de frutos e a produção anual pode chegar a 7 t ha<sup>-1</sup> de óleo. Além disso, estima-se produção anual de 10 t ha<sup>-1</sup> de torta de polpa e 1,7 t ha<sup>-1</sup> de torta de amêndoa. Portanto, o aproveitamento desta biomassa torna-se fator importante no processo de produção de biodiesel de modo a tornar o processo sustentável.

Os processos de conversão da biomassa podem ser divididos em termoquímicos e bioquímicos. Os processos termoquímicos são preferenciais, pois são mais rápidos e não são específicos quanto ao tipo de matéria-prima (DHYANI; BHASKAR, 2018).

A pirólise é um processo de conversão termoquímica que ocorre na ausência total ou parcial de oxigênio e o calor é utilizado para quebrar as ligações químicas dos componentes da biomassa para formar compostos sólidos (biocarvão), líquidos (bio-óleo) e gasosos (BASU, 2010). O bio-óleo produzido na pirólise é o produto de interesse principal. Este pode ser utilizado diretamente para queima em caldeiras e produção de eletricidade. O bio-óleo também pode ser atualizado e utilizado para produção de biocombustíveis e produtos de

elevado valor agregado para a indústria química (PATEL; KUMAR, 2016; KIM, 2015; MORONE; PANDEY, 2015).

O rendimento e composição dos produtos da pirólise são influenciados por diversos fatores, tais como: temperatura, tempo de residência dos vapores, taxa de aquecimento, vazão de gás, taxa de alimentação, tamanho de partícula e composição da biomassa (KAN; STREZOV; EVANS, 2016; GUEDES; LUNA; TORRES, 2018). Desse modo, caracterizar a biomassa quanto à sua composição, quanto ao seu comportamento térmico e avaliar os parâmetros que influenciam na pirólise, é fundamental para melhor compreensão do processo de pirólise e torná-lo mais eficiente.

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 os parâmetros e o número de experimentos é elevado, demandando mais tempo na execução e aumentando o custo da pesquisa. A interação entre os parâmetros pode ser investigada utilizando metodologia de superfície de resposta (MSR) que consiste de técnicas matemáticas e estatísticas que tem como intuito ajustar os dados experimentais a uma equação polinomial que deverá descrever o comportamento do conjunto de dados experimentais, com intuito de otimizar os níveis desses parâmetros e obter o melhor desempenho do sistema (BEZERRA et al., 2008).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Obter produtos de elevado valor agregado por meio da pirólise da torta de macaúba proveniente do processo produtivo do biodiesel empregando a metodologia de superfície de resposta.

### 2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar a torta de macaúba quanto à composição química imediata (umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas), química (extrativos, lignina, celulose e hemiceluloses), elemental (CNHS-O), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS), Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Termogravimétrica Derivativa (DTG);
- Determinar os parâmetros cinéticos da decomposição térmica da torta de macaúba utilizando modelos de reação global e modelo de reações paralelas e independentes;
- Analisar os vapores produzidos na pirólise analítica da torta de macaúba a 400°C, 500°C e 600°C;
- Avaliar a interação entre os parâmetros temperatura, granulometria da biomassa e vazão de N<sub>2</sub> utilizando planejamento experimental fatorial completo;
- Caracterizar o bio-óleo por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS);
- Caracterizar o biocarvão de pirólise por MEV, FTIR e análise imediata.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Biomassa

De acordo com a *United Nations Framework Convention on Climate Change* (UNFCCC), biomassa pode ser definida como qualquer material orgânico não fossilizado e biodegradável proveniente de plantas, animais ou microrganismos, incluindo subprodutos e resíduos (UNFCC, 2005).

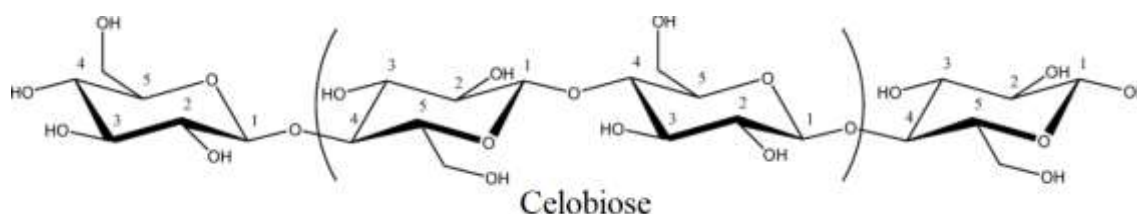
A biomassa é considerada uma fonte promissora para produção de bioenergia e biocombustíveis, uma vez que é produzida em abundância. A utilização da biomassa como fonte de energia apresenta benefícios ao meio ambiente. Durante seu crescimento, a planta absorve CO<sub>2</sub> e emite a mesma quantidade quando é queimada, ou seja, a biomassa é considerada neutra em CO<sub>2</sub> (DEMIRBAS; BALAT; BALAT, 2011).

A biomassa lignocelulósica é proveniente dos vegetais. Esta é constituída basicamente por carboidratos de celulose e hemiceluloses, lignina, extrativos e cinzas (BENTSEN; FELBY; THORSEN, 2014).

##### 3.1.1 Constituintes da biomassa

A celulose, principal componente da parede celular das plantas, é um polissacarídeo linear constituído por unidades de β-D-glicopirranose que são unidas por ligação glicosídica β-1,4. A fórmula molecular da celulose é (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>, onde n é o grau de polimerização que pode ser de até 15000. A unidade básica da celulose é a celobiose, duas unidades de D-glicopirranose, conforme pode ser observado na Figura 1 (CHENG, 2010).

Figura 1– Estrutura molecular da celulose.

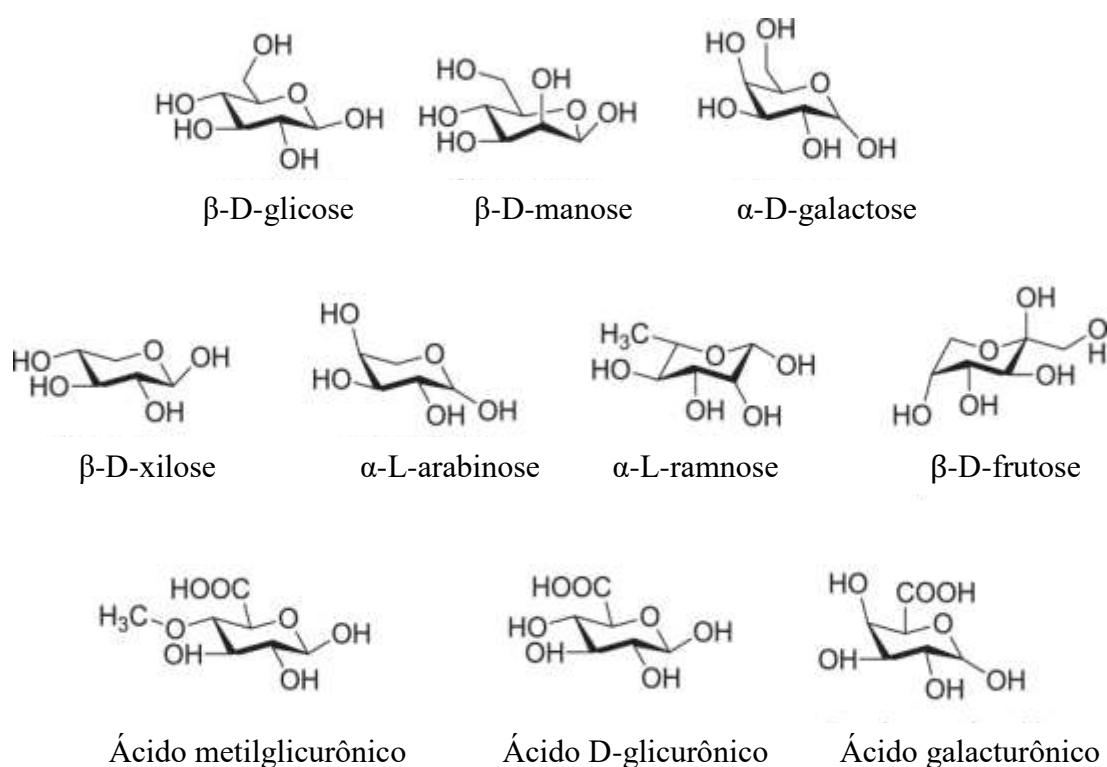


Fonte: Habibi, Lucia e Rojas (2010).

O ângulo da ligação glicosídica  $\beta$ -1,4 resulta em uma cadeia linear que faz ligação de hidrogênio intramolecular e intermolecular, criando tensões nos agregados de microfibrilas de celulose contendo regiões cristalinas e amorfas (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010).

Diferente da celulose, as hemiceluloses são heteropolímeros ramificados com monômeros de unidades de pentoses (arabinose e xilose), hexoses (glicose, galactose, manose, ramnose e fucose) e ácidos urônicos (galacturônico, glicurônico e metilglicurônico). As unidades que constituem as hemiceluloses estão representadas na Figura 2. As hemiceluloses são compostos amorfos e apresentam baixa estabilidade térmica (CHENG, 2010).

Figura 2 – Unidades de pentoses, hexoses e ácidos urônicos.

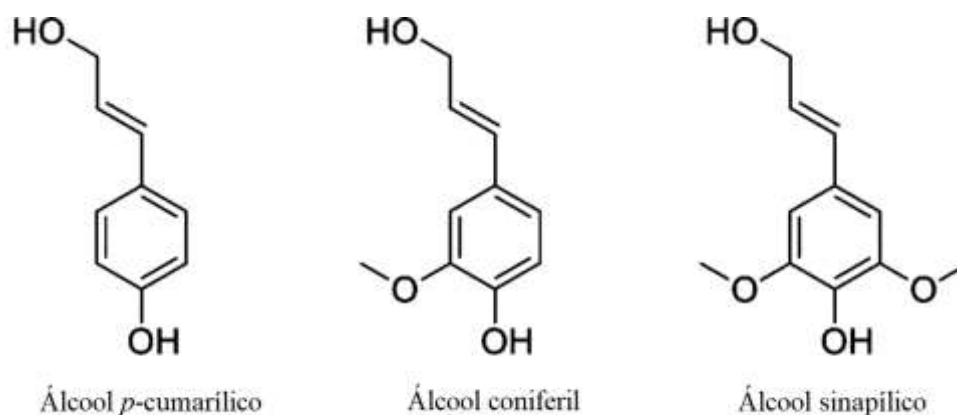


Fonte: Adaptado de Wang e colaboradores (2017).

Por sua vez, a lignina apresenta estrutura aromática e é responsável pela rigidez da parede celular das plantas. É um polímero amorfo constituído por três unidades de fenilpropano: álcool *p*-cumarílico, álcool coniferil e álcool sinapílico, conforme representado na Figura 3. Também são conhecidos como *p*-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S), respectivamente (CHEN, 2010; ZAKZESKI et al., 2010).



Figura 3 – Unidades constituintes da lignina.



Fonte: Adaptado de Zakzeski e colaboradores (2010).

Os extrativos encontrados na biomassa lignocelulósica representam uma série de compostos que podem ser extraídos por solventes apolares e polares. 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 decomposição. Eles são constituídos por compostos como terpenos, álcoois, cetonas, derivados de triglicerídeos e hidrocarbonetos alifáticos (CHEN, 2010; WANG et al., 2011).

A biomassa lignocelulósica também contém vários minerais inorgânicos como potássio, cálcio, sódio, magnésio, silício, fósforo, enxofre e cloro, podendo apresentar traços de alumínio, titânio, vanádio, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, molibdênio, dentre outros. Geralmente, os minerais em maior quantidade são o SiO<sub>2</sub>, CaO e K<sub>2</sub>O (VASSILEV et al., 2013).

O percentual de celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos e cinzas varia entre os diversos tipos de biomassas. Na Tabela 1 está representado o percentual desses componentes de algumas biomassas. Conforme pode ser observado na Tabela 1, o componente em maior quantidade é a celulose com percentual de 33,7% a 49,7%, seguido das hemiceluloses, com variação de 4,7% a 35,2% e lignina, com variação de 19,4% a 32,3%. Os componentes em menor quantidade são os extrativos e cinzas. Para as biomassas citadas, foram identificados teores de extrativos de 2,2% a 16,1%. Já o teor de cinzas foi de 0,4% a 13,3%.

Tabela 1 – Composição de algumas biomassas lignocelulósicas.

Biomassa	Cel. (%)	Hem. (%)	Lig. (%)	Ext. (%)	Cinzas (%)	Referência
Palha de arroz	34,5	18,4	20,2	10,1	13,3	(RABEMANOLONTSOA; SAKA, 2013)
Palha de trigo	37,5	18,2	20,2	4,0	3,7	(RABEMANOLONTSOA; SAKA, 2013)
Palha de milho	33,7	31,8	26,2	8,1	6,7	(OH; CHOI; KIM, 2015)
Bambu	39,8	19,5	20,8	6,8	1,2	(RABEMANOLONTSOA; SAKA, 2013)
Espiga de milho	37,6	35,2	19,4	5,7	2,1	(LU et. al, 2011)
Madeira de álamo	49,7	24,1	23,6	2,2	0,4	(LU et. al., 2011)
Bagaço de cana-de-açúcar	36,3	20,7	22,9	10,8	6,5	(MENDES et. al, 2016)
Madeira de pinho	39,0	27,5	26,9	3,7	0,6	(MENDES et. al, 2016)
Torta de mamona	47,0	4,7	32,3	16,1	4,2	(SANTOS et. al., 2015)

Cel.: celulose; Hem.: hemicelulose; Lig.: lignina; Ext.: extrativos.

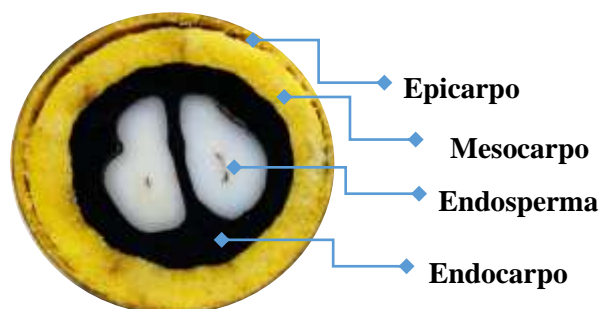
Fonte: Do autor (2018).

### 3.2 Macaúba

A macaúba (*Acrocomia aculeata*) pertence à família Palmae sendo nativa de florestas tropicais. Ela se desenvolve do México à Argentina, Bolívia, Paraguai, Antilhas, exceto Equador e Peru. No Brasil ela é encontrada, principalmente, nas regiões de Minas Gerais, Oeste de São Paulo, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul (CÉSAR et al., 2015).

O fruto da macaúba, representado pela Figura 4, é constituído de casca (epicarpo), polpa (mesocarpo), endocarpo e amêndoa (endosperma).

Figura 4 – Fruto da macaúba.



Fonte: Adaptado de Portal Macaúba (2018).

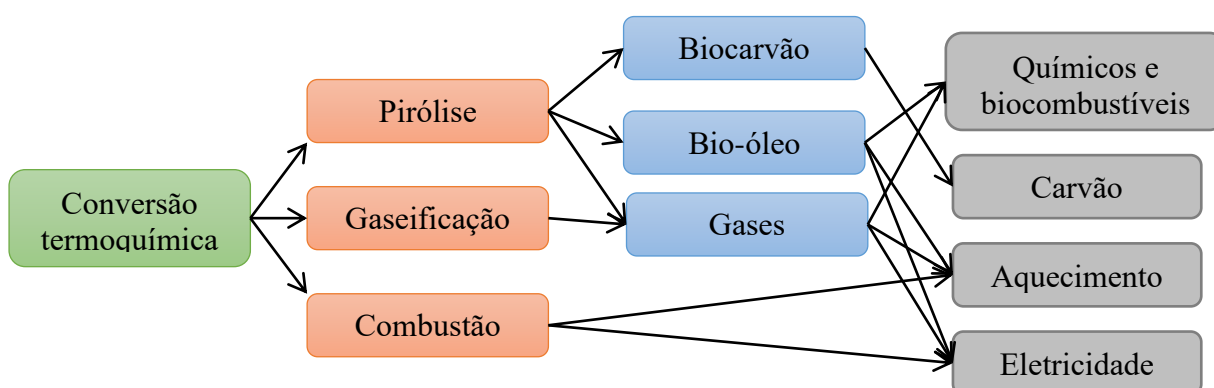
A amêndoa é oleaginosa e encontra-se envolvida por um endocarpo rígido aderido ao mesocarpo. A polpa é amarela, rica em óleo, fibra e mucilagem. O epicarpo do fruto apresenta uma estrutura fina, dura e fibrosa de coloração marrom quando madura (LORENZI, 2004; CÉSAR et al., 2015). A polpa e a amêndoa apresentam elevado teor de óleo, 42% e 65% em massa, respectivamente (EVARISTO et al., 2016).

Devido ao elevado teor de óleo e à sua qualidade, a macaúba vem recebendo atenção para produção de biodiesel (SILVA; CARDOSO; PASA, 2016). Cada fruto de macaúba produz 23,05% de óleo e resíduos de casca (27,21%), torta de polpa (27,16%), endocarpo (20,59%) e torta de amêndoa (1,99%). Estes resíduos apresentam potenciais aplicações para fins energéticos. Seu potencial energético é superior à outras culturas já estabelecidas, como o bagaço-de-cana. Os resíduos de casca, polpa, endocarpo de amêndoa podem produzir 44,39 TJ km<sup>2</sup> ano<sup>-1</sup> de energia enquanto o bagaço de cana-de-açúcar produz 42,59 TJ km<sup>2</sup> ano<sup>-1</sup> (EVARISTO et al., 2016).

### 3.3 Conversão termoquímica da biomassa lignocelulósica

Os principais processos de conversão termoquímica da biomassa lignocelulósica são: combustão, gaseificação e pirólise. A escolha de um destes processos está relacionada com a funcionalidade do produto final, isto é, obtenção de produtos químicos de interesse, biocombustíveis, geração de calor, eletricidade ou carvão. Na Figura 5 está representado um esquema dos produtos obtidos nos principais processos de conversão termoquímica.

Figura 5 – Produtos obtidos nas conversões termoquímicas.



Fonte: Adaptado de Bridgwater (2012) e Patel, Zhang e Kumar (2016).

### 3.3.1 Combustão

Na combustão, a conversão da biomassa ocorre na presença de ar. A energia química armazenada na biomassa é convertida em calor, energia mecânica ou eletricidade por meio de equipamentos como fornos, caldeiras, turbinas a vapor e turbogeradores. De modo geral, os gases da combustão são formados em temperaturas entre 800°C e 1000°C e a biomassa utilizada deve apresentar umidade menor que 50% (MCKENDRY, 2002).

Um dos principais inconvenientes da combustão são as cinzas presentes na biomassa que podem criar deposições nos reatores e aumentar o risco de corrosão. Além disso, biomassas com elevada quantidade de cinzas apresentam baixa densidade energética (GARCÍA; BUENO, 2017).

### 3.3.2 Gaseificação

A gaseificação é o processo que converte a biomassa em compostos gasosos na presença de agentes gaseificantes tais como: ar, oxigênio e vapor de água. Neste processo, a combustão da biomassa é parcial. Em um primeiro estágio ocorre formação de gás e biocarvão, em uma segunda etapa ocorre redução dos produtos gasosos, principalmente CO e H<sub>2</sub> pelo biocarvão. Metano e outros hidrocarbonetos também podem ser formados dependendo do projeto do reator e das condições de operação (ALAUDDIN et al., 2010). Os gases produzidos também podem ser atualizados por meio do processo Fischer-Tropsch para obtenção de biocombustíveis e produtos químicos (CHIODINI et al., 2017).

### 3.3.3 Pirólise

A pirólise ocorre na ausência parcial ou total de oxigênio e o calor é utilizado para quebrar as ligações químicas da biomassa transformando-a em compostos líquidos, denominado bio-óleo, compostos sólidos, denominado biocarvão e gases (BRIDGWATER, 2012; BIRADAR; SUBRAMANIAN; DASTIDAR, 2014).

A pirólise ainda pode ser subdividida em pirólise lenta, convencional, rápida e instantânea. Tais divisões estão relacionadas com o tempo de residência dos vapores nos reatores, com a taxa de aquecimento e a temperatura. Na Tabela 2 estão representadas as condições para os tipos de pirólise assim como os produtos formados.

Tabela 2 – Características de alguns tipos de pirólise.

<b>Pirólise</b>	<b>Tempo de residência</b>	<b>Taxa de aquecimento</b>	<b>Temperatura final (°C)</b>	<b>Produtos Majoritários</b>
Lenta	Dias	Muito baixa	400	Carvão
Convencional	5 – 30 min	Baixa	600	Biocarvão, bio-óleo e gás
Rápida	<2 s	Muito alta	~500	Bio-óleo
Instantânea	<1s	Alta	<650	Bio-óleo

Fonte: Adaptado de Basu (2010) e Bridgwater (2012).

Além dos tipos de pirólise citados na Tabela 2, há também outro tipo de pirólise que apresenta características entre a rápida e a lenta, a pirólise intermediária. Na pirólise intermediária a taxa de aquecimento é menor e o tempo de residência dos vapores é maior que na pirólise rápida (FUNKE et al., 2017; TINWALA et al., 2015; DHYANI; BHASKAR, 2018).

A pirólise rápida é um processo que vem sendo amplamente estudado com foco na obtenção do bio-óleo. Neste processo são necessárias taxas de aquecimento e transferência de calor elevadas. Em geral, a biomassa deve apresentar tamanho de partícula pequeno, pois apresenta condutividade térmica baixa e partículas menores melhoram a transferência de calor. Além disso, o tempo de residência dos vapores deve ser curto para maximizar o rendimento de bio-óleo, o biocarvão deve ser removido rapidamente, de modo a minimizar a degradação dos vapores e o resfriamento dos vapores deve ser rápido para condensar o bio-óleo (BRIDGWATER, 2012).

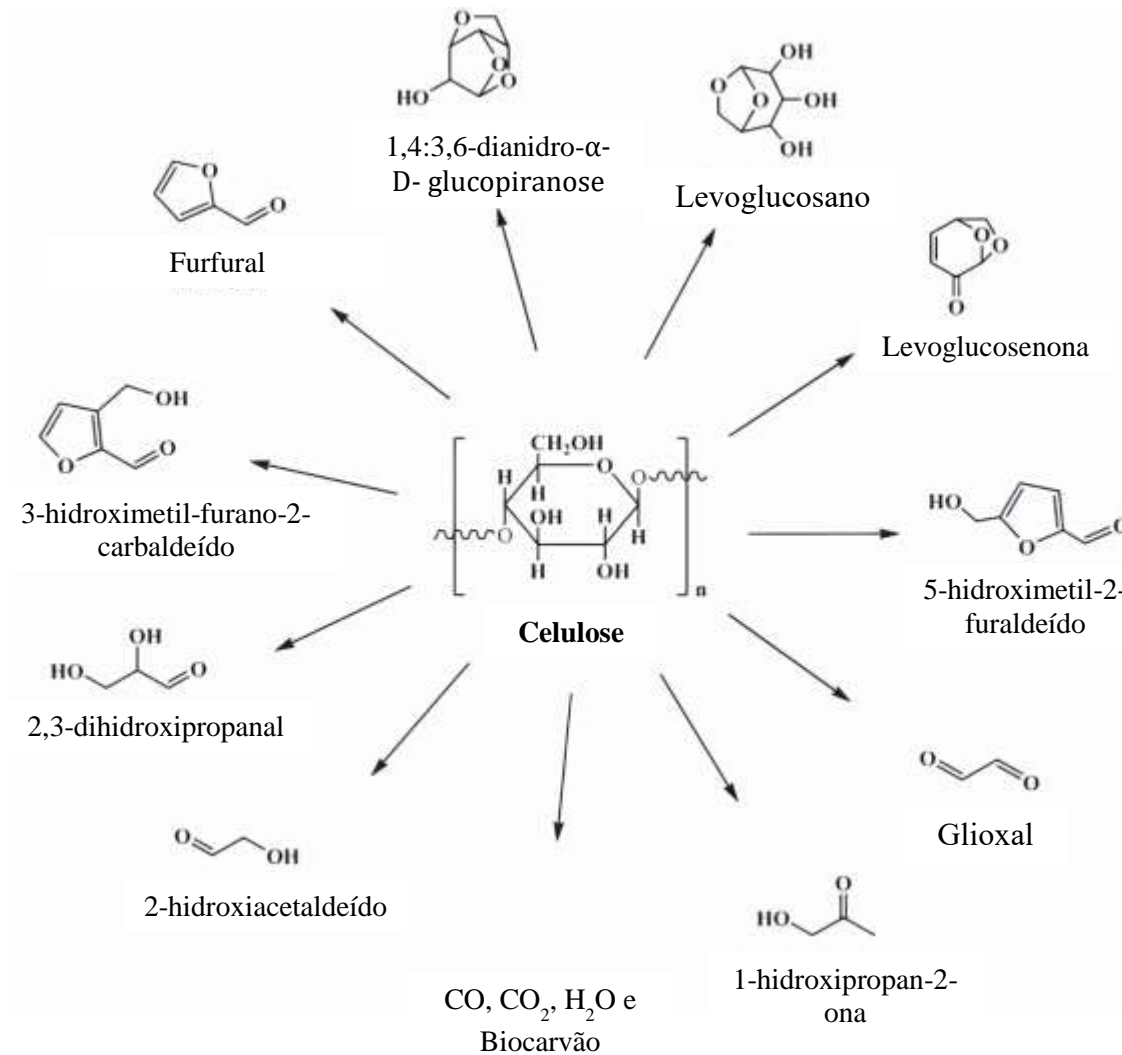
O bio-óleo produzido na pirólise de biomassa lignocelulósica apresenta composição complexa, podendo constituir de centenas de compostos (KANAUJIA et al., 2016). O calor provoca o craqueamento da estrutura da celulose, hemiceluloses e lignina em compostos de menor massa molar.

A decomposição da celulose ocorre, principalmente, na faixa de temperatura de 260°C a 410°C (QUAN; GAO; SONG, 2016). Nesse estágio ocorrem reações de desidratação e despolimerização, com a formação de levoglucosano e levoglucosenona. Compostos furânicos, tais como, 5-hidroximetil-2-furaldeído, 3-hidroximetil-furano-2-carbaldeído e furfural também podem ser considerados produtos da despolimerização da celulose. Essas reações de despolimerização levam a formação de compostos instáveis contendo grupos carbonilas e carboxilas que estão susceptíveis à reações de desidratação e fragmentação levando à formação de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e compostos de baixa massa molar, tais como, 2-hidroxiacetaldeído, glioxal e 1-hidroxipropan-1-ona. A formação de biocarvão a partir da

celulose ocorre devido às reações de aromatização em temperaturas superiores a 400°C (COLLARD; BLIN, 2014).

Na Figura 6 estão representadas as estruturas de algumas moléculas produzidas da pirólise de celulose.

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



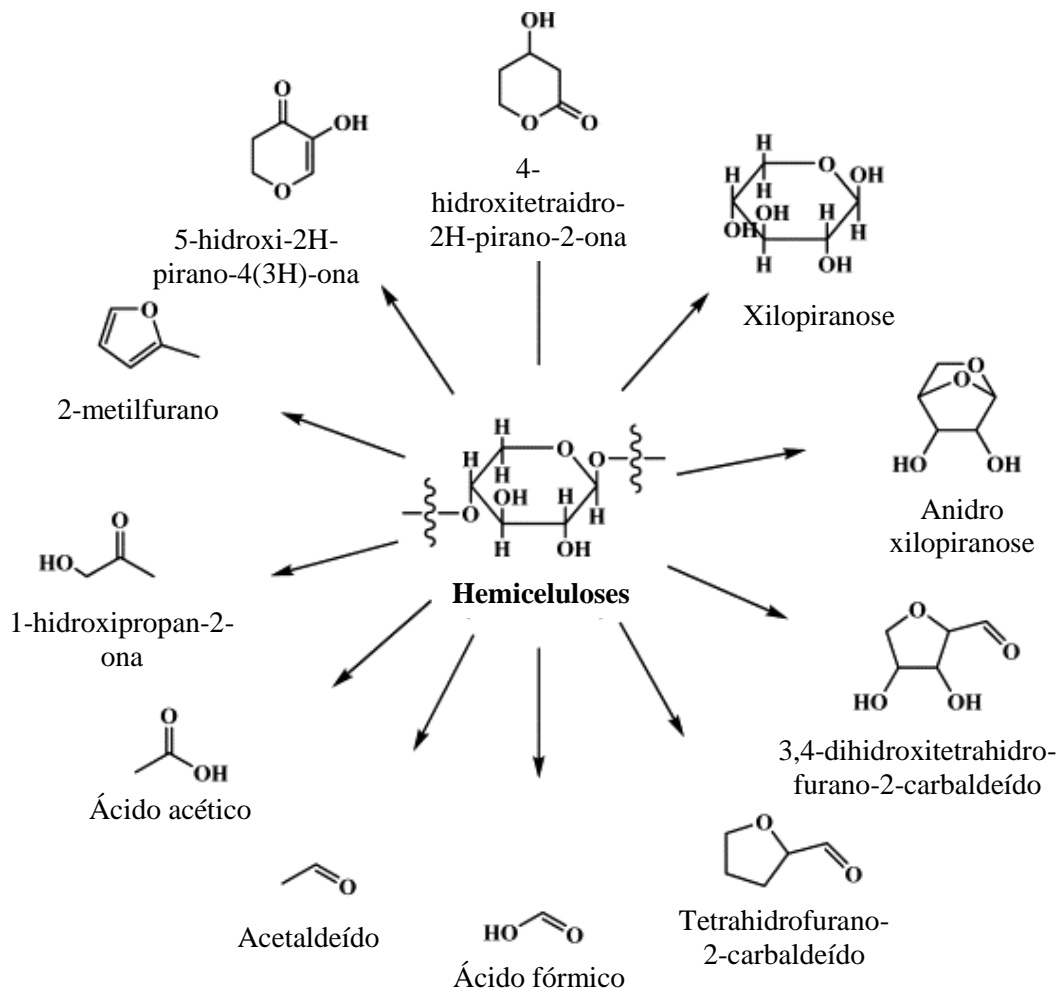
Fonte: Adaptado de Kanaujia e colaboradores (2014).

As hemiceluloses se decompõem, principalmente, na faixa de temperatura de 210°C a 370°C (QUAN; GAO; SONG, 2016). O mecanismo de decomposição das hemiceluloses é similar ao da celulose. O ácido acético formado a partir da decomposição das hemiceluloses

são provenientes dos grupos carboxílicos presentes nos ácidos urônicos (COLLARD; BLIN, 2014).

Na Figura 7 estão representadas algumas moléculas formadas a partir da pirólise de hemiceluloses.

Figura 7 – Compostos produzidos na pirólise de hemiceluloses.

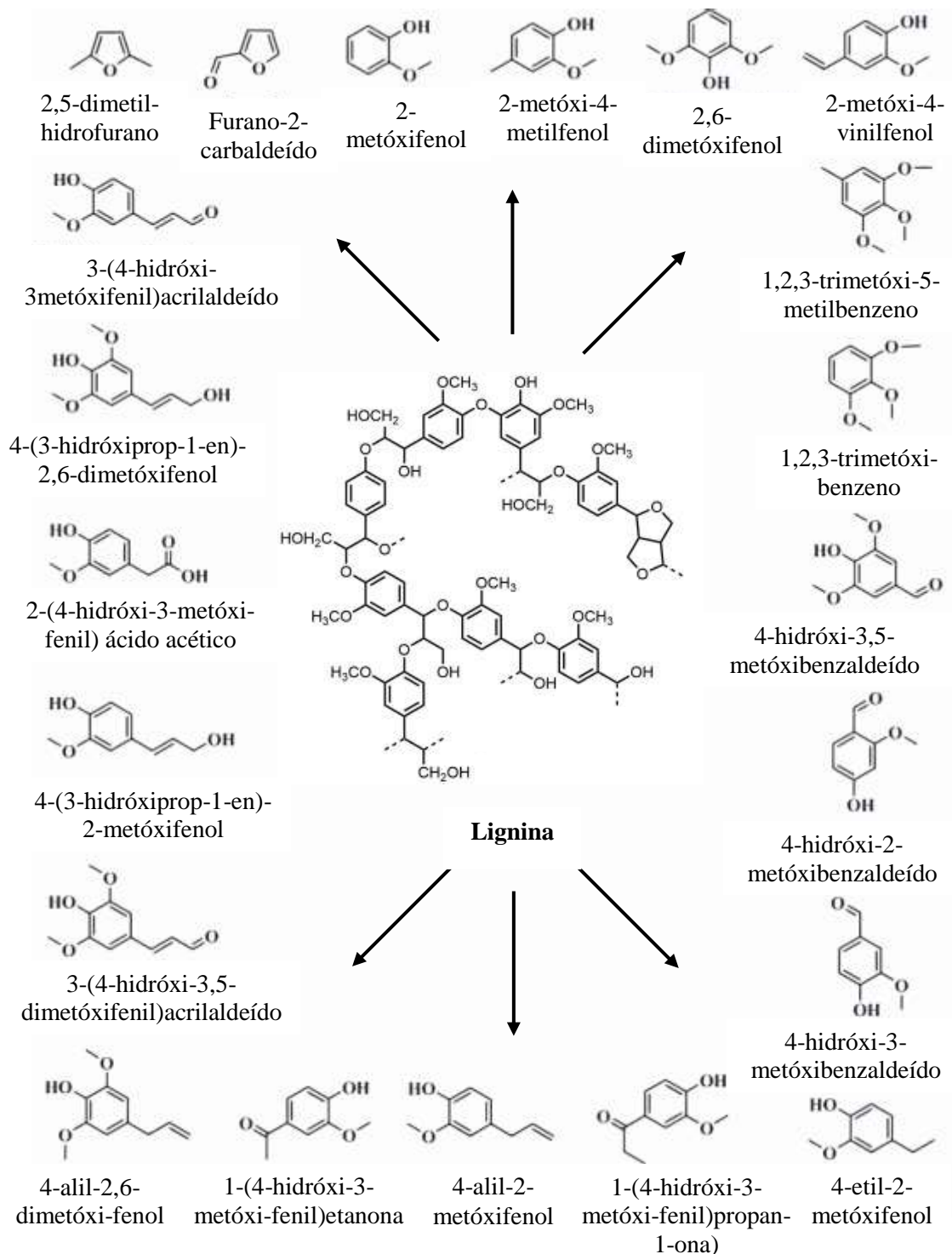


Fonte: Adaptado de Kanaujia e colaboradores (2014).

A decomposição da lignina ocorre em uma ampla faixa de temperatura, 200°C até 600°C. Os anéis aromáticos são muito estáveis em atmosfera inerte e são responsáveis, principalmente, pela formação de carvão. O mecanismo de decomposição da lignina envolve reações de desidratação e fragmentação. A quebra das ligações monoméricas leva a formação de compostos fenólicos (COLLARD; BLIN, 2014).

Na Figura 8 estão representados diversos compostos produzidos da pirólise de lignina.

Figura 8 – Compostos formados da pirólise de lignina.



Fonte: Adaptado de Kanaujia e colaboradores (2014) e Kazmi e colaboradores (2019).

A formação dos compostos da pirólise de biomassa lignocelulósica e o rendimento dos produtos são influenciados por diversos fatores como o tipo de biomassa, temperatura da



reação, taxa de aquecimento, atmosfera da reação e tempo de residência dos vapores. Investigar esses parâmetros na pirólise é fundamental para melhor compreensão do processo.

### 3.3.3.1 Parâmetros que influenciam a pirólise

A proporção de celulose, lignina e hemiceluloses varia entre as biomassas lignocelulósicas. Uma vez que cada um destes componentes apresentam características termoquímicas e vias de reações diferentes, os produtos formados na pirólise de diferentes biomassas apresentam diferenças na composição e rendimento dos produtos formados (HUANG et al., 2012).

Na Tabela 3 estão representadas as composições químicas de algumas biomassas e o rendimento dos produtos da pirólise. Os ensaios de pirólise foram realizados nas mesmas condições: temperatura de pirólise de 500°C, tempo de residência dos vapores de 2 a 3 segundos, taxa de alimentação da biomassa ao reator de 10 kg h<sup>-1</sup> e granulometria da biomassa menor que 5,0 mm. Observa-se que o rendimento dos produtos varia para as diferentes biomassas. Os autores observaram redução na formação de água com o aumento do teor de lignina. As biomassas com maiores teores de celulose produziram mais bio-óleo. As biomassas com maiores teores de cinzas (A) produziram mais biocarvão e gases e conseqüentemente menos bio-óleo. A madeira macia que apresenta o maior teor de celulose e menor de cinzas apresentou o maior rendimento de bio-óleo e menor rendimento de biocarvão.

Tabela 3 – Composição química de algumas biomassas e o rendimento dos produtos da pirólise.

<b>Biomassa</b>	<b>Cel. (%)</b>	<b>Hem. (%)</b>	<b>Lig. (%)</b>	<b>Ext. (%)</b>	<b>A (%)</b>	<b>Biocarvão (%)</b>	<b>Bio-óleo (%)</b>	<b>Água (%)</b>	<b>Gases (%)</b>
Palha de milho	40,7	26,6	26,0	6,6	4,3	20,8	31,5	12,0	28,8
Caule de colza	40,0	14,0	17,0	29,0	7,8	28,8	17,9	19,3	32,4
Caule de girassol	33,0	18,0	23,0	26,0	14,4	31,4	17,8	13,3	30,9
Palha de trigo	45,0	16,1	24,1	14,8	6,8	23,7	30,1	13,8	24,8
Madeira macia	51,6	9,2	30,6	8,7	0,5	13,9	52,9	11,1	20,3

Cel.: celulose; Hem.; hemiceluloses; Lig.: lignina; Ext.: extrativos; A: cinzas.

Fonte: Adaptado de Tröeger, Richter e Stahl (2013).

Em trabalho desenvolvido por Stefanidis e colaboradores (2014) foi estudado a pirólise dos constituintes da biomassa (celulose, xilano e lignina) separadamente e duas misturas dos constituintes: mistura 1 (50% celulose e 50% xilano) e mistura 2 (33,3% celulose, 33,3% xilano e 33,3% lignina). Na pirólise de celulose pura foram obtidos 10% de gases, 21% de biocarvão e 69% de bio-óleo. Na pirólise de xilano foram obtidos 21% gases, 35% de biocarvão e 44% de bio-óleo. Para a decomposição da lignina foram obtidos 10% de gases, 48% de biocarvão e 42% de bio-óleo. Já na mistura 1 foram obtidos 22% de gases, 30% de sólidos e 48% de bio-óleo. Para a mistura 2, foram obtidos 18% de gases, 36% de biocarvão e 46% de bio-óleo. Observou-se que a celulose favoreceu a formação de bio-óleo, a lignina favoreceu a formação de biocarvão e a hemiceluloses favoreceram a formação de gases e bio-óleo. Os compostos majoritários identificados por GC/MS na pirólise celulose foram os açúcares (70%), para o xilano os compostos fenólicos (17%) e cetonas (23%) e para a lignina compostos fenólicos (60%). Na mistura 1 os compostos majoritários foram os fenólicos (12%), cetonas (25%) e açúcares (18%). Na mistura 2 os compostos majoritários também foram os fenólicos (42%), cetonas (10%) e açúcares (11%).

Bensidhom e colaboradores (2018) avaliaram a pirólise de diversas biomassas provenientes do cultivo de óleo de palma em reator de leito fixo na temperatura de 500°C e taxa de aquecimento de 15°C min<sup>-1</sup>. O rendimento de bio-óleo variou de 17,03% a 25,99% para os diferentes tipos de biomassas. Os autores obtiveram rendimento máximo de biocarvão de 36,66%. O rendimento de gases variou de 39,10% a 46,31%. Os autores atribuíram os diferentes rendimentos dos produtos de pirólise aos diferentes teores de celulose, hemiceluloses e lignina. As biomassas com maiores teores de celulose apresentaram maior rendimento de bio-óleo. Os autores acreditam que teor de cinzas pode ter influenciado no rendimento dos produtos, uma vez que estas podem catalisar reações de craqueamento no processo de pirólise. Além disso, os autores atribuíram o rendimento dos produtos à outros fatores, como a configuração do reator, o fluxo de N<sub>2</sub> e o sistema de condensação.

Varma e Mondal (2017) estudaram os efeitos da taxa de aquecimento, da temperatura final da pirólise, do tamanho de partícula e do fluxo de N<sub>2</sub> na pirólise bagaço de cana-de-açúcar. Os autores observaram que o aumento da temperatura de 350°C para 600°C proporciona maior formação de bio-óleo. A temperatura tem a função de fornecer calor para a decomposição e fragmentação da biomassa. O aumento no rendimento de bio-óleo se deve ao fato de que o aumento da temperatura proporciona maior decomposição da biomassa. Para temperaturas maiores que 600°C o rendimento de bio-óleo diminui. A diminuição do rendimento do bio-óleo está relacionada às reações secundárias de craqueamento do vapor de

pirólise com conseqüente formação de mais produtos gasosos. Além disso, o aumento da temperatura também proporciona maior decomposição do biocarvão fazendo com que o rendimento de gases aumente. Com relação à taxa de aquecimento, foi observado que o aumento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  para  $50^{\circ}\text{C min}^{-1}$  aumentou o rendimento de bio-óleo, pois a maior taxa de aquecimento reduz as limitações de transferência de calor e massa durante a pirólise. Não foi observado efeito significativo no rendimento de bio-óleo ao aumentar o tamanho de partícula menor que 0,25 mm para partículas com tamanho de 1 mm a 1,7 mm. No entanto, o rendimento de biocarvão aumentou de 27,32% para 38,29% com o aumento do tamanho de partícula, o que pode ser justificado pelo fato de que em partículas maiores o gradiente de temperatura é maior o que provavelmente aumentou o rendimento de biocarvão e diminuiu o rendimento de bio-óleo e gases. O fluxo de gás inerte relaciona-se com o tempo de residência dos vapores no reator. Um elevado fluxo de gás inerte remove rapidamente os vapores da pirólise a partir da zona quente do reator minimizando reações secundárias de craqueamento, tais como, reação de oxidação parcial, despolimerização e recondensação. Foi observado aumento no rendimento de bio-óleo de 39,535% para 44,95% ao aumentar a vazão de  $\text{N}_2$  de 50 para  $100 \text{ mL min}^{-1}$ . No entanto, o aumento da vazão para  $200 \text{ mL min}^{-1}$  reduziu o rendimento de bio-óleo para 41,89%. Os autores justificaram a redução no rendimento do bio-óleo com o fato de que o aumento na vazão de  $\text{N}_2$  retirou parte dos componentes voláteis sem a devida condensação.

Na maioria dos trabalhos descritos na literatura, a influência dos parâmetros experimentais no rendimento dos produtos de pirólise é avaliada de forma univariada, ou seja, um parâmetro é avaliado enquanto os outros são mantidos constantes. Neste processo não é possível avaliar o efeito entre os parâmetros e, além disso, o número de experimentos tende a ser grande, demandando mais tempo na execução dos experimentos e elevando o custo da pesquisa. O efeito entre os parâmetros no rendimento dos produtos da pirólise pode ser avaliado por meio da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR).

### **3.4 Metodologia de Superfície de Resposta**

A MSR foi desenvolvida na década de 50 por Box e Wilson (1951) e consiste de técnicas matemáticas e estatísticas que são baseadas no ajuste dos dados experimentais a um modelo polinomial com o intuito de fazer previsões estatísticas sobre o processo. Esta metodologia é aplicada quando o conjunto de respostas é influenciado por diversos

parâmetros. O intuito é otimizar os níveis destes parâmetros de modo a obter o melhor desempenho (BEZERRA et al., 2008).

Inicialmente, devem ser selecionados os parâmetros a serem estudadas e os níveis destes parâmetros. Definido os parâmetros e o nível destes, deve-se escolher um planejamento experimental. O planejamento experimental consiste de uma matriz composta pelas diferentes combinações dos níveis dos parâmetros que estão sendo estudadas. Após a obtenção das respostas experimentais, o ajuste dos dados a uma função polinomial deve ser avaliado por tratamentos matemáticos estatísticos. A necessidade de realizar deslocamento em direção à região ótima deve ser avaliada. A última etapa da MSR é a obtenção dos valores ótimos para os parâmetros (BEZERRA et al., 2008).

No Quadro 1 estão representados alguns trabalhos que utilizaram MSR na avaliação dos parâmetros experimentais no rendimento de bio-óleo. No trabalho desenvolvido por Mantilla e colaboradores (2014) na pirólise de bagaço de cana-de-açúcar e cachos de palma, a temperatura foi o parâmetro mais significativo. Já o tamanho de partícula apresentou efeito não significativo, ou seja, este parâmetro não apresentou influência no rendimento de bio-óleo. Além disso, a interação entre a temperatura e o tamanho de partícula também apresentaram efeito não significativo no rendimento de bio-óleo. O tempo de residência dos vapores apresentou efeito significativo apenas para a biomassa de cachos de palma, em que foram utilizados tempos menores do que para o bagaço de cana-de-açúcar. Os autores concluíram que o tempo de residência pode ser significativo quando seu valor é baixo.

No processo de pirólise de casca de Bambara (MOHAMMED et al., 2017a), os parâmetros temperatura e vazão de  $N_2$  influenciaram no rendimento de bio-óleo e biocarvão. No entanto, para o rendimento de gases apenas a temperatura apresentou influência significativa. A interação entre os parâmetros temperatura e vazão de  $N_2$  e taxa de aquecimento e vazão de  $N_2$  apresentam influência sobre o rendimento de bio-óleo. Para o rendimento de biocarvão e gases, apenas a interação entre a temperatura e a vazão de  $N_2$  apresentou influência no rendimento.

Na pirólise de grama Napier (MOHAMMED et al., 2017b), a temperatura, a vazão de  $N_2$ , a taxa de aquecimento, a interação entre a temperatura e a vazão de  $N_2$  e a interação entre a temperatura e a taxa de aquecimento apresentaram efeitos significativos para o rendimento de bio-óleo. Para o rendimento de biocarvão, apenas a temperatura apresentou influência. Já para o rendimento de gases, a temperatura, taxa de aquecimento, a interação entre a temperatura e a vazão de  $N_2$  e a interação entre a temperatura e a taxa de aquecimento apresentaram influência.

Quadro 1 – Trabalhos que empregaram MSR para avaliação dos parâmetros experimentais no rendimento de bio-óleo da pirólise de biomassa.

<b>Biomassa</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>Planejamento experimental</b>	<b>Condições ótimas</b>	<b>Rendimento de bio-óleo (%)</b>	<b>Referência</b>
Bagaço de cana-de-açúcar	Temperatura: 460 – 562°C Tempo de residência dos vapores: 33,03 s – 77,31 s Tamanho de partícula: <0,5 mm – 1,0-1,4 mm	Método Simplex	Temperatura: 560°C Tempo de residência dos vapores: 77,3 s Tamanho de partícula: 0,5 -0,85 mm	53,4	(MANTILLA et al., 2014)
Cachos de palma	Temperatura: 460 – 603°C Tempo de residência dos vapores: 22,58 s – 49,95 s Tamanho de partícula: <0,5 mm – 1,0-1,4 mm	Método Simplex	Temperatura: 540°C Tempo de residência dos vapores: 31,26 s Tamanho de partícula: <0,5 mm	48,4	(MANTILLA et al., 2014)
Casca de amendoim Bambara	Temperatura: 450 – 750°C Taxa de aquecimento: 20 – 50°C min <sup>-1</sup> Vazão de N <sub>2</sub> : 5,0 – 20,0 L min <sup>-1</sup>	Planejamento Composto Central	Temperatura: 600°C Taxa de aquecimento: 50°C min <sup>-1</sup> Vazão de N <sub>2</sub> : 11,0 L min <sup>-1</sup>	36,49	(MOHAMMED et al., 2017a)
Gramma Napier	Temperatura: 450 – 750°C Taxa de aquecimento: 20 – 50°C min <sup>-1</sup> Vazão de N <sub>2</sub> : 5,0 – 25,0 L min <sup>-1</sup>	Planejamento Composto Central	Temperatura: 600°C Taxa de aquecimento: 50°C min <sup>-1</sup> Vazão de N <sub>2</sub> : 5 L min <sup>-1</sup>	50,57	(MOHAMMED et al., 2017b)
<i>Euphorbia rigida</i>	Temperatura: 300 – 700°C Taxa de aquecimento: 100 – 500°C min <sup>-1</sup> Vazão de N <sub>2</sub> : 50 – 250 mL min <sup>-1</sup>	Planejamento Composto Central	Temperatura: 600°C Taxa de aquecimento: 200°C min <sup>-1</sup> Vazão de N <sub>2</sub> : 100 mL min <sup>-1</sup>	35,3	(KILIÇ; PÜTÜN; PÜTÜN, 2014)

Fonte: Do autor (2019).

Na pirólise de *Euphorbia rigida* (KILIÇ; PÜTÜN; PÜTÜN, 2014) apenas a temperatura, taxa de aquecimento e vazão de N<sub>2</sub> contribuem para o rendimento de bio-óleo. As interações entre os parâmetros não apresentaram efeito significativo.

### **3.5 Produtos da pirólise: características e aplicações**

#### **3.5.1 Bio-óleo**

O bio-óleo é constituído por diversos compostos como ácidos carboxílicos, aldeídos, fenóis, álcoois, furanos, piranos, éteres, ésteres e açúcares. Ele pode se apresentar em duas fases, uma fase aquosa e outra orgânica. Em geral, a fase aquosa apresenta elevado teor de ácidos carboxílicos e a fase orgânica apresenta teor elevado de fenóis (CARVALHO et al., 2017; CHARON et al., 2015).

O bio-óleo já foi testado em diversas aplicações como, por exemplo, na produção de eletricidade e calor em caldeiras. Além disso, ele pode ser utilizado na produção de surfactantes, polímeros, agroquímicos, fertilizantes e fabricação de adesivos (XIU; SHAHBAZI, 2012). Porém, ele apresenta algumas características indesejadas que dificulta sua utilização direta em motores. Tais características incluem: pH baixo, viscosidade elevada e elevados teores de água e oxigênio (KAN et al., 2016).

Asadullah e colaboradores (2013) caracterizaram o bio-óleo de palmeira obtido na pirólise a 500°C em reator de leito fluidizado. O pH do bio-óleo foi de 2,5 e a densidade de 1040 kg m<sup>-3</sup>, o que é significativamente elevado se comparado ao óleo combustível (855 kg m<sup>-3</sup>). A elevada densidade pode ser atribuída aos compostos pesados no bio-óleo, como fenol. A acidez elevada é atribuída aos ácidos, como ácido acético. Além disso, o teor de água obtido no bio-óleo foi de 71% na fase aquosa e 16% na fase orgânica.

O elevado teor de oxigênio influencia o poder calorífico superior (PCS) do bio-óleo. O PCS pode ser definido como a quantidade de calor disponível na biomassa, incluindo o calor latente de vaporização da água no combustível e nos produtos da reação. O PCS pode ser determinado de modo aproximado a partir da análise elementar por meio da Equação 1 (BASU, 2010; CAI et al., 2017).

$$PCS \text{ (MJ kg}^{-1}\text{)} = 0,3491 \times C + 1,1783 \times H + 0,1005 \times S - 0,1034 \times O - 0,0151 \times N - 0,0211 \times A \quad (1)$$

em que PCS é o poder calorífico superior, C, H, S, O e N são os percentuais, em relação à massa seca do combustível, de carbono, hidrogênio, enxofre, oxigênio e nitrogênio, e A é o percentual de cinzas.

Além do PCS, também pode ser estimado o poder calorífico inferior (PCI). O PCI pode ser definido como a quantidade de calor liberada pela combustão total de uma quantidade de combustível menos o calor de vaporização da água na combustão dos produtos. O PCI pode ser calculado pela Equação 2 (BASU, 2010; KAN et al., 2016).

$$PCI \text{ (MJ kg}^{-1}\text{)} = PCS - 218,3 \times H \quad (2)$$

em que, PCI é o poder calorífico inferior, PCS é o poder calorífico superior e H é o teor de hidrogênio.

O PCI dos bio-óleos está compreendido aproximadamente na faixa de 13 a 18 MJ kg<sup>-1</sup> (BASU, 2010).

Com o intuito de melhorar a qualidade do bio-óleo, vários procedimentos são relatados na literatura, tais como: processos físicos, químicos e catalíticos. Os processos físicos incluem procedimentos como a filtração do vapor quente e formação de emulsões. Os processos químicos incluem remoção de cinzas, hidrotratamento, craqueamento catalítico dos vapores, esterificação e gaseificação para síntese de hidrocarbonetos e álcoois. Os processos catalíticos incluem, principalmente, craqueamento com zeólitas e outros catalisadores (BRIDGWATER, 2012).

Diversos autores vêm estudando a pirólise catalítica de biomassa. Mendes e colaboradores (2016) investigaram o processo de pirólise catalítica de bagaço de cana-de-açúcar e uma biomassa comercial de pinheiro. Os autores utilizaram os catalisadores ZSM-5 e sílica (como material de referência) no processo de pirólise. A ZSM-5 contribuiu para a formação de produtos gasosos menos oxigenados e uma fase líquida rica em hidrocarbonetos e compostos aromáticos como tolueno, xileno e etilbenzeno, comparado com a utilização da sílica. A utilização da sílica como catalisador contribuiu para uma fase líquida rica em cetonas e aldeídos.

Murata e colaboradores (2012) também investigaram a pirólise catalítica de resíduos de *Jatropha curcas* empregando zeólita, H-ZSM-5, e também observaram maior seletividade aos hidrocarbonetos aromáticos.

Li e colaboradores (2017a) investigaram a pirólise catalítica de duas biomassas lignocelulósicas utilizando zeólita modificada com Fe, Zr e Co. A utilização da zeólita modificada com Fe favoreceu a formação de naftaleno e 1-metilnaftaleno. A zeólita modificada com Zr favoreceu a formação de benzeno e *p*-xileno. A zeólita modificada com Co melhorou a seletividade para os compostos tolueno e *p*-xileno.

### 3.5.2 Biocarvão

A elevada porosidade, a presença de grupos funcionais na superfície e a composição mineral, têm possibilitado a aplicação do biocarvão como adsorvente de contaminantes. A porosidade do biocarvão de pirólise apresenta uma faixa de 0,010 a 0,190 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Esta é aumentada com o aumento da temperatura de pirólise, pois temperaturas maiores proporcionam maior degradação dos constituintes da biomassa. Conseqüentemente, a área superficial também aumenta. A área superficial de biocarvão de pirólise apresenta faixa de 4,0 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> a 642 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Os grupos funcionais que contribuem para a adsorção incluem grupos carboxílicos, amino e hidroxilas (LI et al., 2017b).

O biocarvão de pirólise também pode ser utilizado para sequestro de carbono, pode auxiliar na nutrição de plantas evitando que minerais sejam lixiviados e aumenta o pH de solos ácidos. Eles também podem ser utilizados como catalisadores e como suportes para catalisadores (QIAN et al., 2015).

### 3.5.3 Gases

Os gases provenientes do processo de pirólise são constituídos por compostos como CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Sua composição é influenciada, principalmente, pela temperatura de pirólise e pela composição da biomassa (PASANGULAPATI et al., 2012). Strezov, Evans e Hayman (2008) verificaram que temperaturas inferiores a 500°C favorecem a formação de CO e CO<sub>2</sub>. Entretanto, temperaturas superiores a 500°C favorecem a formação de hidrocarbonetos.



Antes da utilização do gás de pirólise é necessário realizar alguns tratamentos de modo a eliminar componentes indesejáveis tais como alcatrão, pó, metais pesados volatilizados, vapor de água e  $\text{NH}_3$ . Além disso, o gás de pirólise pode ser utilizado para pré-aquecer o gás inerte da pirólise ou pode ser devolvido ao reator e utilizado como gás transportador (KAN et al., 2016).

A pirólise é realizada em equipamentos denominados reatores. O reator é o ponto principal no processo de pirólise, uma vez que ele influencia na eficiência dos produtos formados.

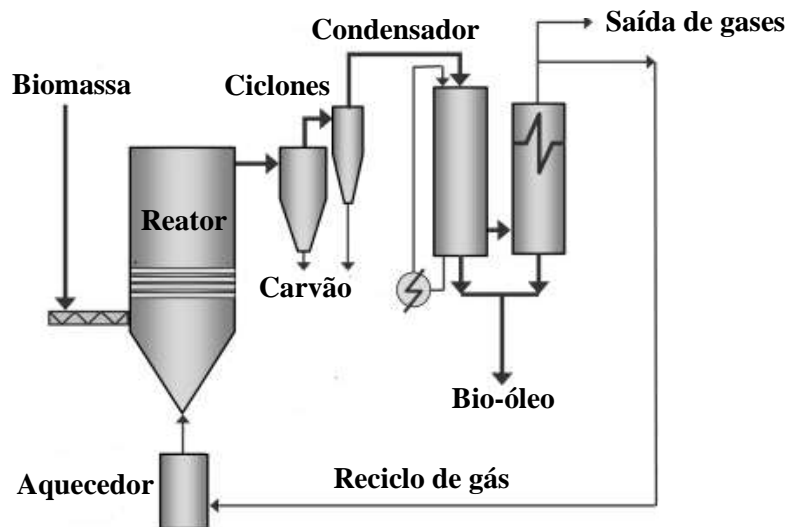
### 3.5.4 Tipos de reatores

Existem vários tipos de reatores que podem ser utilizados para pirólise de biomassa, tais como: reator de leito fluidizado, leito fluidizado circulante, ablativo, cone rotativo, rosca sem fim, a vácuo, leito fixo e micro-ondas. Alguns destes foram projetados para maximizar a formação de bio-óleo e apresentam características específicas.

#### 3.5.4.1 Reator de leito fluidizado

O reator de leito fluidizado, Figura 9, apresenta eficiente controle de temperatura e transferência de calor (BRIDGWATER, 2012).

Figura 9 – Esquema de um reator típico de leito fluidizado.



Fonte: Adaptado de Bridgwater (2012).

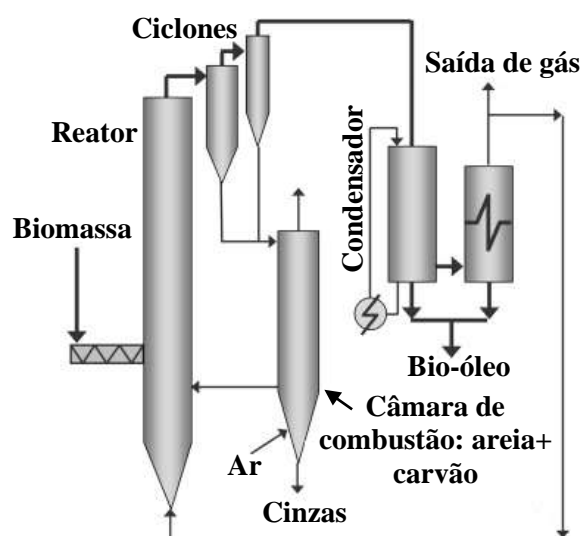
Nos reatores de leito fluidizado, podem ser alcançadas elevadas taxas de transferência de calor devido à presença de partículas de areia no leito de fluidização. O calor é gerado por meio de resistências elétricas e transferido para as partículas de areia e biomassa. A transferência de calor da areia para a biomassa é eficiente devido a presença de muitas partículas, no entanto, a transferência de calor das resistências para a biomassa é reduzida (VENDERBOSCH; PRINS, 2010).

O rendimento de bio-óleo neste tipo de reator pode atingir até 70-75% e são requeridas pequenas partículas de biomassa (2-3 mm) de modo a obter elevadas taxas de transferência de calor. Além disso, o tempo de residência dos vapores e sólidos é controlado pelo fluxo de gás. Uma vez que o biocarvão atua como catalisador de craqueamento para os vapores, este deve ser removido de forma rápida e eficaz (BRIDGWATER, 2012).

### 3.5.4.2 Reator de leito fluidizado circulante

O reator de leito fluidizado circulante, Figura 10, apresenta características similares ao reator de leito fluidizado, exceto pelo fato de que o tempo de residência dos vapores e do biocarvão são os mesmos, acarretando em presença de biocarvão no bio-óleo. Este inconveniente pode ser resolvido por um sistema de remoção de biocarvão.

Figura 10 – Esquema de um reator de leito fluidizado circulante.



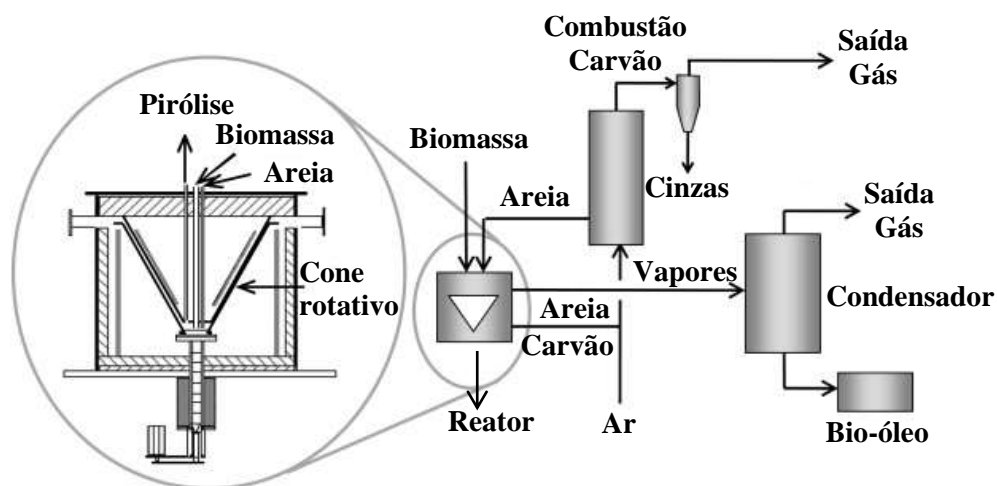
Fonte: Adaptado de Bridgwater (2012).

Neste sistema, a areia é arrastada juntamente com o biocarvão para uma câmara de combustão onde o biocarvão é queimado e a areia quente é recirculada para o reator (VENDERBOSCH; PRINS, 2010).

### 3.5.4.3 Reator de cone rotativo

No reator de cone rotativo, Figura 11, a biomassa é misturada com areia e o transporte é realizado por forças centrífugas em vez de gás inerte. A centrifugação transporta a biomassa e a areia quente até um cone rotativo aquecido; os vapores são coletados e processados; o biocarvão e a areia são transportados para um reator de leito fluidizado localizado ao redor do cone rotativo e são transportados para uma câmara de combustão onde o biocarvão é queimado para aquecer a areia; por fim a areia quente é recirculada para a pirólise. Neste sistema, a necessidade de gás de transporte do reator é reduzida devido ao sistema rotativo. No entanto, há a necessidade de gás de transporte para o biocarvão e a areia. Podem ser obtidos rendimentos de bio-óleo de até 70% em reatores de cone rotativo (BRIDGWATER, 2012).

Figura 11 – Esquema de um reator de cone rotativo.



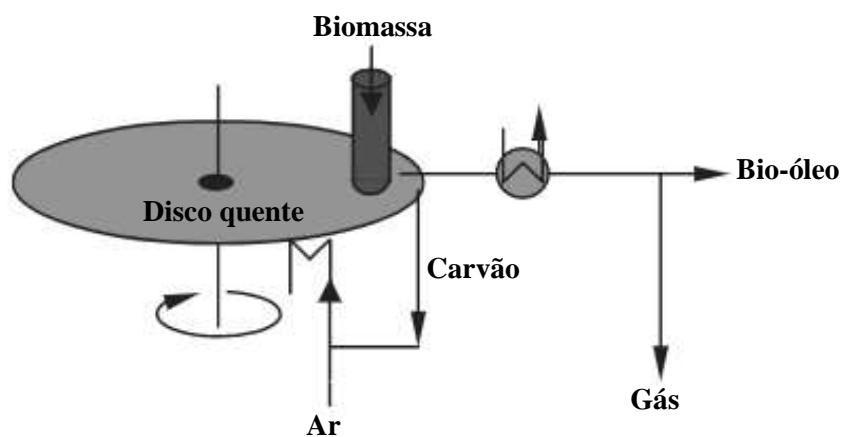
Fonte: Adaptado de Bridgwater (2012).

### 3.5.4.4 Reator ablativo

No reator ablativo a pirólise ocorre pela transferência de calor da parede do reator para a biomassa que está em contato com o reator sob pressão. As principais características do sistema de pirólise ablativa são: elevada pressão da biomassa com a

parede do reator, elevado movimento entre as partículas de biomassa e temperatura da parede do reator inferior a 600°C. Neste sistema a taxa de transferência de calor é pouco influenciada, uma vez que a biomassa está em contato direto com a parede do reator. A taxa de transferência de calor é limitada pelo tamanho de partículas, assim, para sistemas ablativos, partículas maiores podem ser utilizadas. Além disso, a ausência de gás inerte aumenta a pressão parcial dos vapores condensáveis facilitando a coleta do bio-óleo (VENDERBOSCH; PRINS, 2010; BRIDGWATER, 2012). Na Figura 12 está representada a configuração básica de um reator ablativo.

Figura 12 – Esquema de um reator de pirólise ablativa.



Fonte: Adaptado de Venderbosch e Prins (2010).

Para o aprimoramento do design de reatores e controle do processo de conversão, é fundamental conhecer os parâmetros cinéticos da pirólise. A análise termogravimétrica (TG) é um dos métodos mais utilizados para investigar a cinética de pirólise. Os parâmetros cinéticos são determinados por meio de modelos cinéticos.

### 3.6 Cinética da decomposição térmica

A compreensão da cinética de pirólise de uma matéria-prima é importante na elaboração de um projeto, avaliação da viabilidade e dimensionamento para aplicações industriais. A análise termogravimétrica é uma técnica analítica que mede as variações na medida da massa de uma amostra em função do tempo ou temperatura, sobre uma programação de temperatura e atmosfera controladas. A análise cinética da

decomposição da biomassa pode ser realizada por análise termogravimétrica utilizando um gás inerte, tal como, N<sub>2</sub> (CAI et al., 2017).

Os modelos cinéticos isoconversionais são amplamente utilizados em estudos cinéticos. Estes modelos se baseiam nas hipóteses de que a taxa de reação em uma determinada conversão depende apenas da temperatura e que a função de conversão e os parâmetros cinéticos em uma determinada conversão são independentes da taxa de aquecimento (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

### 3.6.1 Modelos de reação global

A cinética de decomposição térmica da biomassa, em geral, é baseada em uma única etapa e é expressa em condições exotérmicas pela Equação 3 (BROWN; DOLLIMORE; GALWEY, 1980).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)F(\alpha) = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}f(\alpha) \quad (3)$$

em que,  $t$  é o tempo,  $\alpha$  é o grau de conversão, ou extensão da reação,  $d\alpha/dt$  é a taxa do processo isotérmico,  $f(\alpha)$  é uma função de conversão que representa o modelo da reação usado,  $A$  é o fator pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação aparente,  $R$  é a constante dos gases e  $T$  a temperatura. O grau de conversão ( $\alpha$ ) pode ser definido como a fração em massa da biomassa que foi decomposta, podendo ser expressa conforme a Equação 4.

$$\alpha = \frac{m_i - m_a}{m_i - m_f} \quad (4)$$

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 (BROWN; DOLLIMORE; GALWEY, 1980). Em condições não isotérmicas, isto é, a amostra é aquecida a uma taxa constante  $\beta$  ( $dT/dt$ ), e a Equação 3 pode ser reescrita na Equação 5.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k(T)}{\beta} f(\alpha) = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (5)$$

em que:

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

A função de conversão é expressa por muitos autores como na Equação 7.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (7)$$

Na Equação 7,  $n$  representa a ordem de reação e  $1 - \alpha$  é fração restante do material volátil (BROWN; DOLLIMORE; GALWEY, 1980).

Integrando a Equação 5 da temperatura inicial  $T_0$  a  $T$  e a conversão inicial a  $\alpha$  obtém-se a Equação 8.

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (8)$$

Na Equação 8,  $g(\alpha)$  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).

Os modelos cinéticos mais utilizados são do tipo modelo de reação global, pois não necessitam de modelos específicos e os parâmetros cinéticos são obtidos como função da conversão e da temperatura (VYAZOVKIN, 1999). A  $E_a$  é estimada em extensões específicas de  $\alpha$ . Para este modelo, a taxa de reação para um dado  $\alpha$  depende apenas da temperatura. Além disso, o modelo de reação  $f(\alpha)$  é idêntico para um determinado  $\alpha$  para uma reação sob diferentes condições (ZHOU et al., 2003). No entanto, a desvantagem deste método é a série de experimentos que devem ser realizados para taxas de aquecimentos diferentes medidas para a mesma massa de amostra e vazão de gás (SLOPIECKA; BARTOCCI; FANTOZZI, 2012).

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-Sonnuse (KAS) e Starink, uma vez que apresentam boa concordância entre os resultados experimentais (SLOPIECKA; BARTOCCI; FANTOZZI, 2012; ÖZSIN; PÜTÜN, et. al, 2017).

### 3.6.2 Modelo de Friedman

O modelo de Friedman (1964) é baseado em um método diferencial, podendo ser representado pela Equação 9.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (9)$$

Aplicando o logaritmo neperiano à Equação 9, obtém-se a Equação 10:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (10)$$

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. A partir do coeficiente angular da reta de  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  versus  $1/T$ , obtém-se da  $E_a$ .

### 3.6.3 Modelo Flynn-Wall-Ozawa- (FWO)

O modelo de FWO (FLYNN; WALL, 1966; OZAWA, 1965) assume que a energia de ativação aparente permanece constante durante toda a reação.

Definindo que  $x \equiv E_a/RT$  e substituindo na Equação 8, obtém-se a Equação 11.

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} \int_0^{\infty} \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (11)$$

em que,  $p(x)$  é denominado integral de temperatura. Esta integral não apresenta uma solução analítica exata, mas pode ser estimada por meio de uma aproximação proposta por Doyle (1965), conforme Equação 12 (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

$$\log p(x) = -2,315 - 0,4567x, p/20 \leq x \leq 60 \quad (12)$$

Utilizando a aproximação de Doyle para a integral de temperatura e aplicando logaritmo na Equação 10, obtém-se o modelo de FWO representado pela Equação 13.

$$\log(\beta) = \log\left(\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right) - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (13)$$

em que,  $g(\alpha)$  é constante para um determinado valor de conversão. O coeficiente angular de  $-0,4567 \frac{E_a}{R}$  é utilizada para calcular a energia de ativação  $E_a$  do gráfico de  $\log(\beta)$  versus  $1/T$ .

#### 3.6.4 Modelo Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

O modelo KAS (KISSINGER, 1956; AKAHIRA; SUNOSE, 1971) é um modelo integral que utiliza outra aproximação de Doyle (1965), conforme Equação 14.

$$\log p(x) \cong \frac{e^{-x}}{x^2}, p/20 \leq x \leq 50 \quad (14)$$

Substituindo a Equação 14 na Equação 10 e aplicando a função logaritmo natural obtém-se a Equação de KAS (Equação 15).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (15)$$

O valor de  $E_a$  pode ser obtido pelo coeficiente angular  $\left(-\frac{E_a}{R}\right)$  do gráfico de  $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$  versus  $1/T$  para um determinado valor de conversão ( $\alpha$ ).



### 3.6.5 Modelo de Starink

O modelo de Starink (1996) é baseado na modificação dos métodos de Ozawa (1965) e Kissinger (1956). O modelo de Starink é dado pela Equação 16.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.8}}\right) = -A\left(\frac{E_a}{RT}\right) + C_1 \quad (16)$$

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

### 3.6.6 Modelo de reações paralelas e independentes

O modelo de reações paralelas e independentes considera a decomposição da biomassa em termos de seus pseudocomponentes (celulose, hemiceluloses e lignina). Neste modelo a taxa de decomposição da biomassa é dada pela soma das taxas de decomposição de cada componente, que pode ser considerado como a porcentagem do componente na biomassa (CARDOSO et al., 2011).

A relação da taxa de conversão com a temperatura para cada pseudocomponente pode ser dada por meio da seguinte relação de Arrhenius, conforme Equação 17 (VARHEGYI; ANTAL, 1989):

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = k_i (1 - \alpha_i)^{n_i} \quad (17)$$

em que  $k_i$  é a constante de taxa para o pseudocomponente  $i$  e  $n_i$  é a ordem de reação para o pseudocomponente  $i$ .

A conversão ( $\alpha$ ) da biomassa é dada pela Equação 4. Substituindo a Equação de Arrhenius na Equação 17, obtém-se a Equação 18 (VARHEGYI; ANTAL, 1989):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{0i} \exp\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right) (1 - \alpha)^{n_i} \quad (18)$$

em que,  $k_{0i}$  e  $E_{ai}$  são o fator pré-exponencial e a energia de ativação de Arrhenius, respectivamente, para o pseudocomponente  $i$ .

A taxa de reação global é a combinação linear das taxas de reações parciais, considerando a fração de massa de cada pseudocomponente, conforme a Equação 19 (VARHEGYI; ANTAL, 1989):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{i=1}^z c_i \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (19)$$

em que,  $z$  é o número de pseudocomponentes e  $c_i$  a fração mássica do pseudocomponente  $i$ .

Desse modo, a perda de massa em função do tempo é calculada pela Equação 20 (VARHEGYI; ANTAL, 1989).

$$\frac{dm^{calc}}{dt} = (m_0 - m_t) \sum_{i=1}^z c_i \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (20)$$

Os parâmetros da Equação 18 são estimados por avaliação dos dados experimentais, utilizando o método de mínimos quadrados não lineares. A função a ser minimizada é o somatório dos quadrados dos resíduos da Equação 21 (VARHEGYI; ANTAL, 1989).

$$S = \sum_{j=1}^z \left[ \left( \frac{dm}{dt} \right)_j^{obs} - \left( \frac{dm}{dt} \right)_j^{cal} \right]^2 \quad (21)$$

Na Equação 21,  $j$  é o número de dados utilizados,  $\left( \frac{dm}{dt} \right)_j^{obs}$  representa os dados obtidos

experimentalmente e  $\left( \frac{dm}{dt} \right)_j^{cal}$  representa os valores calculados pela Equação 20.

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Biomassa**

A torta de macaúba utilizada neste trabalho foi doada pelo grupo de pesquisa G-Óleo da Universidade Federal de Lavras. A biomassa corresponde ao mesocarpo do fruto após a extração mecânica do óleo e alguns resíduos de casca.

#### **4.1.1 Classificação granulométrica**

A torta de macaúba foi moída em moinho de facas tipo Wiley TE-650/1 (Tecnal) na Unidade experimental de Produção de Painéis de Madeira (Uepam) do Departamento de Ciências Florestais da Universidade Federal de Lavras. Depois de moída, foi submetida ao processo de extração (Soxhlet) do óleo residual, utilizando uma mistura de hexano: metanol (2:1) durante 4 horas. Em seguida a biomassa foi filtrada e deixada na capela até a completa evaporação dos solventes. A granulometria da biomassa foi classificada por um conjunto de peneiras padronizadas com diâmetro de abertura das malhas de 0,106 mm a 0,425 mm. Foram obtidas 3 faixas de granulometria da biomassa: 0,106 a 0,250 mm, 0,250 a 0,355 mm e 0,355 a 0,425 mm.

#### **4.1.2 Secagem da biomassa**

Antes dos ensaios de pirólise, a biomassa foi seca em estufa a  $60 \pm 5^\circ\text{C}$  por 15 horas. Este procedimento é necessário para remover a umidade natural da biomassa. Uma baixa temperatura de secagem foi utilizada de modo a evitar evaporação de voláteis.

### **4.2 Caracterização da biomassa**

A torta de macaúba foi caracterizada por meio de diversas técnicas, incluindo caracterização física (densidade aparente) e química (análise imediata, análise elementar, composição química, espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de energia dispersiva).

#### 4.2.1 Densidade aparente da biomassa

A densidade da biomassa é um parâmetro físico importante na compreensão do sistema logístico para manuseio e transporte (CAI et al., 2017). A densidade aparente da torta de macaúba foi realizada por meio da 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, a massa do picnômetro vazio foi medida em uma balança analítica. Em seguida, o picnômetro foi totalmente preenchido com água, tampado 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, e a massa do conjunto picnômetro-amostra foi determinada, adicionou-se éter de petróleo até a metade do picnômetro e com o auxílio de um bastão de vidro as bolhas foram retiradas por agitação. Após a decantação da amostra, o picnômetro foi preenchido com éter de petróleo, tampado 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 macaúba ( $\rho_{aparente}$ ) foi determinada em triplicata para as três granulometrias, de acordo com a Equação 22. A massa de amostra ( $m_{amostra}$ ) foi determinada pela diferença entre a massa do conjunto picnômetro-amostra e a massa do picnômetro.

$$\rho_{aparente} = \frac{m_{amostra}}{V_p - V_{éter}} \quad (22)$$

em que,  $\rho_{aparente}$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) é a densidade aparente da biomassa,  $m_{amostra}$  é massa da amostra,  $V_p$  é o volume do picnômetro e  $V_{éter}$  é o volume de éter.

#### **4.2.2 Análise imediata da biomassa**

A análise imediata fornece a quantidade de umidade, cinzas, voláteis e carbono fixo. Determinar a composição química imediata é importante em processos de pirólise, pois o rendimento dos produtos depende da quantidade de cada componente. A umidade representa a quantidade de água na biomassa. O teor de cinzas representa a quantidade de resíduo sólido que resta após a combustão completa da biomassa e corresponde aos minerais presentes na biomassa. Os voláteis correspondem aos vapores condensáveis e não condensáveis liberados da biomassa quando aquecida. O carbono fixo é o resíduo sólido que permanece após a biomassa ser aquecida e os voláteis serem expelidos (CAI et al., 2017).

A composição química imediata foi determinada de acordo com a norma ASTM D1762-84. As análises foram realizadas em triplicata no Laboratório Multiusuário de Biomateriais do Departamento de Ciências Florestais da Universidade Federal de Lavras.

Para o teor de umidade, cerca de 1 g de biomassa (com precisão de 0,1 mg) foi colocada em um cadinho de porcelana previamente pesado e levado a uma estufa a  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  até massa constante. Os cadinhos foram transferidos para um dessecador para esfriarem e em seguida foram pesados para que o teor de umidade fosse determinado.

Os voláteis foram determinados com a mufla a  $950^\circ\text{C}$ . Os cadinhos tampados foram pré-aquecidos da seguinte forma: dois minutos na porta da mufla e três minutos na entrada da mufla. Em seguida, os cadinhos foram movidos para o fundo da mufla onde permaneceram por seis minutos com a porta da fechada. Os cadinhos foram esfriados em dessecador e pesados.

Para a determinação do teor de cinzas, os cadinhos destampados foram transferidos para mufla fria e foram aquecidos até  $750^\circ\text{C}$  e mantidos nessa temperatura por seis horas. Os cadinhos foram retirados da mufla, esfriados em dessecador e pesados. O teor de carbono fixo foi determinado por diferença.

#### **4.2.3 Análise elementar da biomassa**

Os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foram determinados utilizando equipamento Elementar Vario Micro Cube no Laboratório Multiusuário de Biomateriais do Departamento de Ciências Florestais da Universidade Federal de

Lavras. Na análise elementar, uma pequena massa de amostra é queimada na presença de oxigênio puro. No processo de combustão, o C é convertido em CO<sub>2</sub>, o H em H<sub>2</sub>O, o oxigênio em O<sub>2</sub>, o N em NO<sub>x</sub> e o S em SO<sub>2</sub>. Os gases produzidos são retirados da câmara de combustão, passados por uma coluna de separação, e por uma coluna para remover O<sub>2</sub> e converter NO<sub>x</sub> em N<sub>2</sub>. Os gases produzidos na combustão foram detectados por um detector de condutividade térmica e o oxigênio foi obtido por diferença

#### **4.2.4 Composição química da biomassa**

A análise de extrativos foi realizada por meio de três extrações utilizando como solventes tolueno e álcool etílico (2:1), álcool etílico e água quente, de acordo com a norma TAPP1 204 OM-88 (TECHINICAL ASSOCIATION OS THE PULP AND PAPER INDUSTRY), substituindo o solvente benzeno/álcool etílico por tolueno/álcool etílico.

A lignina insolúvel (Klason) foi determinada de acordo com a metodologia de Gomide e Demuner (1986) e o a lignina solúvel em ácido sulfúrico foi determinado de acordo com a metodologia de Goldschimid (1971).

A holocelulose foi determinada de acordo com a metodologia proposta por Browning (1963). Já o teor de celulose foi determinado de acordo com a metodologia de Kennedy, Philips e Willians (1987). O teor de hemiceluloses foi obtido por diferença.

#### **4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)**

A MEV/EDS foi utilizada com intuito de obter informações estruturais e químicas da torta de macaúba. Para a análise de MEV, as amostras foram montadas em um suporte *stubs*, com fita de carbono dupla face e colocadas sobre uma película de papel alumínio, posteriormente foram cobertas com uma fina camada de carbono em um evaporador modelo Union CED 020 e observadas em um microscópio eletrônico de varredura utilizando-se um aparelho LEO EVO 40 XVP, sob tensão de 25 kV. A composição química da torta de macaúba foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva por raios X em um aparelho Quantax XFlash 5010 Bruker. Para isto, foi realizado o mesmo preparo de amostra que foi realizado para análise de MEV, no entanto, foi utilizado banho de ouro. A quantificação dos elementos foi obtida por meio

do software Espirit 2.1. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras.

#### **4.2.6 Espectroscopia no infravermelho da biomassa**

Com intuito de determinar os grupos funcionais presentes na biomassa, esta foi analisada por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em aparelho Bruker Vertex 70V na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros foram obtidos com pastilhas de KBr utilizando 2 mg de amostra em 198 mg de KBr. As análises foram realizadas no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da Universidade Federal de Lavras.

#### **4.2.7 Análises termogravimétricas da biomassa**

Os ensaios termogravimétricos foram realizados com o intuito de avaliar a estabilidade e decomposição térmica da torta de macaúba e para determinar os parâmetros cinéticos. Estas foram realizadas utilizando um analisador Shimadzu DTG-60H da temperatura ambiente a 900°C, empregando taxas de aquecimento de 5, 10, 15, 20 e 25°C  $\text{min}^{-1}$ , sob fluxo contínuo de  $\text{N}_2$  a 50  $\text{mL min}^{-1}$ . A massa de amostra utilizada foi de 4 mg com granulometria menor que 75  $\mu\text{m}$ . Dados de massa, tempo e temperatura foram registrados utilizando o software do equipamento.

Utilizando os dados de massa, tempo e temperatura gerados pelo software do analisador, foi determinada a energia de ativação aparente para os modelos de reação de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sonnuse e Starink.

O modelo de reações paralelas e independentes foi implementado no software Scilab, versão 6.0.1. Os algoritmos utilizados para o modelo podem ser consultados no Apêndice A (CARDOSO, 2012).

### **4.3 Processo de pirólise**

#### **4.3.1 Pirólise analítica**

A pirólise analítica de todas as amostras foi realizada em equipamento CDS 5200. Uma quantidade de cada amostra foi inserida em um capilar de quartzo, com diâmetro de 2 mm, juntamente com lã de quartzo (inerte) em ambos os lados. A lã de

quartzo foi utilizada para garantir a permanência da amostra no centro do capilar. Em seguida, o conjunto foi posicionado próximo a uma resistência de platina e inserido no micropirolisador. O gás inerte empregado na pirólise analítica foi hélio 5.0 (pureza 99,999) e a pressão utilizada foi de 7 atm.

A taxa de aquecimento utilizada nas análises foi a máxima de  $20^{\circ}\text{C ms}^{-1}$ . As temperaturas de reação foram de 400, 500 e  $600^{\circ}\text{C}$ . Após atingir a temperatura final a resistência permaneceu aquecida por 10 s. As condições de pirólise adotadas, taxa de aquecimento e tempo de aquecimento da resistência foram escolhidas de acordo com literatura (CARDOSO; ATAÍDE, 2013).

A interface do pirolisador foi programada para permanecer a  $75^{\circ}\text{C}$  na condição de *stand-by* e aquecida a  $300^{\circ}\text{C}$  no momento da pirólise. Após o aquecimento, a temperatura de  $300^{\circ}\text{C}$  foi mantida por 1 minuto. A linha de transferência pirolisador/GC e a válvula do pirolisador permaneceram a  $280^{\circ}\text{C}$ .

Os vapores gerados pela pirólise analítica de cada amostra foram analisados com o auxílio de um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS QP2010 Plus). A coluna capilar utilizada para as análises foi a Rtx-1701 (60m x 0,25mm x 0,25 $\mu\text{m}$ ). Gás hélio com elevado grau de pureza (99,999) foi utilizado como gás de arraste com fluxo na coluna de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . Durante as análises, a temperatura do injetor foi mantida a  $250^{\circ}\text{C}$ , a temperatura da interface a  $270^{\circ}\text{C}$  e da fonte de ionização permaneceu em  $275^{\circ}\text{C}$ . A razão de *split* empregada foi de 1:90. A programação de temperatura utilizada no forno do cromatógrafo foi a seguinte: temperatura inicial de  $45^{\circ}\text{C}$  (mantida por 4 minutos) e, em seguida, aquecida até  $280^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de  $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

Ao final de cada ensaio de pirólise analítica, os resíduos foram retirados do tubo de quartzo e a limpeza foi realizada utilizando a função *clean* do pirolisador ( $1000^{\circ}\text{C}$  durante 5 s). Após três análises de micropirólise, foi realizada uma análise em branco (sem biomassa no pirolisador) para promover a limpeza da interface do pirolisador, da linha de transferência e da coluna de separação.

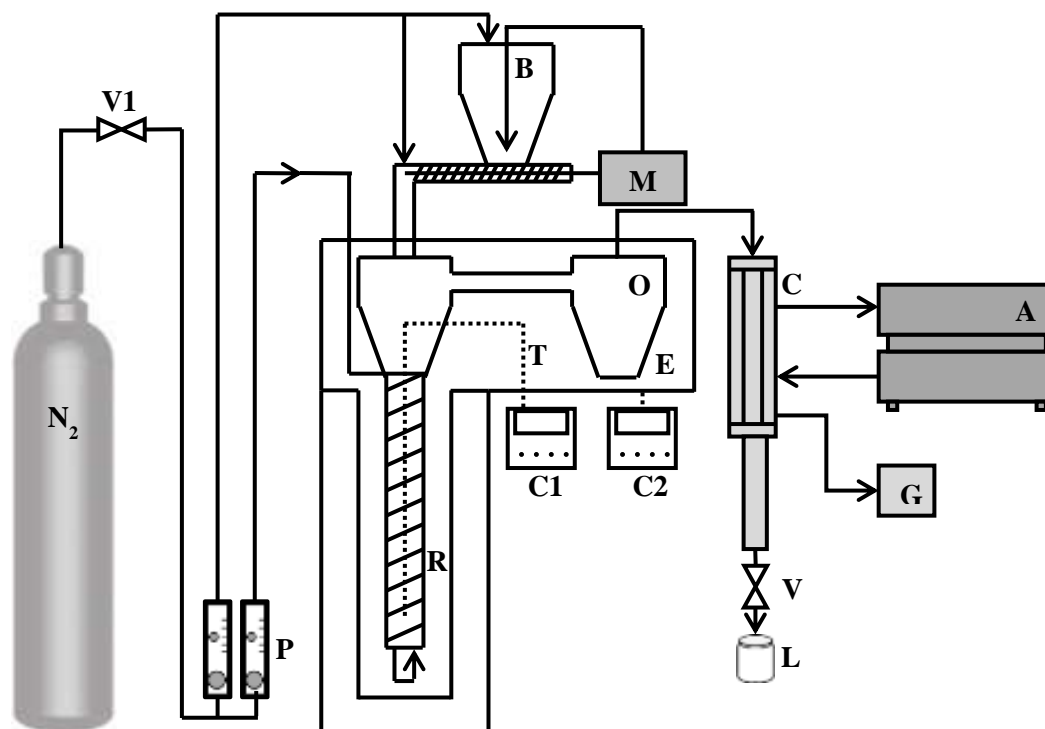
O processamento de dados foi realizado com a biblioteca de compostos NIST Versão 05 e os compostos com índice de similaridade maior que 80% foram registrados.



### 4.3.2 Sistema de pirólise

Os ensaios de pirólise da torta de macaúba foram realizados em reator desenvolvido e fabricado pela Termolab Ltda. A representação esquemática do reator pode ser observada na Figura 13.

Figura 13 – Esquema do reator de pirólise.



V1: válvula de controle de vazão de  $N_2$ ; B: alimentação da biomassa; M: motor utilizado no sistema de alimentação da biomassa; P: manômetro; R: reator; O: ciclone; E: estufa; C: condensador; A: sistema de resfriamento; G: saída dos vapores não condensáveis; V2: válvula de saída da fração líquida; L: frasco de coleta da fração líquida; T: termopar; C1: controlador de temperatura do forno; C2: controlador de temperatura da estufa.

Fonte: Do autor (2019).

O reator de pirólise é constituído de um forno elétrico, onde ocorre a conversão termoquímica, de um sistema de alimentação da biomassa, de um ciclone e um condensador.

Antes de entrar no forno, o  $N_2$  foi pré-aquecido e introduzido na parte inferior do reator. Além disso, uma segunda entrada de  $N_2$  na parte superior do reator é utilizada a uma vazão de  $100 \text{ mL min}^{-1}$  para manter a atmosfera do reator inerte.

A cada ensaio de pirólise foi escolhida a temperatura do forno e da estufa por meio de um painel localizado no reator. A temperatura da estufa em todos os ensaios foi

mantida em 200°C de modo a evitar reações de craqueamento dos voláteis e que o bio-óleo condensasse dentro do reator. A pirólise só era iniciada quando a temperatura do forno chegasse à temperatura desejada. A temperatura do forno foi monitorada por um termopar.

A biomassa seca foi alimentada de forma contínua e uniforme ao reator a uma taxa de 0,06 kg h<sup>-1</sup> por meio de um sistema de alimentação de rosca sem fim. Os ensaios de pirólise foram realizados durante uma hora.

Os vapores produzidos na pirólise foram conduzidos a um condensador a 4°C onde foram condensados. Os gases não condensáveis foram expelidos para fora do reator por meio de um sistema de exaustão.

Ao final de cada ensaio, o bio-óleo foi coletado em frasco de vidro, e sua massa mediada em balança analítica e armazenado na geladeira. Após o reator esfriar, o biocarvão foi retirado e sua massa foi medida em balança analítica. O rendimento dos produtos foi determinado utilizando as Equações 23 a 25. O rendimento de gases foi obtido por diferença.

$$\eta_{bio-óleo} = \frac{m_{bio-óleo}}{m_{biomassa}} \quad (23)$$

$$\eta_{carvão} = \frac{m_{carvão}}{m_{biomassa}} \quad (24)$$

$$\eta_{gases} = \frac{m_{biomassa} - m_{bio-óleo} - m_{carvão}}{m_{biomassa}} \quad (25)$$

Nas Equações 23 a 25,  $\eta_{bio-óleo}$ ,  $\eta_{carvão}$  e  $\eta_{gases}$  referem-se ao rendimento de bio-óleo, biocarvão e gases, respectivamente.  $m_{biomassa}$ ,  $m_{bio-óleo}$  e  $m_{carvão}$  são a massa de biomassa pirolisada, massa de bio-óleo e massa de biocarvão, respectivamente.

#### 4.4 Delineamento experimental

Os parâmetros temperatura, granulometria e vazão de N<sub>2</sub> foram escolhidos para avaliar a influência destes no rendimento dos produtos da pirólise. Para tanto, foi

utilizado um planejamento fatorial completo constituído de 11 ensaios, sendo 2n pontos fatoriais, sendo n o número de parâmetros, isto é, 8 pontos fatoriais e 3 pontos centrais. Os pontos centrais são necessários, pois é por meio deles que o erro experimental e a reprodutibilidade são estimados (BEZERRA et al., 2008).

Os níveis mínimo (-1), médio (0) e máximo (+1) dos parâmetros estão representados na Tabela 4.

Tabela 4 – Níveis dos parâmetros granulometria, temperatura e vazão de N<sub>2</sub>.

<b>Parâmetro</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>+1</b>
Granulometria (mm)	0,178	0,303	0,390
Temperatura (°C)	400	500	600
Vazão de N <sub>2</sub> (mL min <sup>-1</sup> )	500	800	1100

Fonte: Do autor (2019).

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 Chemoface, versão 1.61 (NUNES et al., 2012).

## **4.5 Identificação e caracterização dos produtos de pirólise**

### **4.5.1 Caracterização do bio-óleo**

Os compostos presentes no bio-óleo foram identificados por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC/MS) do tipo quadrupolo, modelo 7890A/5975C (Agilent) em triplicata. 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<sup>-1</sup>. A temperatura do injetor foi mantida a 300°C. A razão *split* utilizada foi de 10:1. A temperatura inicial do forno foi de 40°C, seguido de uma rampa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup> 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 70%. Antes das análises, os compostos presentes no bio-óleo foram extraídos utilizando clorofórmio. A fase do clorofórmio 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.

## **4.5.2 Caracterização do biocarvão**

### **4.5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura do biocarvão**

A MEV do biocarvão de pirólise da macaúba foi determinada conforme a metodologia do item 4.2.5. No entanto, o biocarvão não foi submetido a nenhum tipo de banho.

### **4.5.2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier do biocarvão**

Os grupos funcionais presentes no biocarvão de pirólise foram determinados de acordo com a metodologia do item 4.2.6. No entanto, a análise foi realizada por Refletância Total Atenuada (ATR), uma vez que a passagem de luz por uma pastilha de KBr com biocarvão é dificultada devido à baixa transparência.

### **4.5.2.3 Análise imediata do biocarvão**

A análise imediata do biocarvão de pirólise da torta de macaúba foi realizada utilizando a mesma metodologia do item 4.2.2.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização da torta de macaúba

#### 5.1.1 Densidade aparente

A densidade aparente da torta de macaúba utilizando o método de picnometria para as faixas de granulometria de 0,106 mm a 0,250 mm, 0,250 mm a 0,355 mm e 0,355 mm a 0,425 mm, está apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 – Densidade aparente da torta de macaúba nas granulometrias de 0,106 – 0,250 mm, 0,250 – 0,355 mm e 0,355 – 0,425 mm.

Granulometria (mm)	Densidade (g cm <sup>-3</sup> )	Desvio (g cm <sup>-3</sup> )
0,106 – 0,250	1,40	0,03
0,250 – 0,355	1,34	0,03
0,355 – 0,425	1,23	0,02

Fonte: Do autor (2019).

Foi observada uma tendência no valor da densidade inversamente proporcional ao tamanho de partículas da torta de macaúba, ou seja, ao aumentar a granulometria da biomassa a densidade diminui. Isso pode ser justificado pela heterogeneidade da biomassa.

A torta de macaúba apresentou densidade aparente maior do que outros tipos de biomassa tais como bagaço de sorgo (0,871 g cm<sup>-3</sup>), resíduo de tabaco (0,727 g cm<sup>-3</sup>) e casca de soja (1,051 g cm<sup>-3</sup>) (OLIVEIRA; CARDOSO; ATAÍDE, 2013).

#### 5.1.2 Análise imediata

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados da análise imediata da torta de macaúba e o desvio padrão quanto ao teor de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas, além de resultados encontrados na literatura para outras biomassas.

Resultado semelhante para os teores de voláteis, carbono fixo e cinzas para torta de macaúba estudada neste trabalho e a estudada por Evaristo e colaboradores (2016) foram parecidos. Os resultados encontrados foram semelhantes à torta de murumuru e tucumã que, assim como a macaúba, são frutos de palmeira.

Tabela 6 – Análise imediata da torta de macaúba e outras biomassas relatadas na literatura.

<b>Biomassa</b>	<b>Umidade (%)</b>	<b>Voláteis (%)</b>	<b>Carbono fixo (%)</b>	<b>Cinzas (%)</b>	<b>Referência</b>
Torta de macaúba	5,7±0,1	76,5±0,3	11,8±0,8	6,1±0,5	Este trabalho
Polpa de macaúba	-	84,9	11,6	3,5	(Evaristo et al., 2016)
Torta de tucumã	7,2	69,6	19,7	3,5	(Santos, 2013)
Torta de murumuru	5,2	73,9	19,3	1,6	(Santos, 2013)
Torta de mamona	7,2	65,2	23,3	4,2	(Santos, 2013)

Fonte: Do autor (2019).

A torta de macaúba apresentou teor de umidade de 5,7% e poderia ser utilizada no processo de pirólise sem secagem. A biomassa deve ser seca a menos de 10%, pois eleva o teor de água do bio-óleo, influenciando em suas características como baixa taxa de aquecimento (CARPENTER et al., 2014).

O teor de voláteis obtido para torta de macaúba (76,5%) é relativamente alto se comparado com outras biomassas, tais como, casca de arroz (68%) (YU et al., 2016) e torta de mamona (65,2%) (SANTOS, 2013). Maiores teores de voláteis tendem a formar mais bio-óleo e gases, uma vez que estes correspondem a hidrocarbonetos leves, monóxido de carbono, hidrogênio e compostos condensáveis (SOHRI et al., 2018).

A torta de macaúba apresentou um baixo teor de cinzas (6,1%) se comparado às outras biomassas, como, por exemplo, casca de arroz (18%) (YU et al., 2016). Entretanto, o teor de cinzas obtido por Evaristo e colaboradores (2016) para a polpa de macaúba foi menor que a obtida neste trabalho. A diferença entre esses valores pode estar relacionada com os resíduos de casca presente na torta de macaúba. O elevado teor de cinzas contribui para baixo poder calorífico da biomassa (MARRUGO; VALDÉS; CHEJNE, 2016). Além disso, os metais presentes nas cinzas podem catalisar as reações durante o processo de pirólise e influenciar no rendimento dos produtos da pirólise (EOM et al., 2012). O teor de carbono fixo para torta de macaúba neste trabalho foi de 11,8%.

### 5.1.3 Análise elementar

Na Tabela 7 estão apresentados os teores de carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e oxigênio da torta de macaúba e de outras biomassas relatadas na literatura.

Tabela 7 – Análise elementar da torta de macaúba e outras biomassas relatadas na literatura.

<b>Biomassa</b>	<b>C (%)</b>	<b>N (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>O (%)</b>	<b>Referência</b>
Torta de macaúba	40,2	2,1	5,2	0,4	46,7	Este Trabalho
Torta de macaúba	50,9	1,6	7,0	0,2	40,7	(Vieira et al., 2012)
Torta de tucumã	46,5	2,1	5,8	0,2	45,4	(Santos, 2013)
Torta de murumuru	46,1	1,4	5,9	0,1	46,5	(Santos, 2013)
Torta de mamona	49,0	2,8	5,5	0,1	42,6	(Santos, 2013)

C: carbono; N: nitrogênio; H: hidrogênio; S: enxofre; O: oxigênio.

Fonte: Do autor (2019).

O resultado da análise elementar indica que o oxigênio (46,7%) é o componente majoritário na torta de macaúba e apresenta baixos teores de nitrogênio (2,1%) e enxofre (0,4%). Estes resultados estão próximos aos encontrados por Vieira e colaboradores (2012) também para torta de macaúba. O que também está de acordo com outras biomassas, tais como, torta de tucumã, torta de murumuru e torta de mamona que apresentam maiores teores de carbono e oxigênio e baixos teores de hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CAI et al., 2017).

### 5.1.4 Composição química

Na Tabela 8 está apresentada a composição química da torta de macaúba quanto aos teores de extrativos, lignina insolúvel e solúvel em ácido, celulose e hemiceluloses e de outras biomassas.

O teor de extrativos da torta de macaúba foi consideravelmente elevado (27,2%). Os teores de lignina, celulose e hemiceluloses da torta de macaúba são parecidos, diferente de outras biomassas, como a torta de tucumã, torta de murumuru e torta de mamona.

Os teores de extrativos, lignina, celulose e hemiceluloses determinados para torta de macaúba estão próximos aos encontrados para a polpa de palma, que também é um fruto de palmeira, exceto pelo teor de lignina, conforme pode ser observado na Tabela 8.

Tabela 8 – Composição química da torta de macaúba e outras biomassas.

<b>Biomassa</b>	<b>Extrativos (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>	<b>Celulose (%)</b>	<b>Hemiceluloses (%)</b>	<b>Referência</b>
Torta de macaúba	27,2	17,9	21,8	22,3	Este trabalho
Polpa de palma	24,1 <sup>1</sup>	30,6	23,1	22,2	(CHAN et al., 2014)
Torta de tucumã	44,2	9,9	45,7	0,2	(SANTOS, 2013)
Torta de Murumuru	16,9	17,2	29,3	36,6	(SANTOS, 2013)
Torta de mamona	16,1	32,3	47,0	4,7	(SANTOS, 2013)

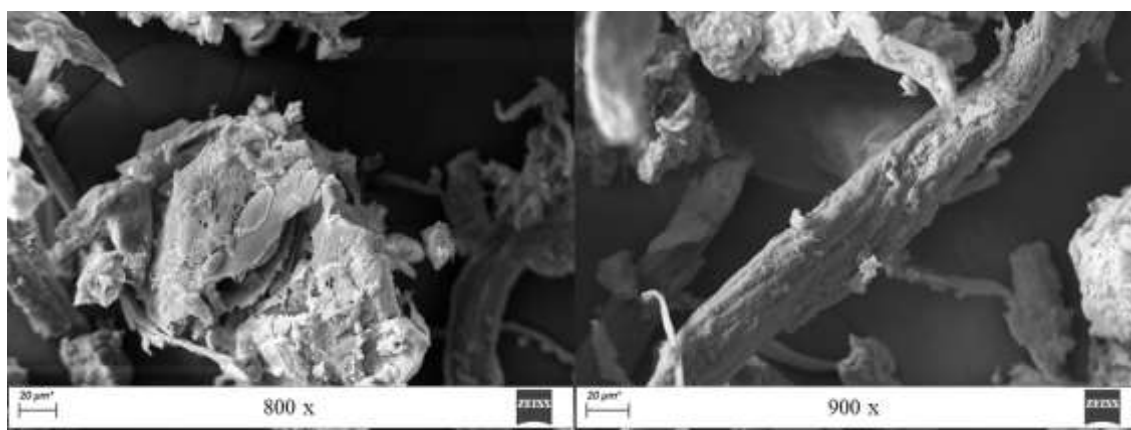
1: Extrativos e cinzas

Fonte: Do autor (2019).

### 5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura/Espectroscopia de energia dispersiva

Na Figura 14 está representada a micrografia de MEV da torta de macaúba. A partir da análise da micrografia de MEV da torta de macaúba, observa-se que esta apresenta uma estrutura fibrosa, assim como observado no trabalho de Vieira e colaboradores (2012).

Figura 14 – Microscopia eletrônica de varredura da torta de macaúba.



Fonte: Do autor (2019).

Na Tabela 9 estão apresentados os principais minerais identificados na torta de macaúba. Observa-se que os elementos em maior quantidade são o flúor e o potássio. Os minerais identificados na torta de macaúba são provenientes do processo de crescimento da planta pela absorção destes nutrientes do solo, água e pela utilização de fertilizantes (VASSILAV et al., 2010).



Tabela 9 – Composição mineral determinado por espectroscopia de energia dispersiva.

Elemento	Porcentagem (%)
Flúor (F)	3,2
Potássio (K)	2,5
Cálcio (Ca)	0,5
Ferro (Fe)	0,2
Magnésio (Mg)	0,1

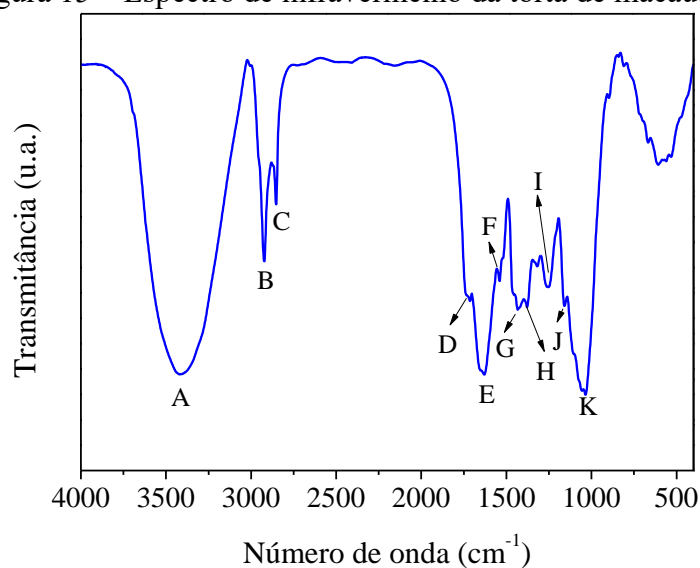
Fonte: Do autor (2019).

Eom e colaboradores (2012) observaram que o aumento do teor de potássio na biomassa de madeira de álamo é capaz de catalisar reações. Os autores observaram redução na temperatura de decomposição máxima ao aumentar o conteúdo de potássio. Foi observada também a tendência crescente na produção de compostos de baixo peso molecular (glicolaldeído, ácido acético, 2-propanona-1-hidróxi e butanodial) provenientes da celulose ao aumentar o teor de potássio. Entretanto, compostos de alta massa molar (levoglucosano, furanos e piranos) diminuíram. Além disso, aumento na formação de ciclopentanos, fenol, siringol e guaicol ocorreu com o aumento do teor de potássio.

### 5.1.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Na Figura 15 está representado o espectro de infravermelho da torta de macaúba com os principais grupos funcionais identificados.

Figura 15 – Espectro de infravermelho da torta de macaúba.



Fonte: Do autor (2019).

Os principais grupos funcionais identificados no espectro da Figura 15 estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Bandas do espectro de infravermelho da torta de macaúba.

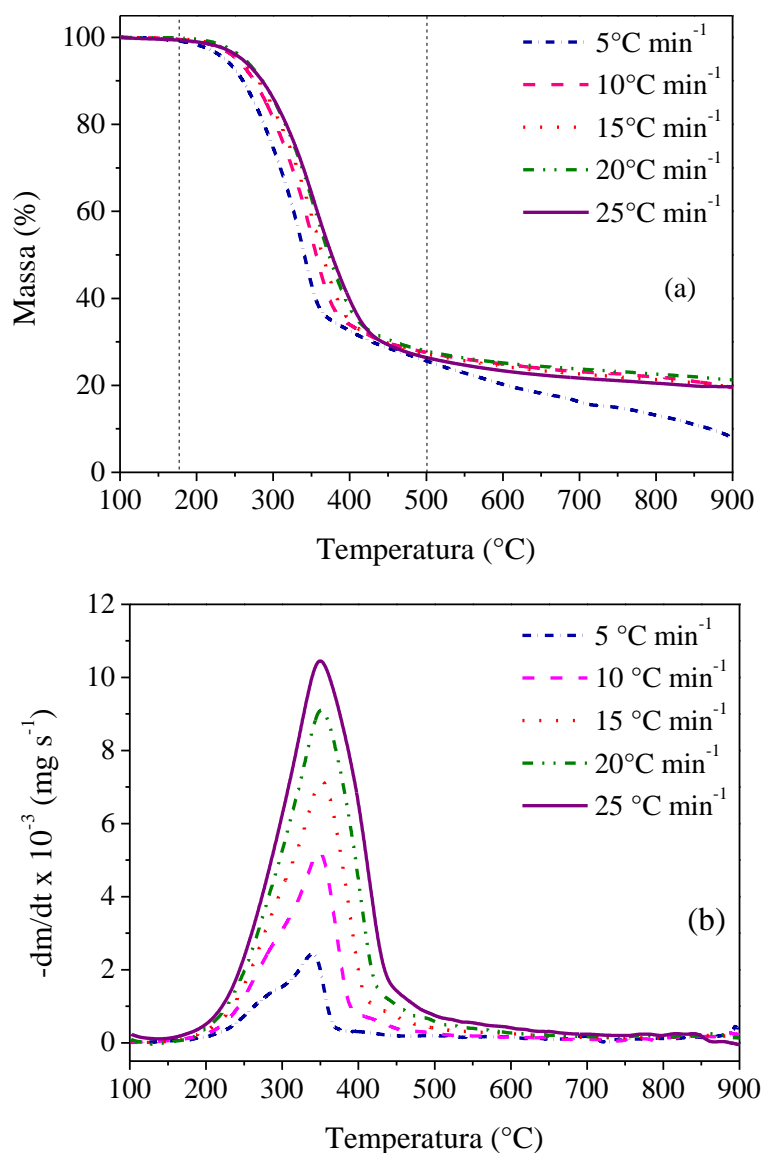
<b>Identificação</b>	<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Banda</b>	<b>Caracterização</b>	<b>Referência</b>
A	3408	Estiramento de grupos OH	Celulose	(RAJ et. al, 2015)
B	2919	Estiramento simétrico de grupos -CH <sub>2</sub>	Celulose, hemiceluloses e lignina	(RAJ et. al, 2015)
C	2846	Estiramento assimétrico de grupos -CH <sub>2</sub>	Celulose, hemiceluloses e lignina	(RAJ et. al, 2015)
D	1734	Vibrações de grupos C-C	Hemiceluloses	(BISWAS et. al, 2017)
E	1636	Vibrações de grupos C-C de anéis aromáticos	Lignina	(SOHRI et. al, 2018)
F	1537	Vibrações de grupos C-C de anéis aromáticos	Lignina	(BISWAS et. al, 2017)
G	1432	Vibrações de grupos C-C de anéis aromáticos	Lignina	(BISWAS et. al, 2017)
H	1383	Estiramento de grupos CH <sub>2</sub>	Celulose	(BISWAS et. al, 2017)
I	1252	Estiramento de grupos C-H e C=O	Celulose e hemiceluloses	(BISWAS et. al, 2017)
J	1164	Estiramento de grupos C-O	Celulose	(BISWAS et. al, 2017)
K	1049	Estiramento de grupos C-O	Celulose, hemiceluloses e lignina	(SOHRI et. al, 2018)

Fonte: Do autor (2019).

## 5.2 Análises termogravimétricas

O comportamento de decomposição térmica da torta de macaúba foi estudado por TG e DTG. Na Figura 16 (a) e (b) estão representadas as curvas de TG e DTG para a torta de macaúba nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15, 20 e 25 °C min<sup>-1</sup>.

Figura 16 – Curvas TG (a) e DTG (b) para a torta de macaúba.



Fonte: Do autor (2019).

Por meio das curvas de TG, observa-se que a torta de macaúba apresenta três estágios de decomposição. No primeiro estágio de decomposição (<175°C) ocorre uma pequena perda de massa que está relacionada com compostos de baixa volatilidade, tais como extrativos e lignina que começa a se decompor em temperaturas mais baixas.

O segundo estágio (175°C a 500°C), o de maior perda de massa, está relacionado com a volatilização da biomassa. Nesse estágio, ocorre principalmente, decomposição das hemiceluloses e celulose. As hemiceluloses decompõem-se em temperatura mais baixa, entre 200°C e 300°C, aproximadamente, o que pode ser visto com maior facilidade para a curva DTG a 5°C min<sup>-1</sup>. De acordo com Quan, Gao e Song (2016) a hemiceluloses se decompõe em duas etapas, inicialmente ocorre a clivagem

das ligações glicosídicas entre as unidades de açúcares e a decomposição da cadeia lateral seguido da abertura de unidades de açúcares. Já a celulose se decompõe de 300°C a 370°C, aproximadamente. De acordo com White e colaboradores (2011) a decomposição da celulose também ocorre em duas etapas. Inicialmente ocorre a clivagem da ligação glicosídica, formando monômeros de glicose, CO, CO<sub>2</sub> e produtos carbonáceos. A segunda etapa consiste na formação de novas ligações originando o produto líquido.

O terceiro estágio de decomposição (>500°C) está relacionado com a decomposição da lignina, que se inicia a temperaturas mais baixas até aproximadamente 600°C, e também com a formação de biocarvão (QUAN; GAO; QINGBIN, 2016).

Na Tabela 11 estão apresentados os dados de faixa de decomposição máxima, a perda de massa nesse intervalo, a temperatura máxima de decomposição e percentual de resíduo formado no final da análise para as taxas de aquecimento de 5, 10, 15, 20 e 25°C min<sup>-1</sup>.

Tabela 11 – Estágios de perda de massa obtida pelo TG e DTG da torta de macaúba.

$\beta$ (°C min <sup>-1</sup> )	Faixa de decomposição máxima (°C)	Temperatura máxima (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo final (%)
5	200 - 449	340	69,6	7,4
10	200 - 458	349	69,7	19,5
15	200 - 487	351	71,6	19,7
20	200 - 505	351	71,9	21,3
25	200 - 505	349	72,8	19,7

Fonte: Do autor (2019).

O aumento na taxa de aquecimento tende a deslocar a temperatura de decomposição para temperaturas mais altas. Neste trabalho a temperatura de decomposição máxima foi de 340, 349, 351, 351 e 349°C para as taxas de 5, 10, 15, 20 e 25°C min<sup>-1</sup>, respectivamente. Isto pode ser justificado pelo fato de que a biomassa é um mau condutor de calor provocando um gradiente de temperatura. Em taxas de aquecimento baixas o aquecimento da biomassa pode ser considerado como linear e a diferença de temperatura entre a parte mais externa da biomassa e o núcleo é menos pronunciada, uma vez que o tempo de aquecimento é relativamente elevado. Em taxas de aquecimento elevadas, a diferença de temperatura entre a parte mais externa da

biomassa e o núcleo é mais pronunciada ocasionando gradiente maior de temperatura (LEE et al., 2017).

A altura dos picos DTG aumentou com o aumento da taxa de aquecimento o que está associado com a maior formação de voláteis devido ao aumento da energia térmica. A máxima perda de massa para a torta de macaúba foi de 69,6%, 69,7%, 71,6%, 71,9% e 72,8%, respectivamente, para as taxas de 5, 10, 15, 20 e 25°C min<sup>-1</sup>. No entanto, ocorreu aumento na formação de resíduo sólido com o aumento da taxa de aquecimento, 7,45%, 19,5%, 19,7%, 21,3% e 19,7% (5, 10, 15, 20 e 25°C min<sup>-1</sup>, respectivamente). Esse comportamento pode ser justificado pelo fato de que para taxas de aquecimento menores a transferência de calor entre as partículas de biomassa é maior, proporcionando maior decomposição da biomassa. Em taxas de aquecimento elevadas, a biomassa é parcialmente decomposta devido ao maior gradiente de temperatura nas partículas de biomassa, resultando em maior formação de biocarvão (MISHRA; MOHANTY, 2018).

### 5.2.1 Modelos de reação global

Os modelos de Friedman, FWO, KAS e Starink foram utilizados para determinar a energia de ativação do processo de conversão termoquímica da torta de macaúba para as conversões de 5%, 10%, 20%, 30%, 45% e 60%. A energia de ativação foi obtida por meio do coeficiente angular das retas de regressão linear para cada conversão. As retas obtidas para os modelos estão representadas na Figura 17.

Figura 17 – Gráficos dos modelos cinéticos para conversão termoquímica da torta de macaúba, modelos de (a) Friedman (b) FWO (c) KAS e (d) Starink para as taxas de 5, 10, 15, 20 e 25°C min<sup>-1</sup>. (Continua)

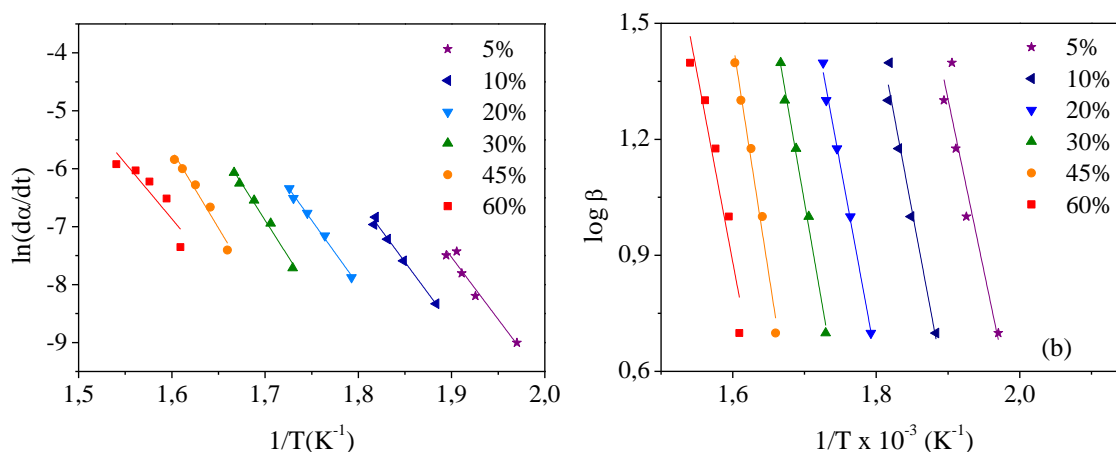
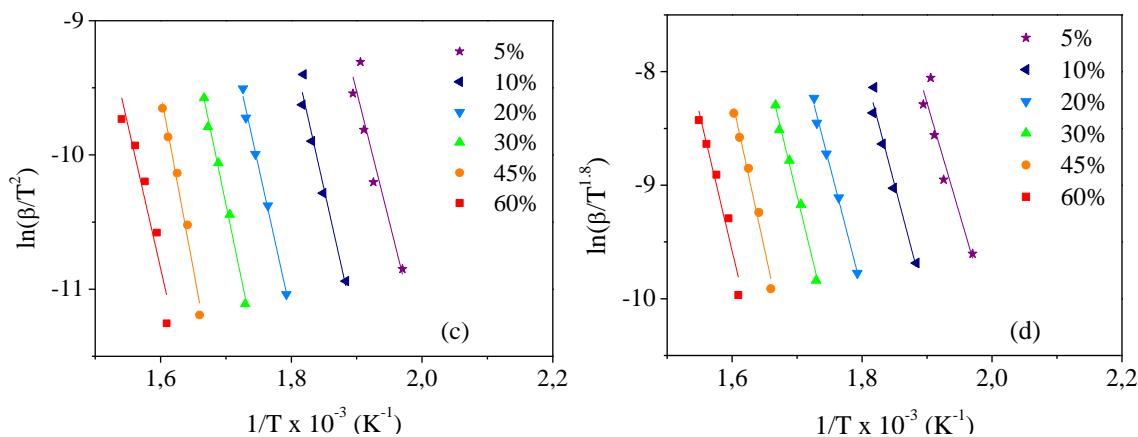


Figura 18 – Gráficos dos modelos cinéticos para conversão termoquímica da torta de macaúba, modelos de (a) Friedman (b) FWO (c) KAS e (d) Starink para as taxas de 5, 10, 15, 20 e 25°C min<sup>-1</sup>. (Conclusão)



Fonte: Do autor (2019).

Na Tabela 12 está apresentada a equação da reta obtida para cada regressão linear, a energia de ativação e o coeficiente de determinação para os modelos de Friedman, FWO, KAS e Starink para a conversão termoquímica da torta de macaúba.

Tabela 12 – Energia de ativação para os modelos de Friedman, FWO, KAS e Starink. (Continua)

<b>Friedman</b>			
<b>Conversão</b>	<b>Equação</b>	<b>E<sub>a</sub> (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
0,05	Y = -21420,006X+33,169	178,1	0,957
0,1	Y = -21744,827X+32,617	180,8	0,991
0,2	Y = -22370,512X+32,257	186,0	0,995
0,3	Y = -25308,352X+36,134	210,4	0,988
0,45	Y = -26839,307X+37,261	223,1	0,971
0,60	Y = -19220,026X+23,887	159,8	0,870
Média		189,7	
<b>FWO</b>			
<b>Conversão</b>	<b>Equação</b>	<b>E<sub>a</sub> (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
0,05	Y = -8877,569X+18,172	161,6	0,900
0,1	Y = -9892,707X+19,315	180,1	0,973
0,2	Y = -10081,133X+18,774	183,5	0,995
0,3	Y = -10702,938X+19,231	194,8	0,993
0,45	Y = -11951,947X+20,574	217,6	0,985
0,60	Y = -10946,759X+18,387	199,3	0,960
Média		189,5	

Tabela 12 – Energia de ativação para os modelos de Friedman, FWO, KAS e Starink. (Conclusão)

<b>KAS</b>			
<b>Conversão</b>	<b>Equação</b>	<b>E<sub>a</sub> (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
0,05	Y = -19407,358X+27,345	161,4	0,890
0,1	Y = -21697,534X+29,888	180,4	0,970
0,2	Y = -22075,562X+28,542	183,5	0,994
0,3	Y = -23466,347X+29,524	195,1	0,992
0,45	Y = -26294,187X+32,537	218,6	0,983
0,60	Y = -23825,167X+27,254	198,1	0,954
Média		189,5	
<b>Starink</b>			
<b>Conversão</b>	<b>Equação</b>	<b>E<sub>a</sub> (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
0,05	Y=-19407,358X+27,345	162,1	0,891
0,1	Y=-21697,534X+29,888	181,2	0,970
0,2	Y=-22075,562X+24,542	184,4	0,994
0,3	Y=-23466,347X+29,524	196,0	0,992
0,45	Y=-26294,187X+32,537	219,5	0,983
0,60	Y=-21354,345X+23,322	200,0	0,957
Média		190,5	

Fonte: Do autor (2019).

Observa-se que a maioria das regressões lineares apresentaram coeficientes de determinação maiores que 0,9 indicando bom ajuste dos modelos de regressão. No entanto, para a conversão de 60% o modelo de Friedman apresentou coeficiente de determinação de 0,870 e para a conversão de 5% os modelos de KAS e Starink apresentaram coeficientes de determinação de 0,890 e 0,891, respectivamente. Outros trabalhos também reportaram diminuição no ajuste dos modelos de regressão para baixas e altas conversões (DAMARTZIS et al., 2011; MA et al., 2018).

A energia de ativação aparente média foi de 189,7 kJ mol<sup>-1</sup>, 189,5 kJ mol<sup>-1</sup>, 189,5 kJ mol<sup>-1</sup> e 190,5 kJ mol<sup>-1</sup> para os modelos de Friedman, FWO, KAS e Starink, respectivamente. Estes valores estão muito próximos e a diferença entre estes pode estar associada com as aproximações utilizadas para a resolução das equações.

Aumento na energia de ativação foi observado em todos os modelos da conversão de 5% para 45% e diminuição da energia de ativação foi observada ao aumentar a conversão de 45% para 60%. O aumento na energia de ativação na faixa de conversão de 5% a 45% indica a presença de reações endotérmicas e de reações exotérmicas na conversão de 60%. Essas variações estão relacionadas à complexidade

das reações envolvidas no processo de conversão termoquímica da biomassa, incluindo reações paralelas, competitivas e consecutivas (MA et al., 2018). Além disso, essas variações também podem estar associadas com a composição da biomassa e com a interação entre os componentes (celulose, hemiceluloses e lignina). De acordo com Quan, Gao e Song (2016), a energia de ativação média para a celulose, hemiceluloses e lignina utilizando o modelo de FWO é de  $140,96 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $124,51 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $166,68 \text{ kJ mol}^{-1}$  e o valor da energia de ativação média obtida para a torta de macaúba para o modelo de FWO foi de  $189,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  sendo maior que a energia de ativação dos constituintes separadamente. Desse modo, a interação entre os constituintes da torta de macaúba podem ter proporcionado maior energia de ativação.

Na Tabela 13 estão apresentados alguns valores de energia de ativação para outros tipos de biomassa.

Tabela 13 – Comparação da energia de ativação da torta de macaúba com outras biomassas.

Biomassa	Ea ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )				Referência
	Fridman	FWO	KAS	Starink	
Macaúba	178,8-223,1	161,6-217,6	161,4-218,6	162,1-219,5	Este trabalho (MISHARA; MOHANTY, 2018)
Serragem de pinho	145,9-179,5	171,4-191,5	162,3-183,8	-	
Casca de noz	172,8-198,5	171,5-195,5	162,0-186,3	-	(MISHARA; MOHANTY, 2018)
Endocarpo de palma	-	133,0-234,9	130,6-235,6	-	(LEE et al., 2017)
Casca de castanha	127,2-194,4	154,1-196,1	152,7-196,8	153,2-197,0	(ÖZSIN; PÜTÜN, 2017)
Semente de cereja	244,6-309,1	232,1-308,7	232,9-314,7	233,0-314,6	(ÖZSIN; PÜTÜN, 2017)
Semente de uva	171,6-196,9	181,4-199,4	181,9-198,9	182,1-198,8	(ÖZSIN; PÜTÜN, 2017)
Torta de murumuru	-	220,3-328,1	222,0-333,2	-	(SANTOS, 2013)
Torta de mamona	-	233,1-300,8	236,1-338,3	-	(SANTOS, 2013)

Fonte: Do autor (2019).

Analisando as energias de ativação das biomassas apresentadas na Tabela 13, observa-se que a torta de macaúba apresenta energia de ativação próxima a outros tipos de biomassas. É desejável que o processo de conversão termoquímica apresente baixo



valor de energia de ativação, pois quanto menor a energia de ativação, menor o obstáculo para que a reação ocorra.

### 5.2.2 Modelo de reações paralelas e independentes

As Figuras 18, 19, 20, 21 e 22 representam as curvas TG (a) e DTG (b) experimentais e calculadas e as curvas estimadas pelo modelo para cada pseudocomponente nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15, 20 e 25 °C min<sup>-1</sup>, respectivamente.

Analisando as curvas geradas pelo modelo de reações paralelas e independentes, considerou-se a curva R1 corresponde à degradação da lignina, uma vez que a lignina se decompõe em ampla faixa de temperatura. A curva R2 é correspondente à degradação das hemiceluloses, que se decompõem em torno de 210°C a 370°C. Já a terceira curva corresponde à degradação da celulose que se decompõe em torno de 260°C a 370°C (QUAN; GAO; SONG, 2016).

Figura 19 – Ajuste para o modelo de reações paralelas e independentes (5°C min<sup>-1</sup>) (a) curvas TG e (b) curvas DTG. (Continua)

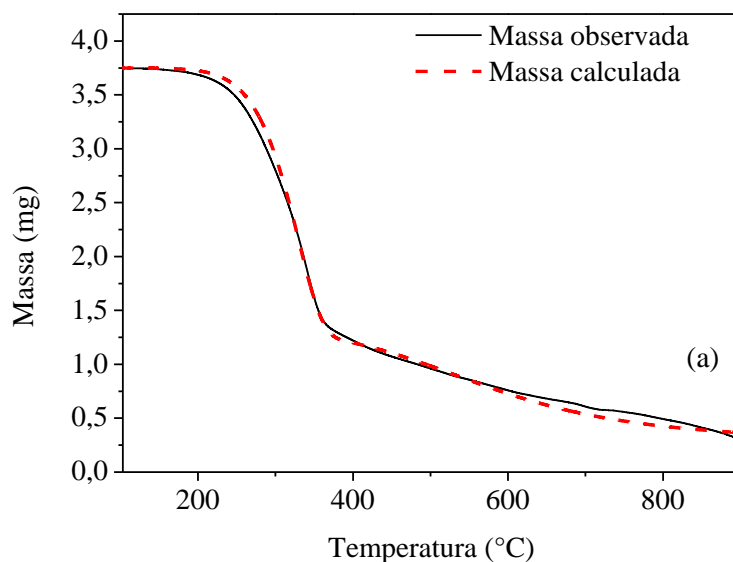
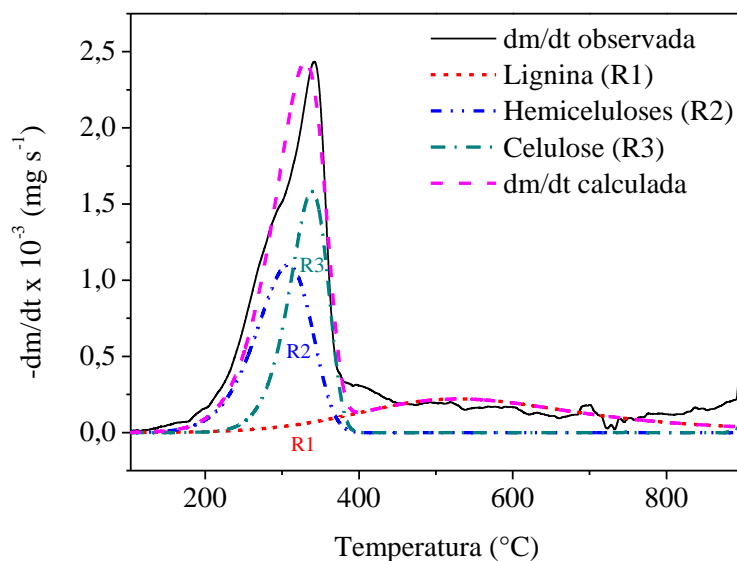


Figura 18 – Ajuste para o modelo de reações paralelas e independentes ( $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) (a) curvas TG e (b) curvas DTG. (Conclusão)



Fonte: Do autor (2019).

Figura 20 - Ajuste para o modelo de reações paralelas e independentes ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) (a) curvas TG e (b) curvas DTG. (Continua)

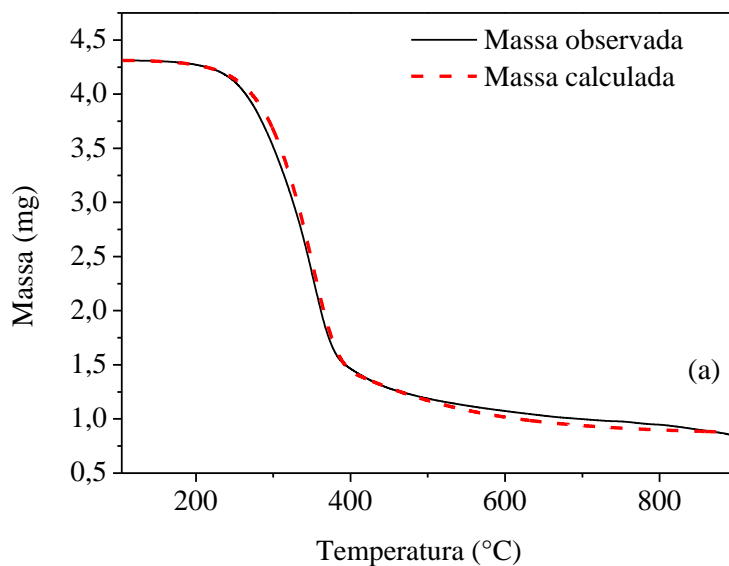
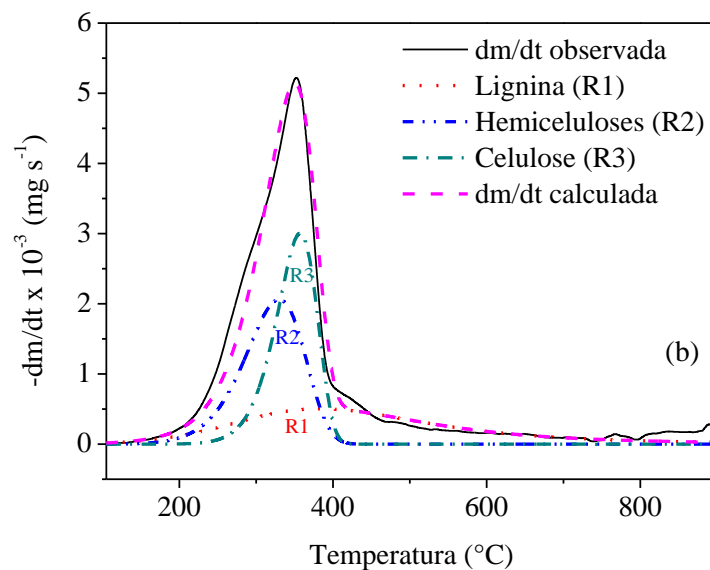


Figura 19 - Ajuste para o modelo de reações paralelas e independentes ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) (a) curvas TG e (b) curvas DTG. (Conclusão)



Fonte: Do autor (2019).

Figura 21 - Ajuste para o modelo de reações paralelas e independentes ( $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) (a) curvas TG e (b) curvas DTG. (Continua)

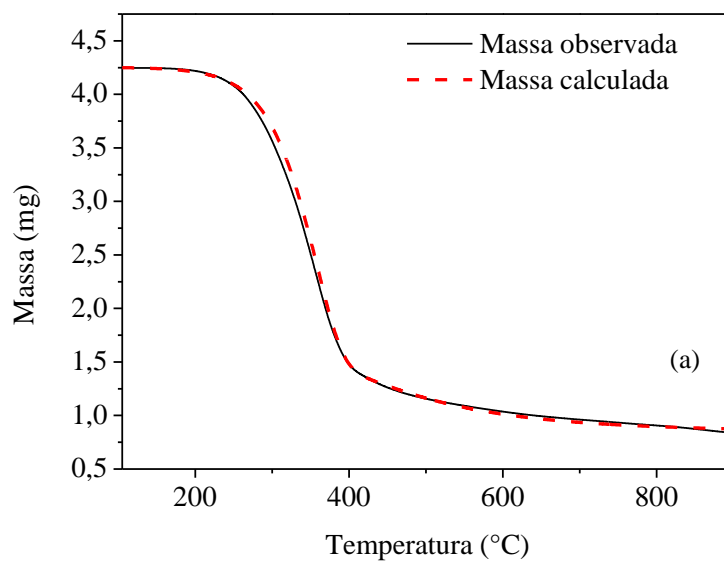
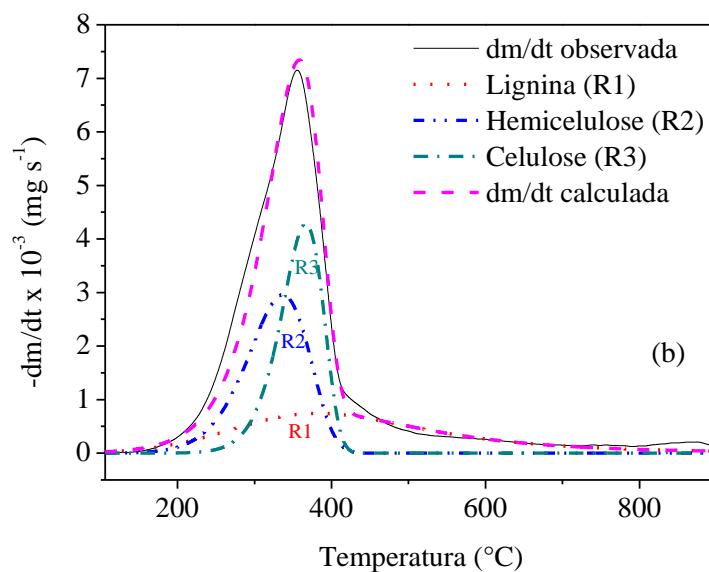


Figura 20 - Ajuste para o modelo de reações paralelas e independentes ( $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) (a) curvas TG e (b) curvas DTG. (Conclusão)



Fonte: Do autor (2019)

Figura 22 - Ajuste para o modelo de reações paralelas e independentes ( $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) (a) curvas TG e (b) curvas DTG. (Continua)

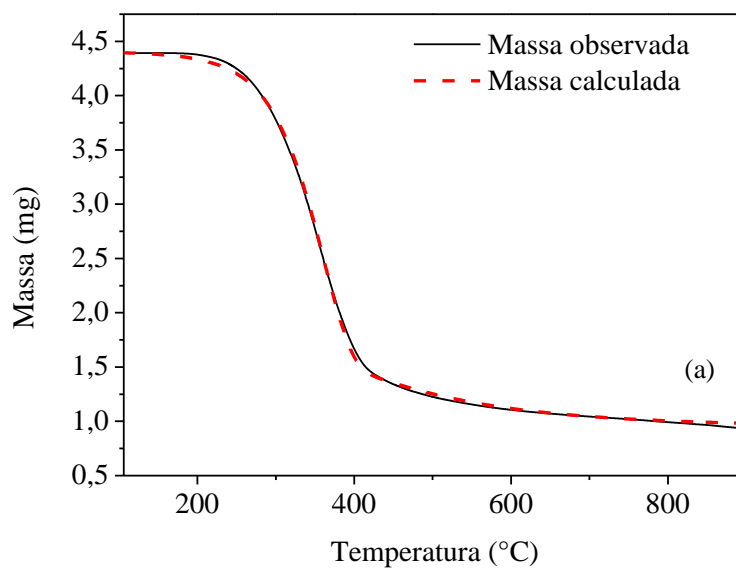
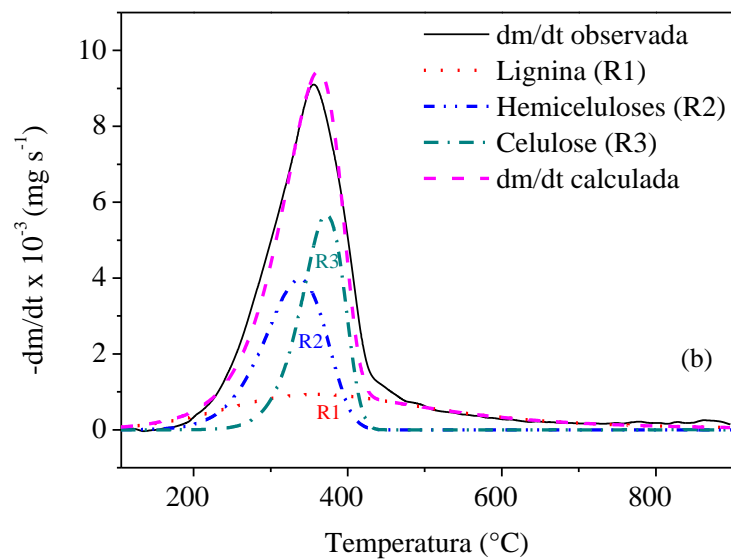


Figura 21 - Ajuste para o modelo de reações paralelas e independentes ( $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) (a) curvas TG e (b) curvas DTG. (Conclusão)



Fonte: Do autor (2019).

Figura 23 - Ajuste para o modelo de reações paralelas e independentes ( $25^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) (a) curvas TG e (b) curvas DTG. (Continua)

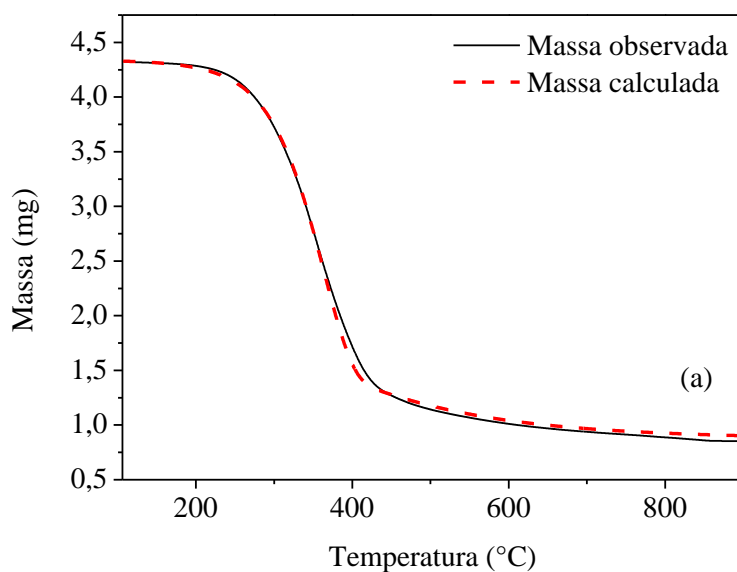
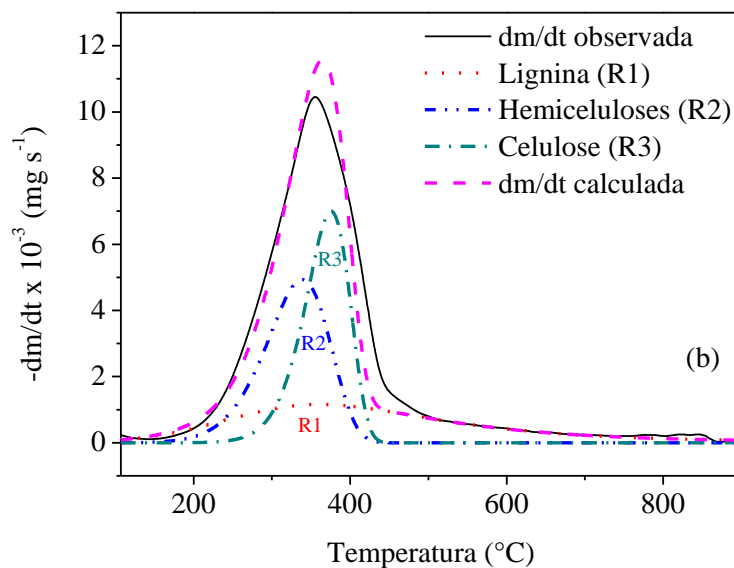


Figura 22 - Ajuste para o modelo de reações paralelas e independentes ( $25^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) (a) curvas TG e (b) curvas DTG. (Conclusão)



Fonte: Do autor (2019).

Apesar da decomposição da biomassa ocorrer de modo simultâneo, a maior parte da volatilização dos principais constituintes da biomassa ocorre em uma faixa de temperatura. Além disso, outros componentes, tais como, extrativos, carbonatos e sulfetos se decompõem (CARDOSO et al., 2011). No entanto, estes compostos não foram considerados neste estudo, uma vez que a decomposição da lignina, celulose e hemiceluloses é mais evidente.

Na Tabela 14 estão apresentados os parâmetros estimados para a decomposição da torta de macaúba em cada taxa de aquecimento.

Analisando a energia de ativação obtida para cada pseudocomponente em cada taxa de aquecimento, observa-se que o único pseudocomponente que apresentou maior variação na energia de ativação foi a lignina, de  $28,140 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $44,220 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Esta variação pode ser explicada pela complexidade do processo de pirólise devido à composição da biomassa e a interação entre os componentes podem ter ocasionado mudanças nos parâmetros cinéticos (CARDOSO et al., 2011). O fator pré-exponencial para lignina apresentou leve variação, de  $0,458 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$  a  $0,896 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ . A energia de ativação para as hemiceluloses não apresentou variação com a taxa de aquecimento e o valor obtido foi de  $72,863 \text{ kJ mol}^{-1}$ . No entanto, o fator pré-exponencial também apresentou pequena variação com a taxa de aquecimento, de  $8,955 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$  a  $16,915 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ . A energia de ativação e o fator pré-exponencial para a celulose não sofreu alteração

com a taxa de aquecimento. O valor obtido para a energia de ativação da celulose foi de 120,600 kJ mol<sup>-1</sup> e o fator pré-exponencial foi de 7,960x10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup>. O elevado valor da energia de ativação estimado para a celulose pode ser devido ao fato deste componente apresentar partes cristalinas, tornando sua decomposição mais difícil que a decomposição das hemiceluloses e lignina, que são componentes amorfos. As ordens de reação obtidas para o melhor ajuste foi de 2, 1 e 1, para lignina, hemiceluloses e celulose, respectivamente.

Tabela 14 – Parâmetros cinéticos para o modelo de reações paralelas e independentes para torta de macaúba:  $\beta$  (°C min<sup>-1</sup>),  $E_a$  (kJ mol<sup>-1</sup>) e  $k_0$  (unidade depende da ordem de reação).

$\beta$	Parâmetros	R1	R2	R3
	$n$	2	1	1
5	$E_a$	44,220	72,863	120,600
	$k_0$	0,4577	8,955x10 <sup>3</sup>	7,960x10 <sup>7</sup>
10	$E_a$	33,165	72,863	120,600
	$k_0$	0,597	9,950x10 <sup>3</sup>	7,960x10 <sup>7</sup>
15	$E_a$	33,165	72,863	120,600
	$k_0$	0,896	11,940x10 <sup>3</sup>	7,960x10 <sup>7</sup>
20	$E_a$	28,140	72,863	120,600
	$k_0$	0,4975	14,925x10 <sup>3</sup>	7,960x10 <sup>7</sup>
25	$E_a$	28,140	72,863	120,600
	$k_0$	0,597	16,915x10 <sup>3</sup>	7,960x10 <sup>7</sup>

Fonte: Do autor (2019).

Na Tabela 15 estão apresentados os coeficientes de determinação e os desvios das curvas TG e DTG obtidos para a decomposição térmica da torta de macaúba.

Tabela 15 – Coeficientes de determinação e desvios para os ajustes do modelo de reações paralelas e independentes.

$\beta$ (°C min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> pata TG	Desvio para TG (%)	R <sup>2</sup> para DTG	Desvio para DTG (%)
5	0,99779	1,54752	0,94669	5,05843
10	0,99808	1,36285	0,97801	3,54432
15	0,99873	1,12780	0,98365	3,25299
20	0,99960	0,62702	0,98530	3,23191
25	0,99898	1,03175	0,96483	5,20452

Fonte: Do autor (2019).

A partir da análise dos dados da Tabela 15, observa-se que os ajustes realizados foram satisfatórios, uma vez que os coeficientes de determinação para todas as curvas

são próximos a 1 (0,99808 a 0,99960 para as curvas de TG e 0,94669 a 0,98530 para as curvas de DTG). Além disso, os desvios foram baixos para as curvas de TG e DTG, sendo o maior desvio observado para a curva DTG na taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

Os parâmetros cinéticos obtidos para a torta de macaúba são pouco menores do que os relatados na literatura, conforme pode ser observado na Tabela 16. No entanto, é sabido que diversos fatores influenciam na determinação dos parâmetros cinéticos, incluindo fatores como, limitação na transferência de calor e massa, heterogeneidade física e química da amostra (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

Tabela 16 – Parâmetros cinéticos para torta de macaúba e outras biomassas.

Biomassa	Componente	<i>n</i>	<i>E<sub>a</sub></i>	<i>K<sub>0</sub></i>	Referência
Torta de macaúba	Celulose	1	120,600	$7,960 \times 10^7$	Este trabalho
	Hemiceluloses	1	72,863	$8,955 \times 10^3 - 16,915 \times 10^3$	
	Lignina	2	28,140-44,220	0,458- 0,896	
Semente de guaraná	Celulose	1	200,00	$1,484 \times 10^6 - 1,905 \times 10^6$	(LOPES; PEREIRA; TANNOUS, 2018)
	Hemiceluloses	1	140,00	$2,224 \times 10^4 - 2,316 \times 10^4$	
	Lignina	2	52,00	2,095-4,220	
Bagaço de sorgo	Celulose	1	209,6–211,0	$5,0 \times 10^{16}$	(CARVALHO et al., 2015)
	Hemiceluloses	1	136,9-138,7	$7,5 \times 10^{12}$	
	Lignina	3	70,3-73,4	$7,0 \times 10^4$	

Fonte: Do autor (2019).

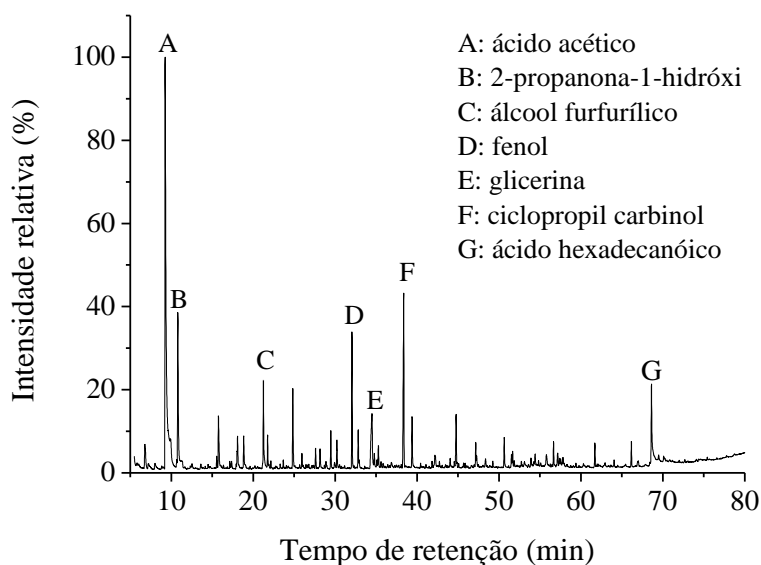
### 5.3 Pirólise analítica da torta de macaúba

Nas Figuras 23, 24 e 25 estão apresentados os cromatogramas obtidos da pirólise analítica da torta de macaúba nas temperaturas de  $400^{\circ}\text{C}$ ,  $500^{\circ}\text{C}$  e  $600^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Foram identificados os compostos que apresentaram maiores picos de áreas. Na pirólise analítica da torta de macaúba a  $400^{\circ}\text{C}$  os compostos que apresentaram maior pico de área foram: ácido acético, 2-propanona-1-hidróxi, álcool furfurílico, fenol, glicerina, ciclopropil carbinol e ácido hexadecanóico. Já na pirólise analítica a  $500^{\circ}\text{C}$  os compostos que apresentaram maior pico de área foram: ácido acético, 2-propanona-1-hidróxi, fenol, ciclopropil carbinol e ácido oleico. E na pirólise analítica a



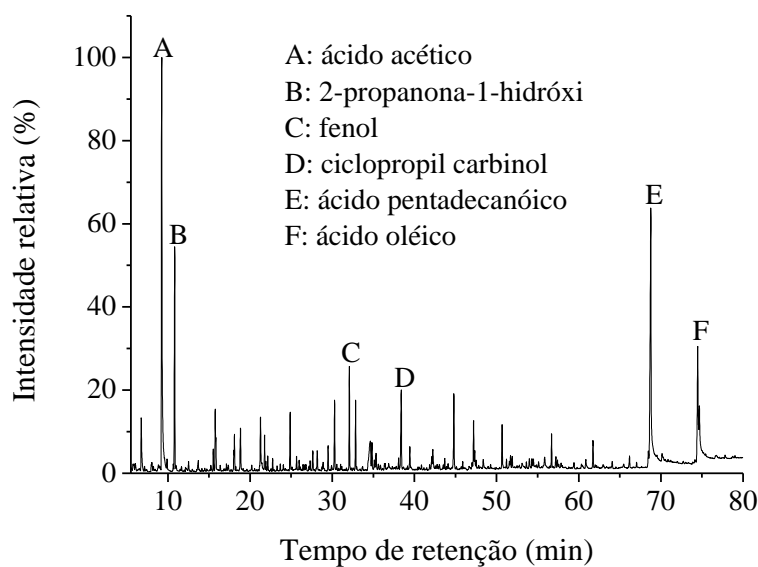
600°C os compostos que apresentaram maior pico de área foram: ácido acético, 2-propanona-1-hidróxi, fenol, ácido pentadecanóico, ácido oleico e ácido (Z,Z)-9,12-octadecdienóico.

Figura 24 – Cromatograma da pirólise analítica a 400°C da torta de macaúba.



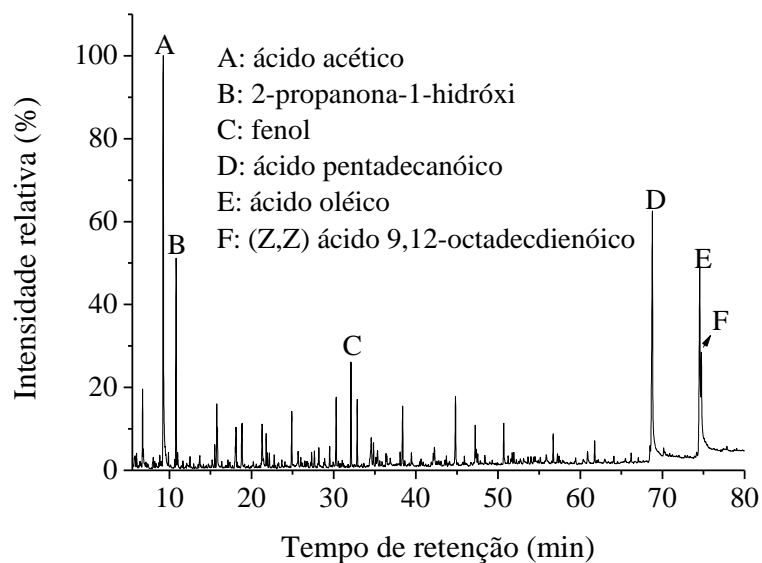
Fonte: Do autor (2019).

Figura 25 – Cromatograma da pirólise analítica a 500°C da torta de macaúba.



Fonte: Do autor (2019).

Figura 26 – Cromatograma da pirólise analítica a 600°C da torta de macaúba.



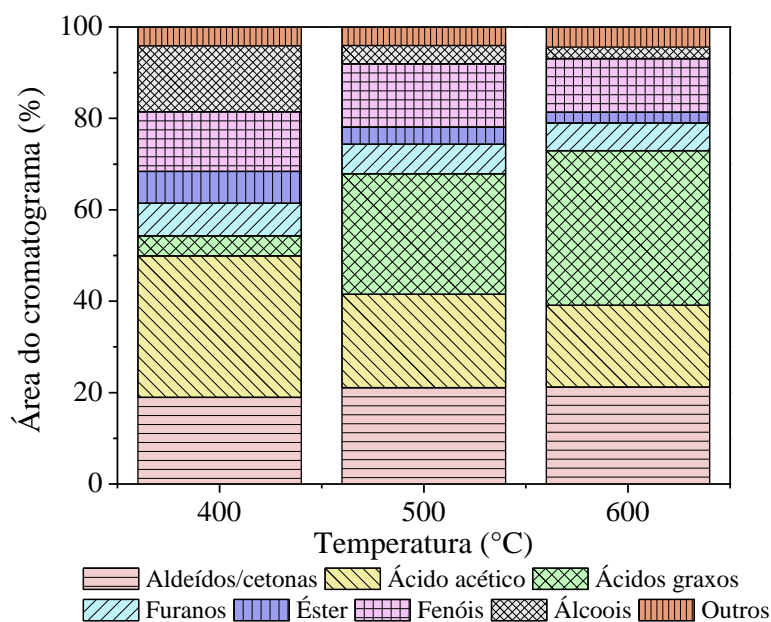
Fonte: Do autor (2019).

Os ácidos graxos e a glicerina identificados na pirólise analítica podem ter sido formados a partir da hidrólise dos triglicerídeos presentes no óleo de macaúba (TANI et al., 2011; FORTES; BAUGH, 2004). Apesar de a torta de macaúba ter sido lavada com hexano:metanol antes da caracterização e dos ensaios de pirólise, ainda pode ter restado resíduos do óleo.

Na Figura 26 está representada a distribuição dos compostos identificados na pirólise analítica nas temperaturas de 400°C, 500°C e 600°C.

Analisando a classe de compostos identificados na pirólise analítica da torta de macaúba, observa-se que houve pouca alteração na área correspondente aos aldeídos/cetonas, aos furanos e fenóis ao aumentar a temperatura de pirólise. O teor de ácido acético diminuiu ao aumentar a temperatura de pirólise. Redução na produção de ácido acético ao aumentar a temperatura de pirólise também foi observada por Oliveira, Cardoso e Ataíde (2015) na pirólise analítica de casca de soja. A produção de ácidos graxos aumentou com o aumento da temperatura de pirólise, o que pode ser justificado pelo aumento da degradação dos triglicerídeos. No entanto, a glicerina foi identificada apenas na pirólise analítica a 400°C. Provavelmente, a glicerina foi degradada em temperaturas maiores de pirólise proporcionando redução no teor de álcoois. Houve redução no teor de ésteres ao aumentar a temperatura de pirólise.

Figura 27 – Classe de compostos identificados na pirólise analítica da torta de macaúba.



Fonte: Do autor (2019).

Compostos identificados na pirólise analítica da torta de macaúba são importantes para indústria. Esses compostos podem ser separados por extração utilizando solventes e por processos de destilação (POZO et al., 2018). Embora o ácido acético seja um componente indesejável devido à sua capacidade de oxidação o que dificulta o processo de armazenamento e transporte do bio-óleo, este pode ser separado e utilizado em processos industriais e reformado utilizando catalisadores para a obtenção de  $H_2$  (ZHANG et al., 2018). Os compostos furânicos podem ser utilizados para obtenção de ácido levulínico, importante precursor para produção de fármacos, produtos agrícolas e polímeros (MORONE; APTE; PANDEY, 2015). Os compostos fenólicos apresentam aplicações na produção de compostos da química fina, tais como, fármacos e resinas (KIM, 2015).

#### 5.4 Planejamento fatorial completo e análise estatística

A matriz do delineamento experimental fatorial completo e os valores obtidos experimentalmente para o rendimento de bio-óleo, biocarvão e gases estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Planejamento experimental Fatorial Completo e rendimento dos produtos de pirólise.

Ensaio	Granulometria (mm)	Temperatura (°C)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	Bio-óleo (%)	Biocarvão (%)	Gases (%)
1	0,1780	400	500	21,1	32,4	46,5
2	0,1780	400	1100	19,4	25,3	55,3
3	0,1780	600	500	10,4	27,5	62,1
4	0,1780	600	1100	15,7	26,5	57,8
5	0,3900	400	500	13,3	32,4	54,3
6	0,3900	400	1100	14,7	33,2	52,1
7	0,3900	600	500	11,7	26,3	62,0
8	0,3900	600	1100	12,6	25,0	62,4
9	0,3030	500	800	17,7	28,4	53,9
10	0,3030	500	800	19,2	29,3	51,5
11	0,3030	500	800	17,9	27,8	54,3

Fonte: Do autor (2019).

#### 5.4.1 Efeito dos parâmetros

Na Figura 27 estão apresentados os gráficos de Pareto obtidos para o rendimento de bio-óleo, biocarvão e gases.

Figura 28 – Gráficos de Pareto rendimento de bio-óleo (a), biocarvão (b) e gases (c) na pirólise de torta de macaúba. (Continua)

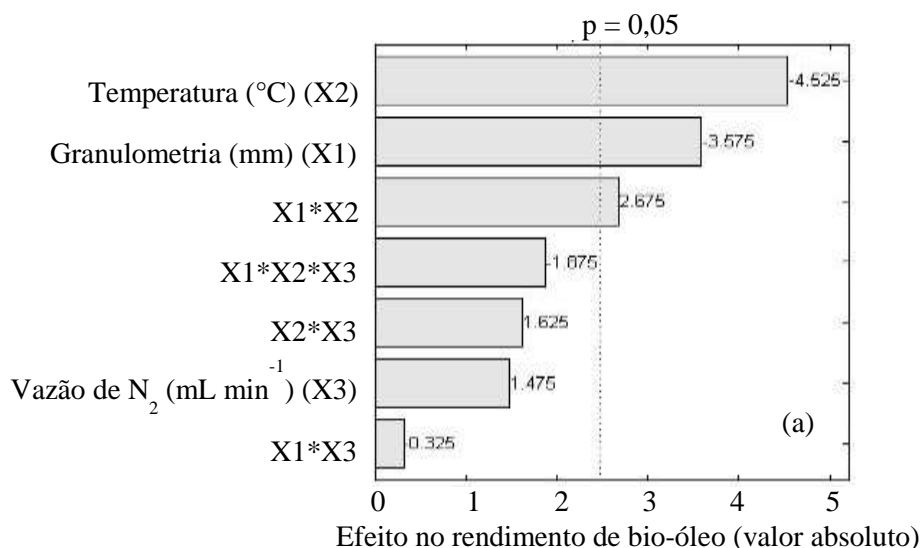
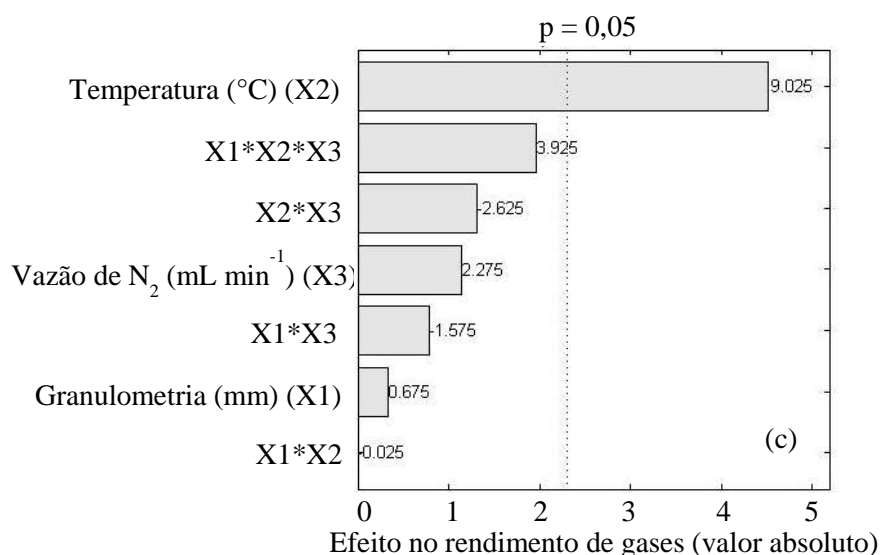
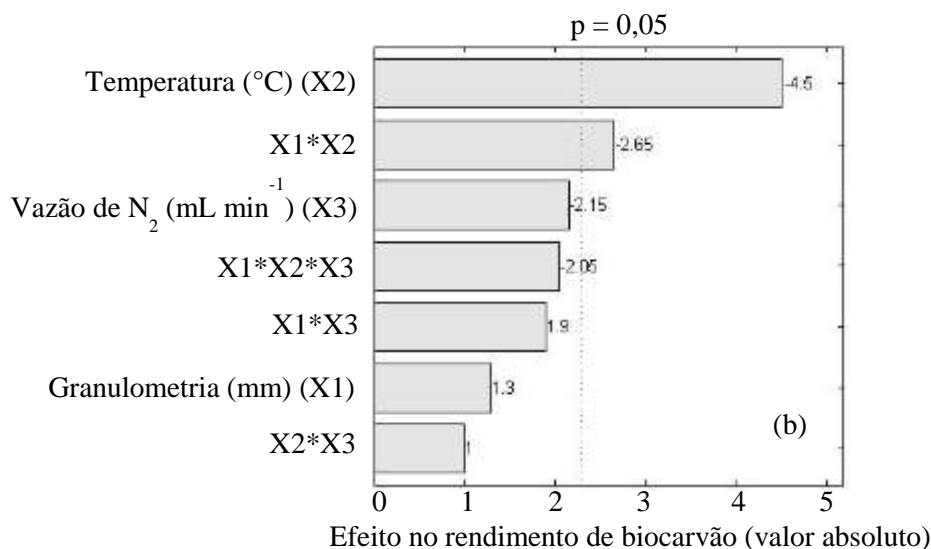


Figura 27 – Gráficos de Pareto rendimento de bio-óleo (a), biocarvão (b) e gases (c) na pirólise de torta de macaúba. (Conclusão)



Fonte: Do autor (2019).

O gráfico de Pareto é um gráfico de barras horizontais que representa o efeito dos parâmetros e da interação entre os parâmetros na resposta experimental. A linha vertical é utilizada para mostrar se os parâmetros e a interação são significativas. O valor da linha tracejada corresponde ao valor crítico da distribuição t de Student, que é determinado considerando o grau de liberdade e o nível de confiança estabelecido (95%).

A temperatura (X2), granulometria (X1) e a interação entre os dois parâmetros, apresentaram efeito significativo no rendimento de bio-óleo, Figura 27 (a). O aumento

da temperatura apresenta efeito negativo no rendimento de bio-óleo, ou seja, o aumento da temperatura provoca redução no rendimento. A redução no rendimento de bio-óleo com o aumento da temperatura pode ser justificada pelo fato de que em temperaturas elevadas podem ocorrer reações de craqueamento dos voláteis fazendo com que o rendimento de gases aumente (VARMA; MONDAL, 2017; GUEDES; LUNA; TORRES, 2018).

O aumento no tamanho da partícula da biomassa também apresenta um efeito negativo no rendimento de bio-óleo, ou seja, um aumento na granulometria da biomassa provoca redução no rendimento. Isso pode ser justificado pelo fato de que em partículas maiores o gradiente de temperatura é maior proporcionando maior rendimento de biocarvão e menor rendimento de bio-óleo (VARMA; MONDAL, 2017; GUEDES; LUNA; TORRES, 2018). Nas condições estudadas, o rendimento de bio-óleo não foi influenciado pela vazão de  $N_2$  (X3).

O rendimento de biocarvão é influenciado pela temperatura e pela interação entre a temperatura e a granulometria da biomassa, Figura 27 (b). O aumento da temperatura proporciona redução no rendimento de biocarvão, o que pode ser justificado pela decomposição do biocarvão a temperaturas mais elevadas (VARMA; MONDAL, 2017). A combinação dos parâmetros temperatura e granulometria apresenta um efeito negativo no rendimento de biocarvão. No entanto, a granulometria não apresentou efeito significativo no rendimento de sólidos.

Para o rendimento de gases, o único parâmetro que apresentou efeito significativo foi a temperatura, Figura 27 (c). Como citado anteriormente, no processo de pirólise, temperaturas elevadas podem proporcionar reações secundárias nos compostos voláteis favorecendo a formação de gases (MORALI; SENSÖZ, 2015).

A partir da análise do gráfico de Pareto para o rendimento de bio-óleo, biocarvão e gases, pode-se concluir que a temperatura foi o parâmetro que mais influenciou no rendimento.

#### **5.4.2 Análise de superfície de resposta**

A partir dos resultados do planejamento fatorial completo (Tabela 17), os dados foram ajustados aos modelos linear e de interação, sendo que o modelo de interação foi o que obteve o melhor ajuste, ou seja, coeficiente de determinação ( $R^2$ ) mais próximo de 1. O coeficiente de determinação obtido para o rendimento de líquido foi 0,6914 e o

coeficiente de determinação explicável foi de 0,9893. O modelo de interação está representado pela Equação 26.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (26)$$

em que:  $y$  é a resposta predita (rendimento de bio-óleo),  $\beta_0$  uma constante,  $\beta_i$  o coeficiente linear,  $\beta_{ij}$  o coeficiente de interação e  $\varepsilon$  o erro associado ao ajuste do modelo (BEZERRA, 2008).

Na Tabela 18 estão apresentados os coeficientes obtidos para o modelo de interação para o rendimento de bio-óleo, onde  $p$  é a probabilidade de significância do teste  $t$ .

Tabela 18 – Coeficientes para o modelo de interação e testes de significância para o rendimento de bio-óleo.

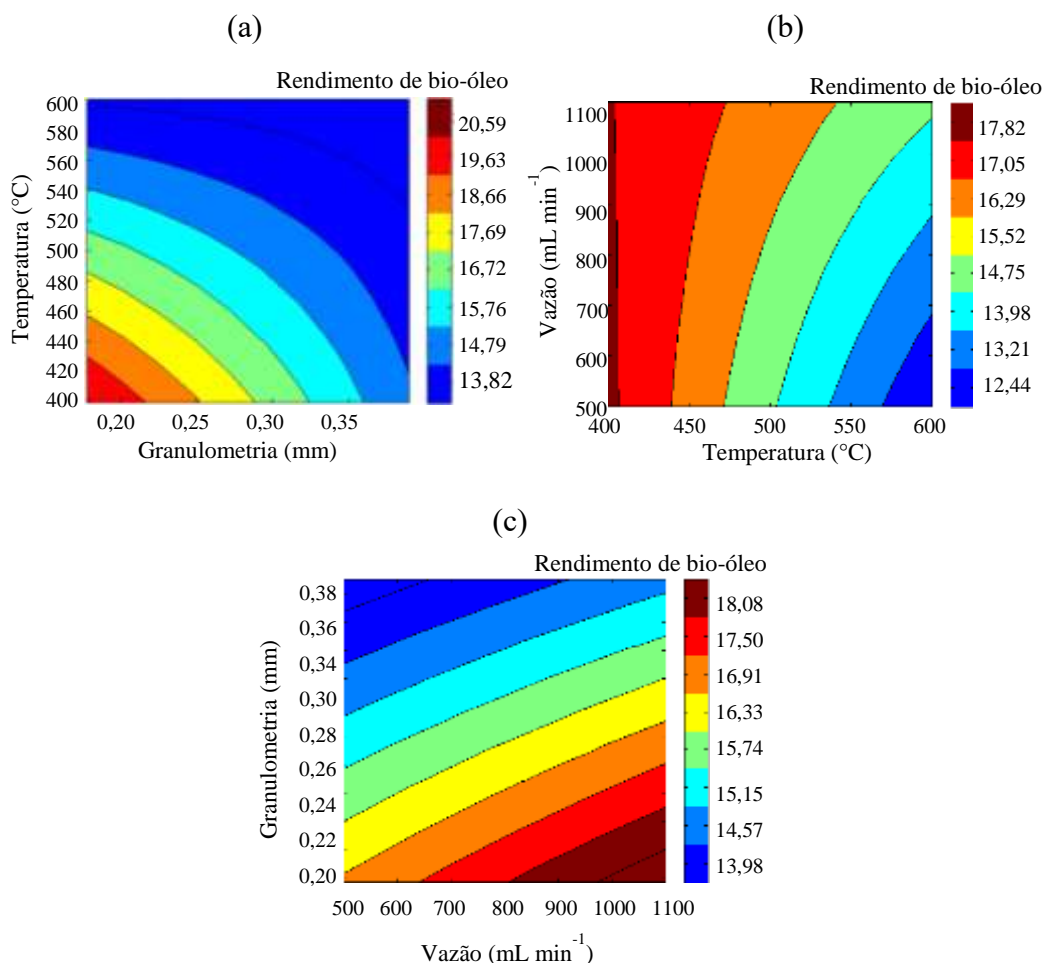
	<b>Coefficiente</b>	<b>erro</b>	<b>Teste t</b>	<b>p</b>	<b>Significativo</b>
$\beta_0$	57,1106	6,0982	9,3652	0,0112	Sim
X1	-74,1620	15,6295	-4,7450	0,0417	Sim
X2	-0,0801	0,0113	-7,1164	0,0192	Sim
X3	-0,0096	0,0055	-1,7422	0,2236	Não
X1*X2	0,1262	0,0272	4,6449	0,0434	Sim
X1*X3	-0,0051	0,0091	-0,5643	0,6294	Não
X2*X3	$2,7083 \cdot 10^{-5}$	$9,5984 \cdot 10^{-6}$	2,8216	0,1060	Não

Fonte: Do autor (2019).

A partir da análise dos coeficientes obtidos para o modelo de interação, observa-se que alguns termos não foram significativos. Isso significa que estes termos poderiam ser retirados da equação sem um grande efeito no cálculo do rendimento.

As superfícies de resposta obtidas para o rendimento de bio-óleo utilizando o modelo de interação estão representadas na Figura 28.

Figura 29 – Superfícies de resposta para o rendimento de bio-óleo: vazão constante (a), granulometria constante (b) e temperatura constante (c).



Fonte: Do autor (2019).

Analisando a Figura 28 (a), observa-se que diminuindo a temperatura e a granulometria, o rendimento de bio-óleo tende a ser maior, o que está de acordo com o gráfico de Pareto. Ao manter a granulometria constante, Figura 28 (b), observa-se que os maiores rendimentos de bio-óleo podem ser obtidos com temperaturas mais baixas e ampla faixa de vazão, ou seja, a vazão não influenciou no rendimento de bio-óleo, o que também está de acordo com a análise do gráfico de Pareto. Analisando a superfície de resposta mantendo-se a temperatura constante, Figura 28 (c), observa-se que os maiores rendimentos encontram-se sobre ampla faixa de vazão e estreita faixa de granulometria.

Com base nos resultados de rendimento de produtos obtidos pelo planejamento fatorial completo, na análise do gráfico de Pareto e das superfícies de resposta foram



escolhidas as melhores condições para o rendimento de bio-óleo, ou seja, temperatura de 400°C, granulometria de 0,106 a 0,250 mm e vazão de N<sub>2</sub> de 500 mL min<sup>-1</sup>.

O rendimento máximo de bio-óleo obtido foi de 21,1%, o que é relativamente baixo se comparado à outras biomassas. Na Tabela 19 está representado o rendimento dos produtos de pirólise nas melhores condições para outros tipos de biomassas utilizando o mesmo sistema de pirólise.

Tabela 19 – Rendimento dos produtos de pirólise das tortas de macaúba, tucumã, murumuru e mamona.

	<b>Torta de macaúba</b>	<b>Torta de tucumã</b>	<b>Torta de murumuru</b>	<b>Torta de mamona</b>
<b>Condições de maior rendimento de bio-óleo</b>				
Temperatura <sup>a</sup>	400	400	400	500
Granulometria <sup>b</sup>	0,106-0,250	0,360-0,430	0,250-0,360	0,250-0,360
Vazão de N <sub>2</sub> <sup>c</sup>	500	500	1000	500
Rendimento dos produtos de pirólise (%)				
Bio-óleo	21,1	42,0	62,0	45,5
Biocarvão	32,4	34,0	26,0	35,5
Gases	46,5	24,0	12,0	19,0
Análise imediata (%)				
Umidade	5,7	7,2	5,2	7,5
Voláteis	76,5	69,6	73,9	65,2
Carbono fixo	11,8	19,7	19,3	23,3
Cinzas	6,1	3,5	1,6	4,2
Composição química (%)				
Extrativos	27,2	44,2	16,9	16,1
Lignina	17,9	9,9	17,2	32,3
Celulose	21,8	45,7	29,3	47
Hemiceluloses	22,3	0,2	36,6	4,7
Referência	Este Trabalho		(SANTOS, 2013)	

a: em °C; b: em mm; c: em mL min<sup>-1</sup>.

Fonte: Do autor (2019).

Analisando os dados da Tabela 19, observa-se que o rendimento dos produtos da pirólise para as diferentes biomassas são consideravelmente diferentes. A torta de murumuru apresentou maior rendimento de bio-óleo (62%) e é a biomassa que apresenta o menor teor de cinzas e maior proporção de celulose e hemiceluloses. Ao contrário da torta de macaúba que apresentou menor rendimento de bio-óleo (21,1%) e apresenta maior teor de cinzas e menor proporção de celulose e hemiceluloses. As cinzas presentes na torta de macaúba podem ter catalisado as reações de decomposição da biomassa ou dos vapores produzidos na pirólise em compostos de baixo peso

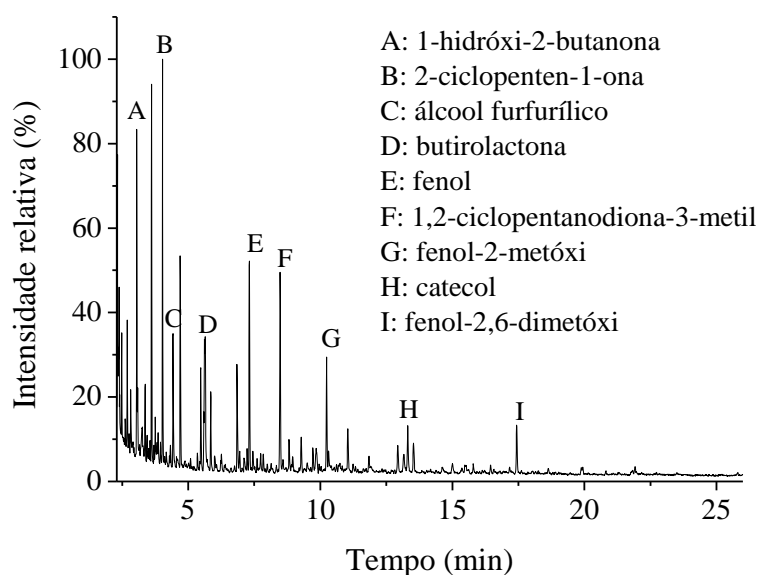
molecular contribuindo para maior formação de gases (EOM et al., 2012). Além disso, o sistema de condensação do reator de pirólise pode ter sido ineficiente, ocasionando perdas dos vapores pelo sistema de exaustão.

## 5.5 Caracterização dos produtos

### 5.5.1 Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas do bio-óleo

O bio-óleo obtido apresentou predominantemente a fase aquosa de coloração castanha. Portanto, apenas a fase aquosa foi caracterizada por GC/MS. Na Figura 29 está representado o cromatograma do bio-óleo obtido na melhor condição do planejamento experimental (ensaio 1). Os compostos que apresentaram maior pico de área foram: 1-hidróxi-2-butanona, 2-ciclopenten-1-ona, álcool furfurílico, butirrolactona, fenol, 1,2-ciclopentanodiona-3-metil, fenol-2-metóxi, catecol e fenol-2,6-dimetóxi. No Apêndice B estão apresentados os cromatogramas do bio-óleo obtido para os demais ensaios.

Figura 30 – Cromatograma obtido do bio-óleo do ensaio 1.



Fonte: Do autor (2019)

Na Tabela 20 estão apresentados os compostos identificados em cada bio-óleo. Para o cálculo da área foi considerado a média do pico de área de cada composto identificado em cada replicata.

Tabela 20 – Compostos identificados no bio-óleo de pirólise da torta de macaúba. (Continua)

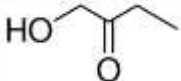
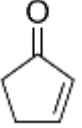
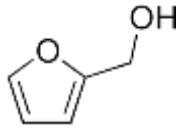
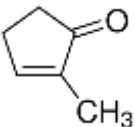
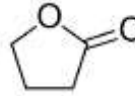
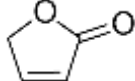
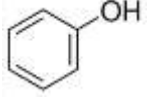
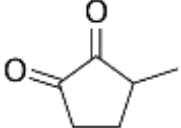
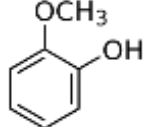
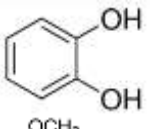
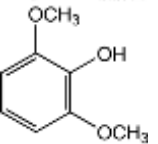
Composto	Fórmula estrutural	TR (s)	Fórmula molecular	Pico de área (%)								
				Ensaio								
				1	2	3	4	5	6	7	8	9
1-hidróxi-2-butanona		3,061	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	7,913± 0,069	7,680± 1,490	8,131± 0,212	10,665 ±0,193	9,472± 0,374	8,969± 1,337	8,155± 0,550	9,187± 0,239	9,404± 0,871
2-ciclopenten-1-ona		4,033	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	9,198± 0,280	9,013± 0,865	5,108± 0,055	7,471± 0,048	8,708± 0,220	12,808 ±0,346	8,398± 0,492	14,735 ±0,337	10,145 ±1,086
Álcool furfúrico		4,437	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	4,375± 0,124	4,356± 0,480	4,986± 0,133	5,292± 0,052	3,727± 0,129	3,273± 0,280	-	-	2,235± 0,328
2-ciclopenten-1-ona-2-metil		5,487	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	3,418± 0,097	3,196± 0,217	3,167± 0,052	3,734± 0,034	3,960± 0,077	4,104± 0,052	2,121± 0,321	3,304± 0,163	3,111± 0,329
Butirolactona		5,625	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	8,515± 0,217	-	9,420± 0,095	9,648± 0,340	8,265± 0,110	9,161± 0,243	9,146± 0,184	9,481± 0,560	7,748± 0,767
2(5H)furanona		5,65	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	-	9,808± 0,698	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 20 – Compostos identificados no bio-óleo de pirólise da torta de macaúba. (Conclusão)

Composto	Fórmula estrutural	TR (s)	Fórmula molecular	Pico de área (%)								
				Ensaio								
				1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fenol		7,328	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	7,118± 0,045	9,226± 0,843	12,290 ±0,549	13,391 ±0,229	6,774± 0,161	6,969± 0,241	15,910 ±0,261	13,927 ±0,076	12,415 ±1,062
1,2-ciclopentadiona-3-metil		8,496	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	7,259± 0,243	8,513± 0,693	5,134± 0,096	5,141± 0,076	8,080± 0,087	6,435± 0,077	3,579± 0,073	2,982± 0,136	6,993± 0,611
Fenol-2-metóxi		10,252	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	4,175± 0,098	5,579± 0,528	2,641± 0,286	-	4,301± 0,092	5,051± 0,053	-	-	-
Catecol		13,323	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1,433± 0,098	3,797± 1,325	-	2,734± 0,081	1,507± 0,081	1,702± 0,051	-	-	5,251± 0,459
Fenol-2,6-dimetóxi		17,444	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	2,209± 0,008	4,144± 0,417	-	-	2,125± 0,110	1,979± 0,086	-	-	-

TR: tempo de retenção

Fonte: Do autor (2019).

Analisando a Tabela 20, observa-se que as áreas correspondentes a cada composto nos diferentes ensaios apresentaram pouca diferença. Os principais compostos identificados no bio-óleo são compostos oxigenados incluindo cetonas, tais, como, 1-hidróxi-2-butanona, 2-ciclopenten-1-ona e 1-2-ciclopentadiona-3-metil, compostos furânicos, tais, como, álcool furfúrico, 2(H)furanona e butirolactona, e compostos fenólicos, como o fenol, fenol-2-metóxi, catecol e fenol-2,6-dimetóxi. As cetonas e compostos furânicos são provenientes, principalmente, da degradação da celulose e hemiceluloses, enquanto que os compostos fenólicos são provenientes da degradação da lignina (KANAUJIA et al., 2014).

O pico de área dos compostos identificados em cada bio-óleo não apresentou diferença significativa para as diferentes condições de pirólise. No entanto, foi observado maior formação de fenol na temperatura de pirólise de 600°C. Os compostos fenol-2-metóxi, catecol e fenol-2,6-dimetóxi foram produzidos em maior quantidade na temperatura de 400°C. Estes compostos podem ter sido degradados na temperatura de pirólise de 600°C proporcionando maior formação de fenol (LIAW et al., 2012).

A maioria dos compostos identificados neste trabalho também foram identificados na fase aquosa do bio-óleo de biomassa de pinhão manso utilizando a mesma coluna cromatográfica e para o mesmo solvente de extração (clorofórmio) (KANAUJIA et al., 2016).

Comparando os compostos identificados no bio-óleo dos ensaios de 1 a 9 (1,2, 5 e 6 para a temperatura de 400°C, 9 para a temperatura de 500°C e 3, 4, 7 e 8 para a temperatura de 600°C) com os compostos identificados na pirólise analítica nas mesmas temperaturas, observa-se diferenças entre os compostos identificados, o que está associado com fatores como o tipo de coluna utilizada, solvente utilizado para extração dos compostos do bio-óleo e tempo de análise. A coluna utilizada para análise dos compostos presentes no bio-óleo apresenta baixa polaridade enquanto que a coluna utilizada na pirólise analítica é de média polaridade. Para análise dos compostos presentes no bio-óleo, foi utilizado o clorofórmio para extração dos compostos. O clorofórmio é um solvente de baixa polaridade, portanto, compostos polares, como, por exemplo, ácido acético e glicerina não foram identificados no bio-óleo. Compostos como ácidos graxos não foram identificados no bio-óleo e foram identificados na pirólise analítica. Uma possível explicação para isto é o tempo de análise. Observa-se que os ácidos graxos foram identificados na pirólise analítica em tempos de retenção maiores que 68 minutos, ou seja, tempos de retenção elevados. Já na análise do bio-

óleo, o tempo de análise foi de 52 minutos. Pode ser que houvesse a presença de ácidos graxos no bio-óleo, no entanto, não foram identificados devido ao tempo de análise.

Alguns compostos foram identificados tanto no bio-óleo obtido nos ensaios de 400°C, 500°C e 600°C quanto na pirólise analítica nas mesmas temperaturas. Estes compostos estão apresentados na Tabela 21. O sinal + indica presença do composto no bio-óleo ou nos vapores produzidos na pirólise analítica. Já o sinal - indica ausência do composto no bio-óleo ou na pirólise analítica.

Tabela 21 – Compostos identificados no bio-óleo e na pirólise analítica.

Composto	400°C		500°C		600°C	
	Bio-óleo	Py	Bio-óleo	Py	Bio-óleo	Py
1-hidróxi-2-butanona	+	+	+	+	+	+
2-ciclopenten-1-ona	+	-	+	-	+	-
Álcool furfurílico	+	+	+	+	+	+
2-ciclopenten-1-ona-2-metil	+	-	+	+	+	+
Butirolactona	+	+	+	+	+	+
2(5H)furanona	-	+	-	+	-	+
Fenol	+	+	+	+	+	+
1,2-ciclopentadiona-3-metil	+	+	+	-	+	+
Fenol-2-metóxi	+	+	-	+	+	+
Catecol	+	-	+	-	-	-
Fenol-2,6-dimetóxi	+	+	-	+	-	+

Py: pirólise analítica.

Fonte: Do autor (2019).

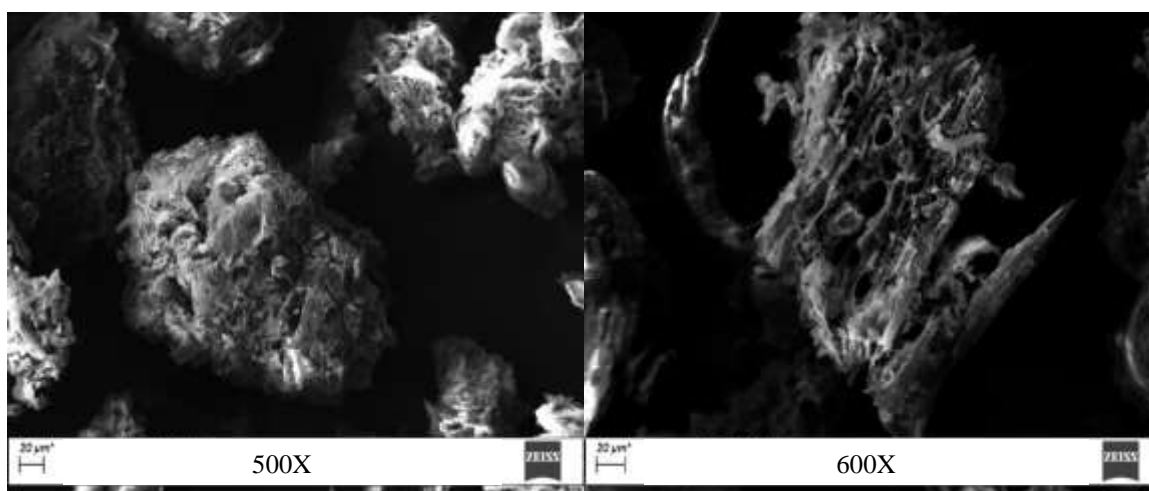
## 5.5.2 Caracterização do biocarvão

### 5.5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 30 está mostrada a micrografia de MEV do biocarvão da pirólise de torta de macaúba a 400°C. A partir da análise das micrografias, observa-se que o biocarvão de macaúba apresenta uma estrutura heterogênea e esponjosa, Figura 32 (a).

Estrutura semelhante foi observada para o biocarvão de sabugo de milho (WU et al., 2016). Foi observada também estrutura de poros longitudinais, Figura 32 (b). Estes poros se originam do sistema vascular da biomassa. A decomposição térmica da celulose e hemiceluloses permite o aparecimento da estrutura da parede celular da biomassa que agora é composta, principalmente, de lignina modificada pelo calor (LEE et al., 2013). Estas estruturas porosas são importantes para utilização do biocarvão como material de adsorção de poluentes.

Figura 31 – Microscopia eletrônica de varredura do biocarvão da pirólise macaúba na melhor condição.



(a)

(b)

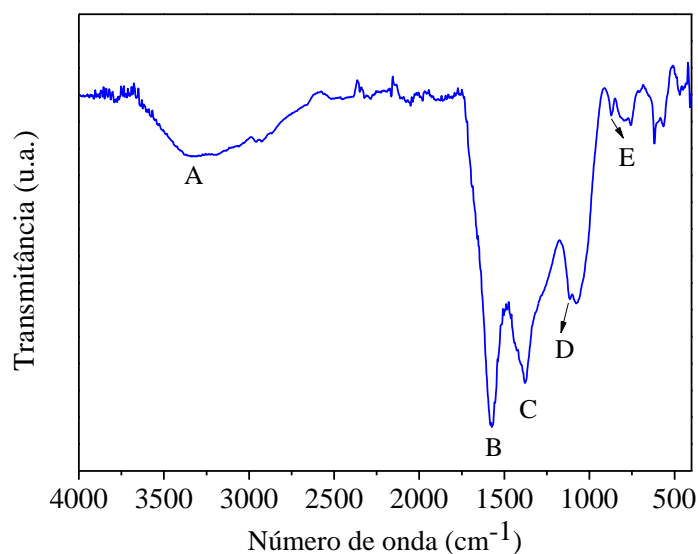
Fonte: Do autor (2019).

### 5.5.2.2 Espectroscopia no Infravermelho do biocarvão de torta de macaúba

Na Figura 31 está apresentado o espectro de infravermelho do biocarvão de torta de macaúba na melhor condição observada, ou seja, para a temperatura de 400°C. Os principais grupos funcionais identificados para o biocarvão de pirólise de macaúba estão apresentados na Tabela 22.

A partir da análise dos principais grupos funcionais identificados para o biocarvão de pirólise de macaúba, observa-se que estes correspondem a grupos presentes em anéis aromáticos, caracterizando, desse modo, a estrutura do biocarvão de pirólise de biomassa que é composto por anéis aromáticos, provenientes da degradação da lignina.

Figura 32 – Infravermelho do biocarvão da pirólise de torta de macaúba.



Fonte: Do autor (2019).

Tabela 22 – Principais grupos funcionais identificados para o biocarvão de pirólise de torta de macaúba.

Identificação	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Banda	Referência
A	3322	Estiramento de grupo OH de fenol	(AHMED et al., 2018)
B	1568	Estiramento de grupos C=C de anéis aromáticos	(AHMED et al., 2018)
C	1368	Vibração de ligação –CH de anéis aromáticos	(KABIR et al., 2017)
D	1115	Deformação de –CO ligado a anel aromático	(AHMED et al., 2018)
E	870	Deformação de –CH de aromático fora do plano	(AHMED et al., 2018)
	<800	Vibrações relacionadas às ligações –CH de anel aromático	(AHMED et al., 2018)

Fonte: Do autor (2019).

### 5.5.2.3 Análise imediata do biocarvão

A composição química imediata do biocarvão de pirólise de torta de macaúba, na melhor condição, está apresentada na Tabela 23.



Tabela 23 – Composição química imediata do biocarvão de pirólise de torta de macaúba.

<b>Biomassa</b>	<b>Umidade (%)</b>	<b>Voláteis (%)</b>	<b>Carbono fixo (%)</b>	<b>Cinzas (%)</b>	<b>Referência</b>
Torta de macaúba	6,3±0,2	25,5±0,4	47,5±0,4	20,7±0,2	Este trabalho
Endocarpo de palma	2,3	30,3	30,3	7,6	(LEE et al., 2017)
Cachos de palma	1,0	27,5	27,5	17,7	
Lodo de palma	5,9	24,1	24,1	48,7	

Fonte: Do autor (2019).

Comparando a análise imediata da torta de macaúba (Tabela 6) com a análise imediata do biocarvão de pirólise da torta de macaúba, observa-se que, após o processo de pirólise, houve drástica redução no teor de voláteis, de 76,5% para 25,5%. Por consequência, houve aumento na proporção de carbono fixo e cinzas. Resultados similares foram observados para o biocarvão obtido da pirólise de resíduos de palma, conforme observado na Tabela 23.

## 6 CONCLUSÃO

A partir das caracterizações realizadas para torta de macaúba, verificou-se que a biomassa é adequada para ser utilizada em processos de conversão termoquímica.

A densidade aparente da torta de macaúba apresentou tendência de redução com o aumento da granulometria da biomassa.

A análise imediata revelou que a torta de macaúba é adequada para obtenção de bio-óleo, uma vez que apresenta elevado teor de voláteis. Quanto à análise química, os extrativos foram os componentes em maior quantidade. A análise elementar revelou que o elemento em maior quantidade é o oxigênio.

A partir da análise de FTIR, foi possível identificar os principais grupos funcionais presentes na biomassa, tais como grupos OH, C-O e C=C, caracterizando a celulose, hemiceluloses e lignina.

A MEV revelou que a torta de macaúba apresenta estrutura fibrosa. A partir da análise de EDS foi identificado que os minerais mais abundantes foram o flúor e o potássio.

A cinética de decomposição da torta de macaúba foi estudada por meio de quatro modelos isoconversionais (Friedman, FWO, KAS e Starink) e os valores da energia de ativação variaram de  $161,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $223,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A partir do modelo de reações paralelas e independentes, verificou a ocorrência de três reações independentes referentes à decomposição da lignina, hemiceluloses e celulose. A lignina apresentou os menores valores para energia de ativação e fator pré-exponencial e a celulose apresentou maiores valores de energia de ativação e fator pré-exponencial. A energia de ativação e o fator pré-exponencial obtidos para a lignina variaram de  $28,140 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $44,220 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $0,458 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$  a  $0,896 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ , respectivamente. A energia de ativação para as hemiceluloses foi de  $72,863 \text{ kJ mol}^{-1}$  e fator pré-exponencial variou de  $8,995 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$  a  $16,915 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ . A energia de ativação obtida para a celulose foi de  $120,600 \text{ kJ mol}^{-1}$  e o fator pré-exponencial foi de  $7,960 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ .

A pirólise analítica da torta de macaúba revelou que os compostos que apresentaram maior pico de área no cromatograma foram ácido acético, 2-propanona-1-hidróxi, álcool furfúrico, fenol, glicerina, ciclopropilcarbinol e ácido n-hexadecanóico para a temperatura de  $400^\circ\text{C}$ , ácido acético, 2-propanona-1-hidróxi, fenol, ciclopropilcarbinol, ácido pentadecanóico e ácido oleico para a temperatura de  $500^\circ\text{C}$  e ácido acético, 2-propanona-1-hidróxi, fenol, ácido pentadecanóico, ácido oleico e ácido

(Z,Z)-9,12-octadecadienóico para a temperatura de 600°C. Além disso, foi observada redução na formação de ácido acético com o aumento da temperatura.

A partir da análise dos gráficos de Pareto gerados pelos ensaios de pirólise utilizando delineamento experimental fatorial completo, verificou-se que a temperatura foi o parâmetro que mais influenciou no rendimento de bio-óleo, biocarvão e gases e que as condições mínimas do planejamento proporcionaram maior rendimento de bio-óleo, ou seja, temperatura de pirólise de 400°C, granulometria da biomassa de 0,106 a 0,250 mm e vazão de N<sub>2</sub> de 500 mL min<sup>-1</sup>.

Os compostos identificados por GC/MS no bio-óleo de torta de macaúba são compostos oxigenados como as cetonas, furanos e fenóis. A temperatura influenciou na composição do bio-óleo, principalmente, na formação de fenol que foi produzido em maior quantidade na temperatura de 600°C.

A análise de FTIR do biocarvão indicou a presença, principalmente, de grupos funcionais de compostos aromáticos. A MEV mostrou que o biocarvão apresentou estrutura heterogênea. A partir da análise imediata, foi possível verificar que o biocarvão apresentou drástica redução no teor de voláteis, se comparado com a torta de macaúba antes da pirólise.

A pirólise da torta de macaúba mostrou-se um processo eficiente na conversão da biomassa em produtos de maior valor agregado. Os compostos identificados no bio-óleo são importantes insumos que podem ser utilizados na indústria para produção de diversos consumíveis, tais como, biocombustíveis, resinas, polímeros e fármacos.

## REFERÊNCIAS

- AHMED, A.; BAKAR, M. S. A.; AZAD, A. K.; SUKRI, R. S.; PHUSUNTI, N. Intermediate pyrolysis of *Acacia cincinnata* and *Acacia holosericea* species for bio-oil and biochar production. **Energy Conversion and Management**, v. 176, p. 393-408, Nov. 2018.
- AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. Method of determining activation deterioration of electrical insulating materials. **Research Report Chiba Institute and Technology**, v. 16, p. 22-31, 1971.
- ALAUDDIN, Z. A. B. Z.; LAHIJANI, P.; MOHAMMADI, M.; MOHAMED, A. R. Gasification of lignocellulosic biomass in fluidized beds for renewable energy development: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 9, v. 14, p. 2852-2862, Dec. 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS – ASTM. **ASTM D1762-84**: Standard Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. Philadelphia: ASTM International, 2007. 2p.
- ASADULLAH, M.; RASID, N. S. A.; KADIR, S. A. S. A.; AZDARPOUR, A. Production and detailed characterization of bio-oil from fast pyrolysis of palm kernel shell. **Biomass and Bioenergy**, v. 59, p. 316-324, Dec. 2013.
- BASU, P. Biomass Gasification and Pyrolysis: practical design and theory. Oxford: Elsevier, 2010.**
- BENSIDHOM, G.; HASSEN-TRABELSI, A. B.; ALPER, K.; SGHAIROUN. M.; ZAAFOURI, K.; TRABELSI, I. Pyrolysis of Date palm waste in a fixed-bed reactor: Characterization of pyrolytic products. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 363-369, Jan. 2018.
- BENTSEN, N. S.; FELBY, C.; THORSEN, B. J. Agricultural residue production and potentials for energy and materials services. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 40, p. 59-73, Feb. 2014.
- 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.
- BIRADAR, C. H.; SUBRAMANIAN, K. A.; DASTIDAR, M. G. Production and fuel quality upgradation of pyrolytic bio-oil from *Jatropha Curcas* de-oiled seed cake. **Fuel**, v. 119, p. 81-89, Mar. 2014.
- BISWAS, B.; PANDEY, N.; BISHT, Y.; SINGH, R.; KUMAR, J.; BHASKAR, T. Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. **Bioresource Technology**, v. 237, p. 57-63, Aug. 2017.

BOX, G. E.; WILSON, K. B.; On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. **Journal Royal Statistical Society**, n. 1, v. 8, p. 1-35, Jan. 1951.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Anuário estatístico da agroenergia**. Brasília, DF, 2014, 205 p.

BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovação e Comunicação. Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. **Plano de ciência, tecnologia e inovação para energias renováveis e biocombustíveis: 2018-2022**. Brasília, DF, 2018, 58 p.

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

BROWNING, B. L. **The chemistry of wood**. New York: Interscience, 1963.

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

CAI, J.; HE, Y.; YU, X.; BANKS, S. C.; YANG, Y.; ZHANG, X.; YU, Y.; LIU, R.; BRIDGWATER, A.V. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 309-322, Sep. 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.

CARDOSO, C. R.; MIRANDA, M. R.; SANTOS, K. G.; ATAÍDE, C. H. Determination of kinetic parameters and analytical pyrolysis of tobacco waste and sorghum bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, n. 2, v. 92, p. 392-400, Nov. 2011.

CARPENTER, D.; WESTOVER, T. L.; CZERNIK, S.; JABLONSKI, W. Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. **Green Chemistry**, v. 16, p. 384-406, Feb. 2014.

CARVALHO, W. S.; OLIVEIRA, T. J.; CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Thermogravimetric analysis and analytical pyrolysis of a variety of lignocellulosic sorghum. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 95, p. 337-345, Mar. 2015.

CARVALHO, W. S.; SANTANA JÚNIOR, J. A.; OLIVEIRA, T. J. P.; ATAÍDE, C. H. 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, July 2017.

CÉSAR, A. S.; ALMEIDA, F. A.; SOUZA, R. P.; SILVA, G. C.; ATABANI, A. E. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (*macaúba*) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy**, v. 49, p. 1213-1220, Sept. 2015.

CHAN, Y. H.; YUSUP, S.; QUITAIN, A. T.; UEMURA, Y.; SASAKI, M. Bio-oil production from oil palm biomass via subcritical and supercritical hydrothermal liquefaction. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 95, p. 407-412, Nov. 2014.

CHARON, N.; PONTIUS, J.; ESPINAT, D.; BROUST, F.; VOLLE, G.; VALETTE, J.; MEIER, D. Multi-technique characterization of fast pyrolysis oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 116, p. 18-26, Nov. 2015.

CHENG, J. **Biomass to renewable energy processes**, Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor & Francis, 2010.

CHIODINI, A.; BUA, L.; CARNELLI, L.; ZWART, R.; VREUGDENHIL, B.; VOCCIANTE, M. Enhancements in Biomass-to-liquid processes: Gasification aiming at high hydrogen/carbon monoxide ratios for direct Fischer-Tropsch synthesis applications. **Biomass and Bioenergy**, v. 106, p. 104-114, Nov. 2017.

COLLARD, F.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 594-608, Oct. 2014.

COLOMBO, C. A.; BERTON, L. H. C.; DIAZ, B. G. FERRARI, R. A. Macauba: a promising tropical palm for the production of vegetable oil. **Oilseeds and fats Crops and Lipids**, n. 1, v. 25, p01-9, 2018.

COLOMBO, C. A.; FILHO, J. A. A.; BERTON, L. H. C.; CARVALHO, C. R. L.; SIQUEIRA, W. J. Promessa brasileira de planta oleaginosa para produção de energia renovável sustentável. **O Agrônomo**, v. 64-66, p. 73-77, 2014.

DAMARTZIS, T.; VAMVUKA, D.; SFAKIOTAKIS, S.; ZABANIOTOU, A. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). **Bioresource Technology**, n. 10, v. 102, p. 6230-6238, May 2011.

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

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

DOYLE, C. D. Series Approximations to the Equation of Thermogravimetric Data. **Nature**, v. 207, p. 290-291, July 1965.

EOM, I. Y.; KIM, J. Y.; KIM, T. S.; LEE, S. M.; CHOI, D.; CHOI, I. G.; CHOI, J. W. Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 687-694, Jan. 2012.

EVARISTO, A. B.; GROSSI, J. A. S.; CARNEIRO, A. C. O.; PIMENTEL, L. D.; MOTOIKE, S. Y.; KUKI, K. N. Actual and putative potentials of macauba palm as feedstock for solid biofuel production from residues. **Biomass and Bioenergy**, v. 85, p. 18-24, Feb. 2016.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters**, n. 5, v. 4, p. 323-328, May 1966.

FORTES, I. C.P.; BAUGH, P. J. Pyrolysis-GC/MS studies of vegetable oils from Macauba fruit. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, n. 1, v. 72, p. 103-111, Aug. 2004.

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, n. 1, v. 6, p. 183-195, 1964.

FUNKE, A.; MORGANO, M. T.; DAHMEN, N.; LEIBOLD, H. Experimental comparison of two bench scale units for fast and intermediate pyrolysis, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 124, p. 504-514, Marc. 2017.

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Biomass sources for thermal conversion, Techno-economical overview. **Fuel**, v. 195, p. 182-189, May 2017.

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.

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

GUEDES, R. E.; LUNA, A. S.; TORRES, A. R. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 129, p. 134-149, Jan. 2018.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chemical Reviews**, n. 6, v. 110, p. 3479-3500, Jun. 2010.

HUANG, Y.; WEI, Z.; QIU, Z.; YIN, X.; WU, C. Study on structure and pyrolysis behavior of lignin derived from corncob acid hydrolysis residue. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 93, p. 153-159, Jan. 2012.

KABIR, G.; DIN, A. T. M.; HAMEED, B. H. Pyrolysis of oil palm mesocarp fiber and palm frond a slow-heating fixed-bed reactor: A comparative study. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 563-572, Oct. 2017.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126-1140, May 2016.

KANAUJIA, P. K.; NAIK, D. V.; TRIPATHI, D.; SINGH, R.; PODDAR, M. K.; KONATHALA, L. N. S. K.; SHARMA, Y. K. Pyrolysis of Jatropha Curcas seed cake followed by optimization of liquid-liquid extraction procedure for the obtained bio-oil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 118, p. 202-224, Mar. 2016.

KANAUJIA, P. K.; SHARMA, Y. K.; GARG, M. O.; TRIPATHI, D.; SINGGH, R. 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, Jan. 2014.

KAZMI, M. Z. H.; KARMAKAR, A.; MICHAELIS, V. K.; WILLIAMS, F. J. Separation of cellulose/hemicellulose from lignin in white pine sawdust using boron trihalide reagents. **Tetrahedron**, v. 75, p. 1465-1470, Mar. 2019.

KENNEDY, F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A.; **Wood and cellulose: industrial utilization biotechnology, structure and properties**, Chichester: Ellis Horwood, 1987.

KILIÇ, M.; PÜTÜN, E.; PÜTÜN, A. E. Optimization of Euphorbia rigida fast pyrolysis conditions by using response surface methodology. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 163-171, Nov. 2014.

KIM, J. S.; Production, separation and applications of phenolic-rich bio-oil – A review. **Bioresource Technology**, v. 178, p. 90-98, Feb. 2015.

KISSINGER, H. E. Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, n. 4, v. 57, p. 217-221, Oct. 1956.

LEE, X. J.; LEE, L. Y.; GAN, S.; THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; NG, H. K. Biochar potential evaluation of palm oil wastes through slow pyrolysis: Thermochemical characterization and pyrolytic kinetic studies. **Bioresource Technology**, v. 236, p. 155-163, July 2017.

LEE, Y.; PARK, J.; RYU, C.; GANG, K. S.; YANG, W.; PARK, Y. K.; JUNG, J.; HYUN, S. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 196-201, Nov. 2013.

LI, H.; DONG, X.; SILVA, E. B.; OLIVEIRA, L. M.; CHEN, Y.; MA, L. Q. Mechanisms of metal sorption by biochars: biochar characteristics and modifications. **Chemosphere**, v. 178, p. 466-478, July 2017b.

LI, J.; CHEN, Y.; YANG, H. P.; ZHU, D.; CHEN, X.; WANG, X. H.; CHEN, H. P. Correlation of Feedstock and Bio-oil Compound Distribution. **Energy Fuels**, n. 7, v. 31, p. 7093-7100, May 2017a.

LIAW, S.; WANG, Z.; NDEGWA, P.; FREAR, C.; HA, S.; LI, C.; GARCIA-PEREZ, M. Effect of pyrolysis temperature on the yield and properties of bio-oils obtained from the auger pyrolysis of Douglas Fir wood. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 93, p. 52-62, Jan. 2012.



LOPES, F. C. R.; PEREIRA, J. C.; TANNOUS, K. Thermal decomposition kinetics of guarana seed residue through thermogravimetric analysis under inert and oxidizing atmospheres. **Bioresource Technology**, v. 270, p. 294-302, Dec. 2018.

LORENZI, H. **Palmeiras brasileiras e exóticas e cultivadas**. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2004.

LU, Q.; DONG, C.; ZHANG, X.; TIAN, H.; YANG, Y.; ZHU, X. Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl<sub>2</sub> to produce furfural: Analytical Py-GC/MS study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, n. 2, v. 90, p. 204-212, Mar. 2011.

MA, Z.; WANG, J.; YANG, Y.; ZHANG, Y.; ZHAO, C.; YU, Y.; WANG, S. Comparison of the degradation behaviors and kinetics of palm oil waste under nitrogen and air atmosphere in TGA-FTIR with a complementary use of model-free and model-fitting approaches. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 134, p. 12-24, Sept. 2018.

MARRUGO, G.; VALDÉS, C. F.; CHEJNE, F. Characterization of Colombian Agroindustrial Biomass Residues as Energy Resources. **Energy and Fuels**, n. 10, v. 30, p. 8386-8398, Sept. 2016.

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**, n. 1, v. 83, p. 47-54, May 2002.

MENDES, F. L.; XIMENES, V. L.; ALMEIDA, M. B. B. de; AZEVEDO, D. A.; TESSAROLO, N. S.; PINHO, A. R. Catalytic pyrolysis of sugarcane bagasse and pinewood in a pilot scale unit. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 122, p. 395-404, Nov. 2016.

MISHRA, R. K.; MOHANTY, K. Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 251, p. 63-74. Mar. 2018.

MOHAMMED, I. Y.; ABAKR, Y. A.; HUI, J. N. X.; ALABA, P. A.; MORRIS, K. L.; IBRAHIM, M. D. Recovery of clean energy precursors from Bambara groundnut waste via pyrolysis: Kinetics, products distribution and optimisation using surface methodology, **Journal of Cleaner Production**, v. 164, p. 1430-1445, Oct. 2017a.

MOHAMMED. I. Y.; ABAKR, Y. A.; YUSUP, S.; KAZI, F. K. Valorization of Napier grass via intermediate pyrolysis: Optimization using response surface methodology and pyrolysis products characterization. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 1848-1866, Jan. 2017b.

MORALI, U.; SENSÖZ, S. Pyrolysis of hornbeam shell (*Carpinus betulus* L.) in a fixed

bed reactor: Characterization of bio-oil and bio-char. **Fuel**, v. 150, p. 672-678, June 2015.

MORONE, A.; APTE, M.; PANDEY, R. A.; Levulinic acid production from renewable waste resources: Bottlenecks, potential remedies, advancements and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 548-565, Nov. 2015.

MURATA, K.; LIU, Y.; INABA, M.; TAKAHARA, I. Catalytic fast pyrolysis of jatropha wastes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 94, p. 75-82, Mar. 2012.

NUNES, C. A.; FREITAS, M. P.; PINHEIRO, A. C. M.; BASTOS, S. C. Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, n. 11, v. 23, São Paulo, p. 2003-2010, Nov. 2012.

OH, S.; CHOI, G.; KIM, J. Fast pyrolysis of corn stover using  $ZnCl_2$ : Effect of washing treatment on the furfural yield and solvent extraction of furfural. **Energy**, v. 88, p. 697-702, Aug. 2015.

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, Oct. 2013.

OLIVEIRA, T. J. P.; CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Fast pyrolysis of soybean hulls: analysis of bio-oil produced in a fluidized bed reactor and of vapor obtained in analytical pyrolysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, n. 1, v. 120, p. 427-438, Apr. 2015.

OZAWA, T. A. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, n. 11, v. 38, p. 1881-1886, Feb. 1965.

ÖZSIN, G.; PÜTÜN, A. E. Kinetics and evolved gas analysis for pyrolysis of food processing wastes using TGA/MS/FT-IR. **Waste Management**, v. 64, p. 315-326, Jun. 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.

PATEL, M.; KUMAR, A. Production of renewable diesel through the hydroprocessing of lignocellulosic biomass – derived bio-oil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1293-1307, May. 2016.

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

PORTAL MACAÚBA. **Os 20 Benefícios da Macaúba Para Saúde**, 2018. Disponível em: < <http://www.portalmacauba.com.br/2018/02/os-20-beneficios-da-macauba-para->

saude.html> Acesso em: 04/01/2019

POZO, C. D.; BARTROLÍ, J.; PUY, N.; FABREGAS, E. Separation of value-added chemical groups from bio-oil of olive mill waste. **Industrial Crops and Products**, v. 125, p. 160-167, Dec. 2018.

QIAN, K.; KUMAR, A.; ZHANG, H.; BELLMER, D.; HUHNKE, R. Recent advances in utilization of biochar. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1055-1064, Feb. 2015.

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

RABEMONOLONTSOA, H.; SAKA, S. Comparative study on chemical composition of various biomass species. **Royal Society of Chemistry**, v. 3, p. 3946-3956, Jan. 2013.

RAJ, T.; KAPOOR, M.; GAURT, R.; CHRISTOPHER, J.; LAMBA, B.; TULI, D. K.; KUMAR, R. Physical and Chemical Characterization of Various Indian Agriculture Residues for Biofuels Production. **Energy and Fuels**, n. 5, v. 29, p. 3111-3118, May 2015.

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.

SILVA, L. N.; CARDOSO, C. C.; PASA, V. M. D. Synthesis and characterization of esters from different alcohols using Macauba almond oil to substitute diesel oil and jet fuel. **Fuel**, v. 166, p. 453-460, Feb. 2016.

SLOPIECKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Applied Energy**, v. 97, p. 491-497, Sept. 2012.

SOHNI, S.; NORULAINI, N. A. N.; HASHIM, R.; KHAN, S. B.; FADHULLAH, W.; OMAR, A. K. M. Physicochemical characterization of Malaysian crop and agro-industrial biomass residues as renewable energy resources. **Industrial Crops and Products**, v. 111, p. 642-650, Jan. 2018.

STARINK, M. J. A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate. **Thermochimica Acta**, n. 1-2, v. 288, p. 97-104, Oct. 1996.

STEFANIDIS, S. D.; KALOGIANNIS, K. G.; ILIOPOULOU, E. F.; MICHAILOF, C. M.; PILAVACHI, P. A.; LAPPAS, A. A. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 143-150, Jan. 2014.

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.; HASEGAWA, H. T.; SHIMOUCI, M.; ASAMI, K.; FUJIMOTO, K. Selective catalytic decarboxy-cracking of triglyceride to middle-distillate hydrocarbon. **Catalysis Today**, n. 1, v. 164, p. 410-414, Apr. 2011.

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

TINWALA, F.; MOHANTY, P.; PARMAR, S.; PATEL, A.; PANT, K. K.; Intermediate pyrolysis of agro-industrial biomasses in bench-scale pyrolysis: Product yields and its characterization. **Bioresource Technology**, v. 188, p. 258-264, July 2015.

TRÖEGER, N.; RICHTER, D.; STAHL, R. Effect of feedstock composition on product yields and energy recovery rates of fast pyrolysis products from different straw types. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, p. 158-165, Mar. 2013.

UNFCCC. **Clarifications of definition of biomass and consideration of changes in carbon pools due to a CDM project activity**, EB-20, Annex 8, July. Disponível em: < <https://cdm.unfccc.int/Reference/Guidclarif/mclbiocarbon.pdf> > Acesso em: 22 set. 2017.

VARHEGYI, G.; ANTAL, M. J. A. Kinetics of the Thermal-Decomposition of Cellulose, Hemicellulose, and Sugar Cane Bagasse. **Energy and Fuels**, n. 3, v. 3, p. 329-335, May 1989.

VARMA, A. K.; MONDAL, P. 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, Jan. 2017.

VASSILAV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEV, C. G. A overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, n. 5, v. 89, p. 913-933, May 2010.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the composition and application of biomass ash, Part 1, Phase-mineral and chemical composition and classification. **Fuel**, v. 105, p. 40-76, Mar. 2013.

VENDERBOSCH, R. H.; PRINS, W. Fast pyrolysis technology development. **Biofuels, bioproducts and biorefining**, n. 2, v. 4, p. 178-208, Mar. 2010.

VIEIRA, S. S.; MAGRIOTIS, Z. M.; SANTOS, N. A. V.; CARDOSO, M. G.; SACZK, A. A. Macauba palm (*Acrocomia aculeata*) cake from biodiesel processing: An Efficient and low cost substrate for the adsorption of dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 152-161, Feb. 2012.

VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. **Thermochimica Acta**, v. 340-341, p. 53-68, Dec. 1999.

WANG, S.; GONGXIN, D.; HAIPING, Y.; ZHONGYANG, L. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 33-86, Sept. 2017.

WANG, Y.; WU, L.; WANG, C.; YU, J.; YANG, Z. Investigating the influence of extractives on the oil yield and alkane production obtained from three kinds of biomass via deoxy-liquefaction. **Bioresource Technology**, n. 14, v. 102, p. 7190-7195, July 2011.

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.

WU, A.; YAN, J.; XU, W.; LI, X. Fabrication of waste biomass derived carbon by pyrolysis. **Materials Letters**, v. 173, p. 60-63, June 2016.

XIU, S.; SHAHBAZI, A. Bio-oil production and upgrading research: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 7, v. 16, p. 4406-4414, Sept. 2012.

YU, Y.; YANG, Y.; CHENG, Z.; BLANCO, P. H.; LIU, R.; BRIDGWATER, A. V.; CAI, J. Pyrolysis of Rice Husk and Corn Stalk in Auger Reactor. 1. Characterization of Char and Gas at Various Temperatures. **Energy and Fuels**, n. 12, v. 30, p. 10568-10574, Nov. 2016.

ZAKZESKI, J.; BRUIJININCX, P. C. A.; JONGERIUS, A. L.; WECKHUYSEN, B. M. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. **Chemical Reviews**, n. 6, v. 110, p. 3552-3599, Mar. 2010.

ZHANG, L.; HU, X.; HU, K.; HU, C.; ZHANG, Z.; LIU, Q.; HU, S.; XIANG, J.; WANG, Y.; ZHANG, S. Progress in the reforming of bio-oil derived carboxylic acids for hydrogen generation. **Journal of Power Sources**, v. 403, p. 137-156, Nov. 2018.

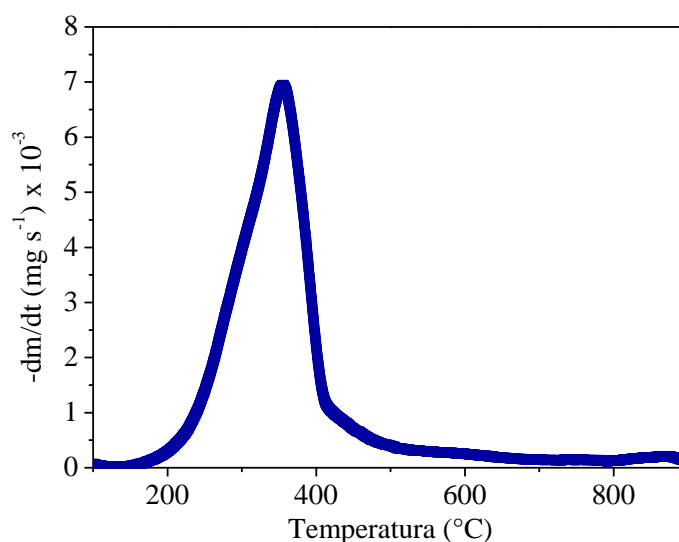
ZHOU, D.; SCHMITT, E. A.; ZHANG, G. G.; LAW, D.; VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A.; GRANT, D. J. W. Crystallization Kinetics of Amorphous Nifedipine Studied by Model-Fitting and Model-Free Approaches. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, n. 9, v. 92, p. 1779-1792, Sept. 2003.

## APÊNDICE A

O modelo de reações paralelas e independentes foi realizado utilizando o software Scilab, Versão 6.0.1. Os algoritmos utilizados foram os mesmos utilizados por Cardoso (2012).

As análises termogravimétricas fornecem informações sobre tempo, temperatura e massa. As medidas foram realizadas a cada segundo e a perda de massa durante a análise não foi constante. Em alguns intervalos de tempo não foi observada perda de massa significativa e a derivada nestes intervalos é nula. No entanto, em intervalos em que houve decréscimo na massa foi observada variações na derivada. Na Figura A.1 pode ser observada a perda de massa para a biomassa de macaúba na taxa de aquecimento de  $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

Figura A.1 – Derivada da perda de massa da biomassa de macaúba a  $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$

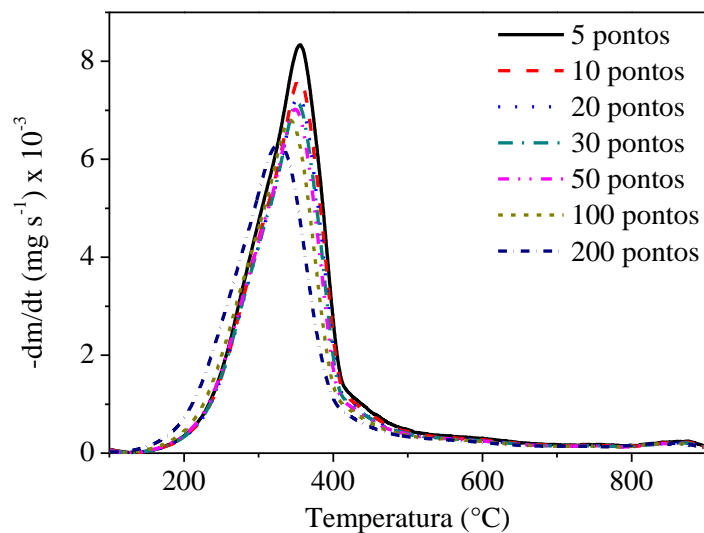


A média móvel foi utilizada com intuito de suavizar os ruídos apresentados pela curva DTG, excluindo 5, 10, 20, 30, 50, 100 e 200 pontos. Na Figura A.2 podem ser observadas as curvas DTG para a biomassa de macaúba a uma taxa de aquecimento de  $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , utilizando diferentes pontos de média móvel.

Para cada conjunto de dados é gerada uma curva DTG diferente. Como pode ser observado na Figura A.2, a utilização de um menor número de pontos produz curvas com maiores oscilações, o que pode ser amenizado com a utilização de um número maior de pontos, apesar de haver um deslocamento da curva para a esquerda. Desse modo, a curva da média móvel a ser escolhida deve apresentar poucas oscilações e não apresentar um deslocamento pronunciado. Para as taxas de  $5, 10, 15, 20$  e  $25^{\circ}\text{C min}^{-1}$  o

número de pontos da média móvel utilizados foram de 50, 50, 30, 30 e 30, respectivamente, para as curvas DTG.

Figura A.2 – Derivadas de perda de massa para a biomassa de macaúba para a taxa de  $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$  para diferentes pontos de média móvel

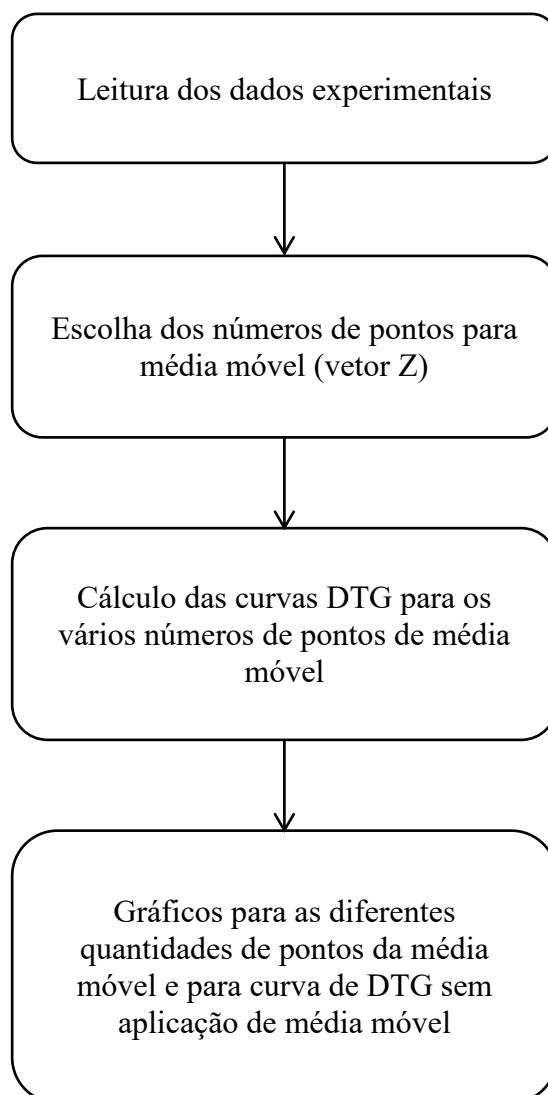


Fonte: Do autor (2019)

Foram realizadas estimativas dos parâmetros cinéticos para resolução do modelo de reações paralelas e independentes. As estimativas para  $E_a$ ,  $k_0$  e ordem de reação foram realizadas de modo a obter curvas de TG e DTG próximas às experimentais.

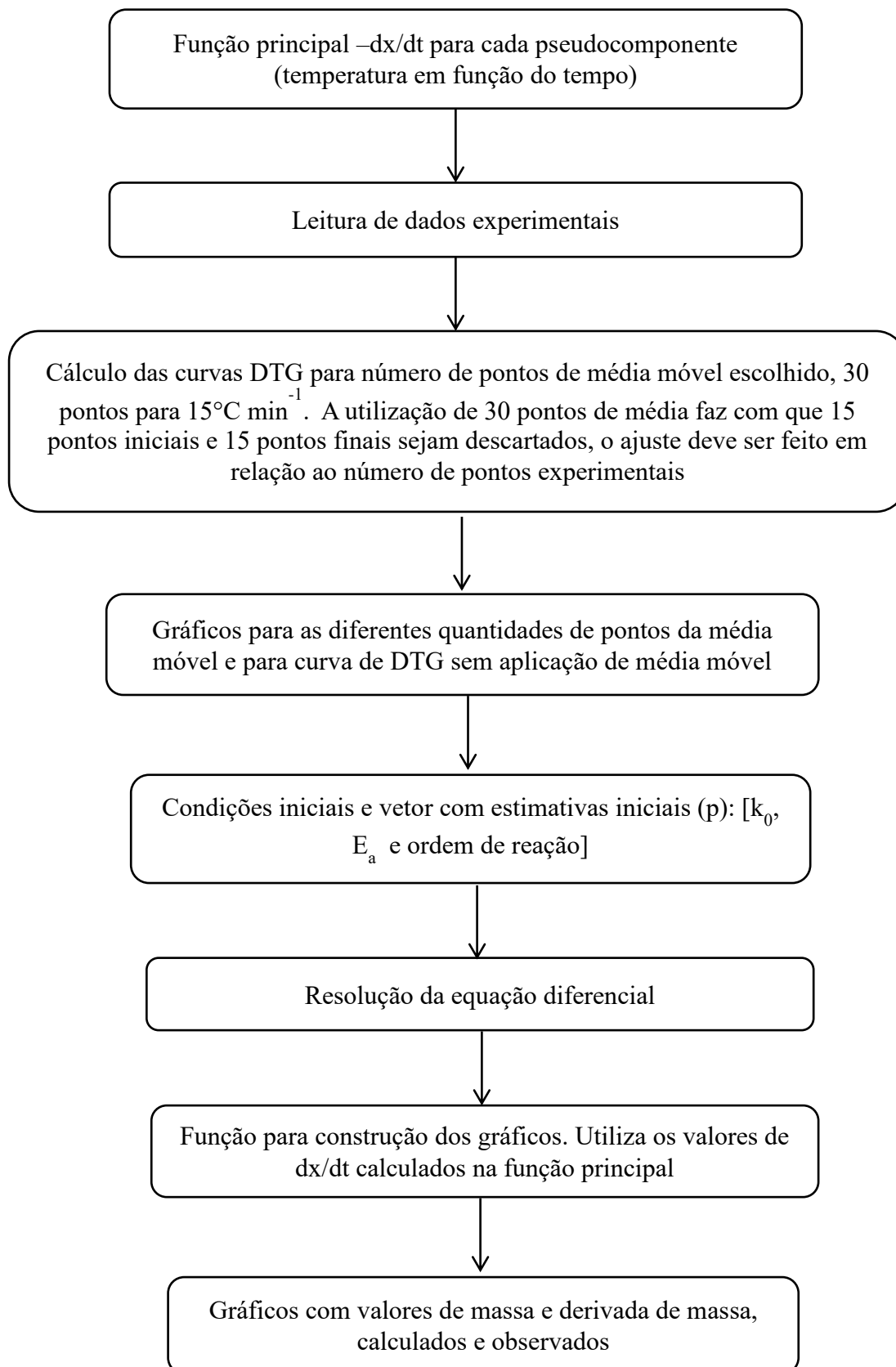
A seguir são apresentados os fluxogramas para resolução do modelo de reações paralelas e independentes. Em seguida, são apresentados os algoritmos utilizados para estimar os parâmetros cinéticos a partir do modelo de reações paralelas e independentes.

**Fluxograma para algoritmo 1**  
**Escolha do número de pontos para aplicação da média móvel**

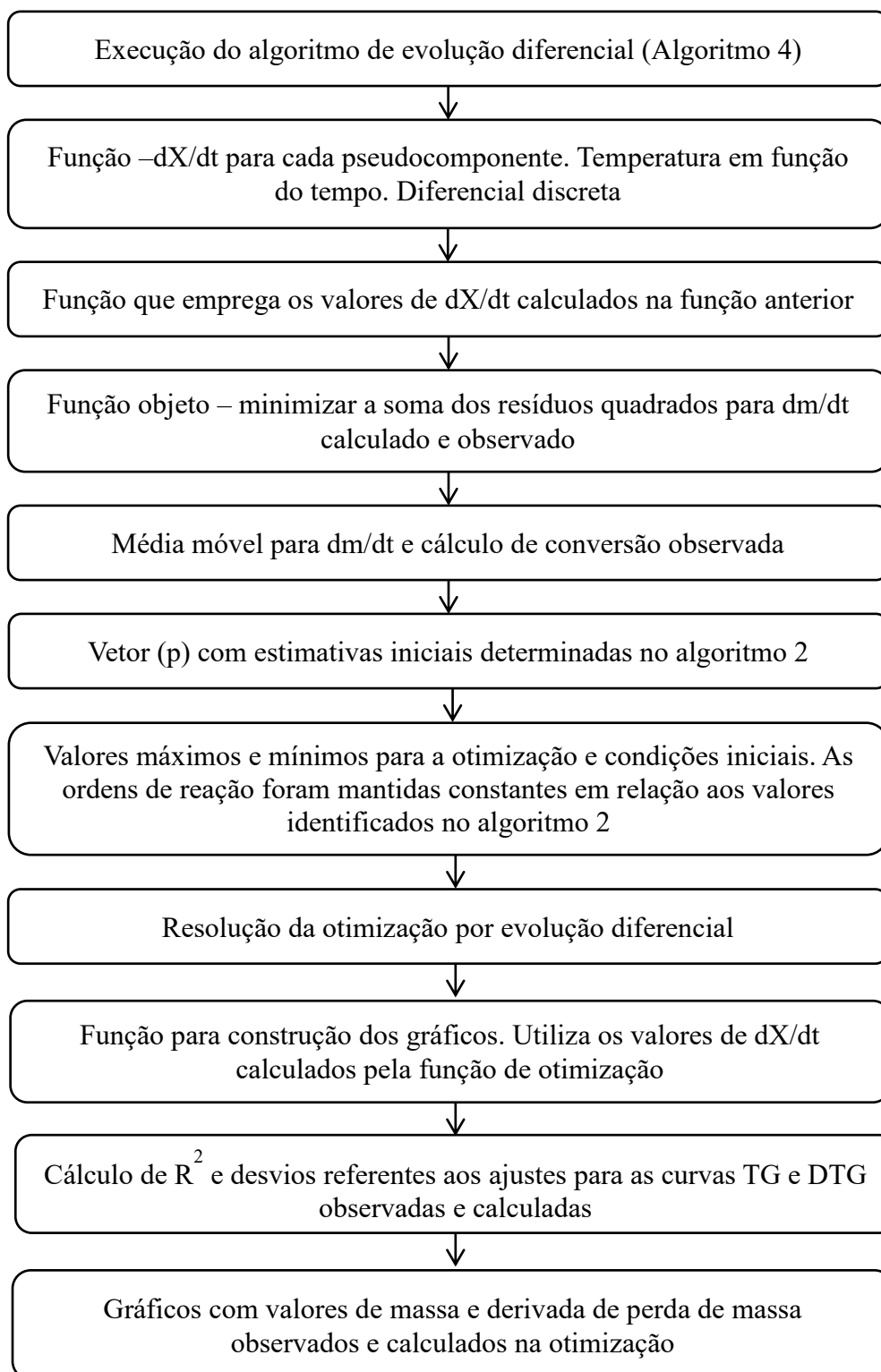




**Fluxograma para algoritmo 2**  
**Determinação das estimativas iniciais para os parâmetros cinéticos**



**Fluxograma para algoritmo 3**  
**Otimização dos valores de parâmetros cinéticos**



### Algoritmo 1

#### Escolha do número de pontos para aplicação da média móvel

```

clc
clear
M=list();
Temp_obs_Media=list();

sheets = readxls('macauba_15.xls')
dados = sheets(1)
t_obs = dados(2:3180,1)';
Temp_obs = dados(2:3180,2)';
M_obs= dados(2:3180,3)';
DM_obs=diff(M_obs);

Z=[5;10;20;30;50;100;200];
cor=['r','b','m','g','k','cyan','y'];
for j=1:length(Z)
    for i=0:length(DM_obs)-Z(j)-1
        a(i+1)=sum(DM_obs(1+i:i+1+Z(j)))/Z(j);
        b(i+1)=sum(Temp_obs(1+i:i+1+Z(j)))/Z(j);
    end
    M(j)=a;
    Temp_obs_Media(j)=b;

    scf(0)
    plot(-M(j)',cor(j));
end

scf(1)
plot(-DM_obs,'mo-')

//-----Salvar dados-----
dM=[Temp_obs(5:3177)',-M(1),-M(2),-M(3),-M(4),-M(5),-M(6),-M(7)];
dM2=[Temp_obs(2:3179)',-DM_obs'];
//
fprintfMat('mediamovel.dat',dM); //salavar dados em dat
fprintfMat('dm.dat',dM2);
disp('F I M')

```

## Algoritmo 2

### Determinação das estimativas iniciais para os parâmetros cinéticos

```

clc
clear
lines(0)
mode(-1)

//-----Estimativas iniciais para parâmetros cinéticos-----
-----

//-----Função principal-----
-----
function [X]=fun1(t_obs, x, p, c, m)
xA=x(1);
xL=x(2);
xH=x(3);

X(1)=p(1)*exp(-p(2)/(8.314*(373.246909+15/60*t_obs)))*((1-xA)^p(3))
X(2)=p(4)*exp(-p(5)/(8.314*(373.246909+15/60*t_obs)))*((1-xL)^p(6))
X(3)=p(7)*exp(-p(8)/(8.314*(373.246909+15/60*t_obs)))*((1-xH)^p(9))

endfunction
//-----leitura de dados experimentais-----
-----
sheets = readxls('macauba_15.xls')
dados = sheets(1)
t_obs = dados(2:3180,1)';
Temp_obs = dados(2:3180,2)';
M_obs= dados(2:3180,3)';
c=[0.30;0.35;0.35]
m=[4.249677;0.83805]

//----- média móvel para dm/dt-----
DM=list();
DM_obs=diff(M_obs);
Z=[30];
for j=1:1
for i=0:length(DM_obs)-Z(j)-1
a(i+1)=sum(DM_obs(1+i:i+1+Z(j)))/Z(j);
end
DM=a;
end
dmdt_obs=-DM;

// -----condições iniciais-----
x0=zeros(3,1);
X0=[0.0];

```

```

t0=0;

//-----vetor de estimativas iniciais-----
p=[0.09e+1;3.3e+04;2;1.2e+4;7.25e+04;1;0.8e+8;1.2e+5;1]
//-----Resolver EDO-----
lista=list(fun1,p,c,m)
Xcal=ode([x0],t0,t_obs,lista)
for i=1:length(t_obs)
  Xcalc(i)=c*Xcal(:,i);
end

//-----Função para gráficos-----
for i=1:length(t_obs)
  yA=Xcal(1,i);
  yL=Xcal(2,i);
  yH=Xcal(3,i);

  dm1(i)=p(1)*exp(-p(2)/(8.314*(373.246909+15/60*t_obs(i))))*((1-
yA)^p(3))*c(1)*(m(1)-m(2))
  dm2(i)=p(4)*exp(-p(5)/(8.314*(373.246909+15/60*t_obs(i))))*((1-
yL)^p(6))*c(2)*(m(1)-m(2))
  dm3(i)=p(7)*exp(-p(8)/(8.314*(373.246909+15/60*t_obs(i))))*((1-
yH)^p(9))*c(3)*(m(1)-m(2))

end
dXcalc=diff(Xcalc);
dMcalc=dXcalc.*(m(1)-m(2));
Mcalc=m(1)-(Xcalc*(m(1)-m(2)));

//-----Gráficos-----
scf(0)
clf()
subplot(1,2,1)
plot(Temp_obs,dm1,'r-')
plot(Temp_obs,dm2,'b-')
plot(Temp_obs,dm3,'g-')

plot(Temp_obs(2:3179),dMcalc,'m-')
plot(Temp_obs(18:3165),dmdt_obs,'k-')
subplot(1,2,2)
plot(Temp_obs,M_obs,'b')
plot(Temp_obs,Mcalc,'r-')
T=373.246909+15/60*t_obs;
scf(1)
clf()
plot(Temp_obs,'r-')
plot(T,'b-')

disp(' F I M ')

```

### Algoritmo 3

#### Otimização dos valores de parâmetros cinéticos

```

clc
clear
lines(0)
mode(-1)
//-----
// Parameter Identification
// Based on the code converted by Walter Di Carlo
// and Modified by Helmut Jarausch of
// the differential evolution (DE) algorithm of Rainer Storn
// (http://www.icsi.berkeley.edu/~storn/code.html)
// UFU, 2008
//-----
// Functions

exec('DiffEvol.sci')

function [M]=fdiscreto(x, t, p, c, m)

dt=diff(t);
xv=[x];
M=[c*x*(m(1)-m(2))];
for i=1:length(t)-1
    xA=x(1);
    xL=x(2);
    xH=x(3);

    f(1)=(p(1)*10^1)*exp((-p(2)*10^5)/(8.314*(373.246909+15/60*t(i))))*(1-
    xA)^p(3)*10
    f(2)=(p(4)*10^5)*exp((-p(5)*10^5)/(8.314*(373.246909+15/60*t(i))))*(1-
    xL)^p(6)*10
    f(3)=(p(7)*10^8)*exp((-p(8)*10^6)/(8.314*(373.246909+15/60*t(i))))*(1-
    xH)^p(9)*10

    x=x+f*dt(i)
    xv=[xv x];
    M=[M;c*x*(m(1)-m(2))];
end
M=M(18:3165);
endfunction
//-----
function [f]=funX(t, ycalc, p)
yA=ycalc(1);
yL=ycalc(2);
yH=ycalc(3);

```

```

f(1)=(p(1)*10^1)*exp((-p(2)*10^5)/(8.314*(373.246909+15/60*t)))*(1-
yA)^(p(3)*10)
f(2)=(p(4)*10^5)*exp((-p(5)*10^5)/(8.314*(373.246909+15/60*t)))*(1-
yL)^(p(6)*10)
f(3)=(p(7)*10^8)*exp((-p(8)*10^6)/(8.314*(373.246909+15/60*t)))*(1-
yH)^(p(9)*10)

```

```

f=real(f)
endfunction

```

```

//-----Função objetivo-----

```

```

function f_obj=f_custo_discreto(p, y);
t=y(1);
t0=y(2);
x0=y(3);
c=y(4);
dMdt_obs=y(5);
x0=zeros(3,1);
[dMcalc]=fdiscreto(x0,t,p,c,m)
for i=1:3148
otim(i)=(dMcalc(i)-dMdt_obs(i))^2;
end
f_obj=sum(otim);
endfunction

```

```

//-----Programa principal-----

```

```

y=list();
//-----leitura de dados experimentais-----
sheets = readxls('macauba_15.xls')
dados = sheets(1)
t_obs = dados(2:3180,1)';
Temp_obs = dados(2:3180,2)';
M_obs= dados(2:3180,3)';
c=[0.30;0.35;0.35]
m=[4.249677;0.83805]

```

```

//----- média móvel para dm/dt-----

```

```

DM=list();
DM_obs=diff(M_obs);
Z=[30];
for j=1:1
for i=0:length(DM_obs)-Z(j)-1
a(i+1)=sum(DM_obs(1+i:i+1+Z(j)))/Z(j);
end
DM=a;
end
dMdt_obs=-DM';

```

```

//-----cálculo de conversão observada-----

```

```

Xobservado=list();//lista para passar dados experimentais
X_obs=(m(1)-M_obs)/(m(1)-m(2));

```

```

Xobservado=X_obs;

//-----
VTR = 1.e-2;
D = 9;

p=[0.09e+1;3.3e+04;2;1.2e+4;7.25e+04;1;0.8e+8;1.2e+5;1];
v=[1e1,1e5,10,1e5,1e5,10,1e8,1e6,10];
for i=1:9
p2(i)=p(i)/v(i);
end
//-----Valores máximos e mínimos-----
//-----XVmin-----
XVmin=p2*0.995;

//ordens
XVmin(3)=p2(3);
XVmin(6)=p2(6);
XVmin(9)=p2(9);

//-----XVmax-----
XVmax=p2*1.005;

//ordens
XVmax(3)=p2(3);
XVmax(6)=p2(6);
XVmax(9)=p2(9);

// -----condições iniciais-----
x0=zeros(3,1);
X0=[0.0];
t0=0;

//-----Montar y-----
y(1)=t_obs;
y(2)=t0;
y(3)=X0;
y(4)=c;
y(5)=dMdt_obs;

//-----Evolução diferencial-----

NP = 200;

itermax = 50;

F = 0.8;

CR = 0.8;

```



```

strategy = 7

report = 5;

disp('*** C A L C U L A N D O ....')
[p_opt,fc,nf] =
DiffEvol(f_custo_discreto,VTR,D,XVmin,XVmax,y,NP,itermax,F,CR,strategy,report);
lista=list(funX,p_opt)
xcalc_opt=ode([x0],t0,t_obs,lista)
for i=1:length(t_obs)
  Xcalc_opt(i)=c*xcalc_opt(:,i);
end

//-----Função para valores ótimos encontrados-----
-
for i=1:length(t_obs)
  yA=xcalc_opt(1,i);
  yL=xcalc_opt(2,i);
  yH=xcalc_opt(3,i);

  dm1(i)=((p_opt(1)*10^1)*exp((-
p_opt(2)*10^5)/(8.314*(373.246909+15/60*t_obs(i))))*(1-
yA)^(p_opt(3)*10))*c(1)*(m(1)-m(2))
  dm2(i)=((p_opt(4)*10^5)*exp((-
p_opt(5)*10^5)/(8.314*(373.246909+15/60*t_obs(i))))*(1-
yL)^(p_opt(6)*10))*c(2)*(m(1)-m(2))
  dm3(i)=((p_opt(7)*10^8)*exp((-
p_opt(8)*10^6)/(8.314*(373.246909+15/60*t_obs(i))))*(1-
yH)^(p_opt(9)*10))*c(3)*(m(1)-m(2))

end

dXcalc_opt=diff(Xcalc_opt)//1:2223
dMcalc_opt=dXcalc_opt.*(m(1)-m(2));//1:2223
Mcalc_opt=m(1)-(Xcalc_opt*(m(1)-m(2)));

for i=1:length(p)
  p_opt2(i)=p_opt(i)*v(i);
end
disp(p_opt2)
t=t_obs(18:3165);
//-----R2 e Desvio-----
//Curvas TG
Erro=sum((Mcalc_opt'-M_obs)^2);
A = length(Mcalc_opt);
Media_M_obs = mean(M_obs);
R2 = 1-((norm(Mcalc_opt'-M_obs))^2/(norm(M_obs-Media_M_obs))^2);
Desvio= 100*(Erro/A)^0.5/max(M_obs);
printf("Os valores de R2 e Desvio para o ajuste das curvas TG são: R2 = %g e Desvio =
%g\n",R2,Desvio)

```

```

//Curvas DTG
Erro1=dMcalc_opt(18:3165)'-dMdt_obs;
S_Erro = sum(Erro1.*Erro1);
B = length(dMcalc_opt);
Media_dM_obs = mean(dMdt_obs);
R21      =      1-(((norm(dMcalc_opt(18:3165)'-dMdt_obs))^2)/(norm(dMdt_obs-
Media_dM_obs))^2);
Desvio1= 100*(S_Erro/B)^0.5/norm(max(dMdt_obs));
printf("Os valores de R2 e Desvio para o ajuste das curvas DTG são: R2 = %g e Desvio
= %g\n",R21,Desvio1)

//-----Gráficos-----
scf(1)
clf()
plot(Temp_obs,dm1,'r-')
plot(Temp_obs,dm2,'b-')
plot(Temp_obs,dm3,'g-')

plot(Temp_obs(2:3179),dMcalc_opt,'m-')
plot(Temp_obs(18:3165),dMdt_obs,'k-');
scf(2)
clf()
plot(Temp_obs,M_obs,'b')
plot(Temp_obs,Mcalc_opt,'r-')
disp(' F I M ')

//-----Salvar dados-----
M=[Temp_obs(18:3165)',M_obs(18:3165)',Mcalc_opt(18:3165),dMdt_obs'];
dM=[dm1(18:3165),dm2(18:3165),dm3(18:3165),dMcalc_opt(18:3165)];
//
fprintfMat('otimizacaomacdm15.dat',dM);
fprintfMat('otimizacaomacm15.dat',M);
//

```

## Algoritmo 4

### Evolução diferencial

mode(-1)

```

function [optarg, optval, nfeval]=DiffEvol(fct, VTR, D, XVmin, XVmax,
USERDATA, NP, ... itermax, F, CR, strategy, report);
// minimization of a user-supplied function with respect to x(1:D),
// using the differential evolution (DE) algorithm of Rainer Storn
// (http://www.icsi.berkeley.edu/~storn/code.html)
//
// Special thanks go to Ken Price (kprice@solano.community.net) and
// Arnold Neumaier (http://solon.cma.univie.ac.at/~neum/) for their
// valuable contributions to improve the code.
//
// Strategies with exponential crossover, further input variable
// tests, and arbitrary function name implemented by Jim Van Zandt
// <jrv@vanzandt.mv.com>, 12/97.
//
// Scilab version by Walter Di Carlo <walter.dicarlo@jrc.it> 03/04/99
// modified by Helmut Jarasch <jarasch@igpm.rwth-aachen.de> 2006/03/01
//
// See also http://www.icsi.berkeley.edu/~storn/deshort1.ps
//
// Output arguments:
// -----
// optarg    parameter vector with best solution
// optval    best objective function value
// nfeval    number of function evaluations
//
// Input arguments:
// -----
//
// fct       cost function fct(x,USERDATA) to minimize
// VTR       "Value To Reach". DiffEvol will stop its minimization
//           if either the maximum number of iterations "itermax"
//           is reached or the best parameter vector "optarg"
//           has found a value  $f(\text{optarg},y) \leq \text{VTR}$ .
// D         number of parameters of the objective function
// XVmin     vector of lower bounds XVmin(1) ... XVmin(D)
//           of initial population
//           *** note: these are not bound constraints!! ***
// XVmax     vector of upper bounds XVmax(1) ... XVmax(D)
//           of initial population
// USERDATA problem data vector which is passed transparently to
//           the cost function fct
// NP        number of population members
// itermax   maximum number of iterations (generations)
// F         DE-stepsize F from interval [0, 2]
//           for strategies 3 and 8 this has 2 components

```

```

// CR      crossover probability constant from interval [0, 1]
// strategy 1 --> DE/best/1/exp      6 --> DE/best/1/bin
//          2 --> DE/rand/1/exp      7 --> DE/rand/1/bin
//          3 --> DE/rand-to-best/1/exp  8 --> DE/rand-to-best/1/bin
//          4 --> DE/best/2/exp      9 --> DE/best/2/bin
//          5 --> DE/rand/2/exp      else DE/rand/2/bin
//          Experiments suggest that /bin likes to have a slightly
//          larger CR than /exp.
// report   intermediate output will be produced after "report"
//          iterations. No intermediate output will be produced
//          if report is < 1
//
//          The first four arguments are essential (though they have
//          default values, too). In particular, the algorithm seems to
//          work well only if [XVmin,XVmax] covers the region where the
//          global minimum is expected. DE is also somewhat sensitive to
//          the choice of the stepsize F. A good initial guess is to
//          choose F from interval [0.5, 1], e.g. 0.8. CR, the crossover
//          probability constant from interval [0, 1] helps to maintain
//          the diversity of the population and is rather uncritical. The
//          number of population members NP is also not very critical. A
//          good initial guess is 10*D. Depending on the difficulty of the
//          problem NP can be lower than 10*D or must be higher than 10*D
//          to achieve convergence.
//          If the parameters are correlated, high values of CR work better.
//          The reverse is true for no correlation.
//
// default values in case of missing input arguments:
//          VTR = 1.e-6;
//          D = 2;
//          XVmin = [-2 -2]';
//          XVmax = [2 2]';
//          y=[];
//          NP = 10*D;
//          itermax = 200;
//          F = [0.8;0.6];
//          CR = 0.5;
//          strategy = 7;
//          report = 10;
//
// Cost function:  function result = f(x,y);
//                  has to be defined by the user and is minimized
//                  w.r. to x(1:D).
//
// Example to find the minimum of the Rosenbrock saddle:
// -----
// Define f.m as:
//          function result = f(x,y);
//          result = 100*(x(2)-x(1)^2)^2+(1-x(1))^2;
//          end

```

```

// Then type:
//
//      VTR = 1.e-6;
//      D = 2;
//      XVmin = [-2 -2];
//      XVmax = [2 2];
//      [optarg,optval,nfeval] = DiffEvol(f,VTR,D,XVmin,XVmax);
//
// The same example with a more complete argument list is handled in
// run1.m
//
// Constraints can be added by an L1 penalty function
//
// About DiffEvol.m
// -----
// Differential Evolution for MATLAB
// Copyright (C) 1996, 1997 R. Storn
// International Computer Science Institute (ICSI)
// 1947 Center Street, Suite 600
// Berkeley, CA 94704
// E-mail: storn@icsi.berkeley.edu
// WWW:  http://http.icsi.berkeley.edu/~storn
//
// devec is a vectorized variant of DE which, however, has a
// property which differs from the original version of DE:
// 1) The random selection of vectors is performed by shuffling the
//    population array. Hence a certain vector can't be chosen twice
//    in the same term of the perturbation expression.
//
// Due to the vectorized expressions DiffEvol executes fairly fast
// in MATLAB's interpreter environment.
//
// This program is free software; you can redistribute it and/or modify
// it under the terms of the GNU General Public License as published by
// the Free Software Foundation; either version 1, or (at your option)
// any later version.
//
// This program is distributed in the hope that it will be useful,
// but WITHOUT ANY WARRANTY; without even the implied warranty of
// MERCHANTABILITY or FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. See the
// GNU General Public License for more details. A copy of the GNU
// General Public License can be obtained from the
// Free Software Foundation, Inc., 675 Mass Ave, Cambridge, MA 02139, USA.

mode(0);

//Check input variables-----
err=[];
nargin = argn(2);
if nargin<1, error('DiffEvol 1st argument must be function name'); else

```

```

    if type(fact) ~= 13; err(1,length(err)+1)=1; end; end;
if nargin<2, VTR = 1.e-6; else
    if length(VTR)~=1; err(1,length(err)+1)=2; end; end;
if nargin<3, D = 2; else
    if length(D)~=1; err(1,length(err)+1)=3; end; end;
if nargin<4, XVmin = [-2 -2]';else
    if size(XVmin,1)~=D; err(1,length(err)+1)=4; end; end;
if nargin<5, XVmax = [2 2]'; else
    if size(XVmax,1)~=D; err(1,length(err)+1)=5; end; end;
if nargin<6, y=[]; end;
if nargin<7, NP = 10*D; else
    if length(NP)~=1; err(1,length(err)+1)=7; end; end;
if nargin<8, itermax = 200; else
    if length(itermax)~=1; err(1,length(err)+1)=8; end; end;
if nargin<11, strategy = 7; else
    if length(strategy)~=1; err(1,length(err)+1)=11; end; end;
if nargin<9, F = [0.8;0.6]; else
    if modulo(strategy,5) == 3
        if length(F)~=2; err(1,length(err)+1)=9; end;
        Lam= F(2);
    else
        if length(F)~=1; err(1,length(err)+1)=9; end;
    end
end;
F= F(1);
if nargin<10, CR = 0.5; else
    if length(CR)~=1; err(1,length(err)+1)=10; end; end;
if nargin<12, report = 10; else
    if length(report)~=1; err(1,length(err)+1)=12; end; end;

if length(err)>0
    printf('error in parameter %d\n', err);
    x_message('DiffEvol
(function,scalar,scalar,vector,vector,any,integer,integer,scalar,scalar,integer,integer)');
end;

if (NP < 5)
    NP=5;
    printf(' NP increased to minimal value 5\n');
end;
if ((CR < 0) | (CR > 1))
    CR=0.5;
    printf('CR should be from interval [0,1]; set to default value 0.5\n');
end;
if (itermax <= 0)
    itermax = 200;
    printf('itermax should be > 0; set to default value 200\n');
end;
report = floor(report);

```

```

//----Initialize population and some arrays-----

pop = zeros(D,NP); //initialize pop to gain speed

//----pop is a matrix of size NPxD. It will be initialized-----
//----with random values between the min and max values of the-----
//----parameters-----

for i=1:NP
    pop(:,i) = XVmin + grand(D,1,'def').*(XVmax - XVmin); //rand(D,1).*(XVmax -
XVmin);
end;

popold = zeros(pop); // toggle population
val = zeros(NP,1); // create and reset the "cost array"
optarg = zeros(D,1); // best population member ever
optargit = zeros(D,1); // best population member in iteration
nfeval = 0; // number of function evaluations

//-----Evaluate the best member after initialization-----

ibest = 1; // start with first population member
val(1) = fct(pop(:,ibest),y);

optval = val(1); // best objective function value so far
nfeval = nfeval + 1;
for i=2:NP // check the remaining members
    val(i) = fct(pop(:,i),y);
    nfeval = nfeval + 1;
    if (val(i) < optval) // if member is better
        ibest = i; // save its location
        optval = val(i);
    end;
end;
optargit = pop(:,ibest); // best member of current iteration
optvalit = optval; // best value of current iteration

optarg = optargit; // best member ever

//-----DE-Minimization-----
//-----popold is the population which has to compete. It is-----
//-----static through one iteration. pop is the newly-----
//-----emerging population.-----

pm1 = zeros(D,NP); // initialize population matrix 1
pm2 = zeros(D,NP); // initialize population matrix 2
pm3 = zeros(D,NP); // initialize population matrix 3
pm4 = zeros(D,NP); // initialize population matrix 4
pm5 = zeros(D,NP); // initialize population matrix 5
bm = zeros(D,NP); // initialize optargber matrix

```

```

ui = zeros(D,NP);           // intermediate population of perturbed vectors
mui = zeros(D,NP);         // mask for intermediate population
mpo = zeros(D,NP);         // mask for old population
rot = (0:1:NP-1)';         // rotating index array (size NP)
rotd= (0:1:D-1)';         // rotating index array (size D)
rt = zeros(NP,1);          // another rotating index array
rtd = zeros(D,1);          // rotating index array for exponential crossover
a1 = zeros(NP,1);          // index array
a2 = zeros(NP,1);          // index array
a3 = zeros(NP,1);          // index array
a4 = zeros(NP,1);          // index array
a5 = zeros(NP,1);          // index array
ind = zeros(4,1);

iter = 1;
while ((iter < itermax) & (optval > VTR))
    popold = pop;           // save the old population

    ind = grand(1,'prm',(1:4)'); // index pointer array

    a1 = grand(1,'prm',(1:NP)'); // shuffle locations of vectors
    rt = modulo(rot+ind(1),NP); // rotate indices by ind(1) positions
    a2 = a1(rt+1);           // rotate vector locations
    rt = modulo(rot+ind(2),NP);
    a3 = a2(rt+1);
    rt = modulo(rot+ind(3),NP);
    a4 = a3(rt+1);
    rt = modulo(rot+ind(4),NP);
    a5 = a4(rt+1);

    pm1 = popold(:,a1);      // shuffled population 1
    pm2 = popold(:,a2);      // shuffled population 2
    pm3 = popold(:,a3);      // shuffled population 3
    pm4 = popold(:,a4);      // shuffled population 4
    pm5 = popold(:,a5);      // shuffled population 5

    // population filled with the best member
    bm= optargit*ones(1,NP); // of the last iteration

    // for i=1:NP
    // bm(:,i) = optargit;     // of the last iteration
    // end;

    mui = (rand(D,NP) < CR) * 1; // all random numbers < CR are 1, 0 otherwise

    if (strategy > 5)
        st = strategy-5;     // binomial crossover
    else
        st = strategy;       // exponential crossover
        mui=sort(mui);        // transpose, collect 1's in each column

```



```

for i=1:NP
    n=floor(rand()*D);
    if n > 0
        rtd = modulo(rotd+n,D);
        mui(:,i) = mui(rtd+1,i); //rotate column i by n
    end;
end;
end;
mpo = (mui < 0.5) * 1;           // inverse mask to mui

select st
case 1                          // DE/best/1
    ui = bm + F*(pm1 - pm2);      // differential variation
    ui = popold.*mpo + ui.*mui;   // crossover
case 2                          // DE/rand/1
    ui = pm3 + F*(pm1 - pm2);     // differential variation
    ui = popold.*mpo + ui.*mui;   // crossover
case 3                          // DE/rand-to-best/1
    ui = popold + Lam*(bm-popold) + F*(pm1 - pm2);
    ui = popold.*mpo + ui.*mui;   // crossover
case 4                          // DE/best/2
    ui = bm + F*(pm1 - pm2 + pm3 - pm4); // differential variation
    ui = popold.*mpo + ui.*mui;   // crossover
else                             // DE/rand/2
    ui = pm5 + F*(pm1 - pm2 + pm3 - pm4); // differential variation
    ui = popold.*mpo + ui.*mui;   // crossover
end;
// Change made by LCOL, 2008-----
for ii=1:D
    for jj=1:NP
        if ui(ii,jj)<XVmin(ii);
            ui(ii,jj)=XVmin(ii);
        end
        if ui(ii,jj)>XVmax(ii);
            ui(ii,jj)=XVmax(ii);
        end
    end
end
//-----end
//----Select which vectors are allowed to enter the new population-----
for i=1:NP
    tempval = fct(ui(:,i),y); // check cost of competitor
    nfeval = nfeval + 1;
    if (tempval <= val(i)) // if competitor is better than value in "cost array"
        pop(:,i) = ui(:,i); // replace old vector with new one (for new iteration)
        val(i) = tempval; // save value in "cost array"

        //----we update optval only in case of success to save time-----
        if (tempval < optval) // if competitor better than the best one ever
            optval = tempval; // new best value
        end
    end
end

```

```

    optarg = ui(:,i);    // new best parameter vector ever
end;
end;
end; //---end for imember=1:NP

optargit = optarg;    // freeze the best member of this iteration for the coming
                    // iteration. This is needed for some of the strategies.

//---Output section-----

if (report > 0)
    if (modulo(iter,report) == 0)
        printf('Iteration: %d, Best: %f, F: %f, CR: %f, NP: %d\n',iter,optval,F,CR,NP);
        for n=1:D
            printf('best(%d) = %f\n',n,optarg(n));
        end;
    end;
end;

iter = iter + 1;
end; //---end while ((iter < itermax) ...
endfunction

```

## APÊNDICE B

Figura B1 – Cromatogramas obtidos do bio-óleo: ensaio (a) 2, (b) 3, (c) 4, (d) 5, (e) 6, (f) 7, (g) 8 e (h) 9. (Continua)

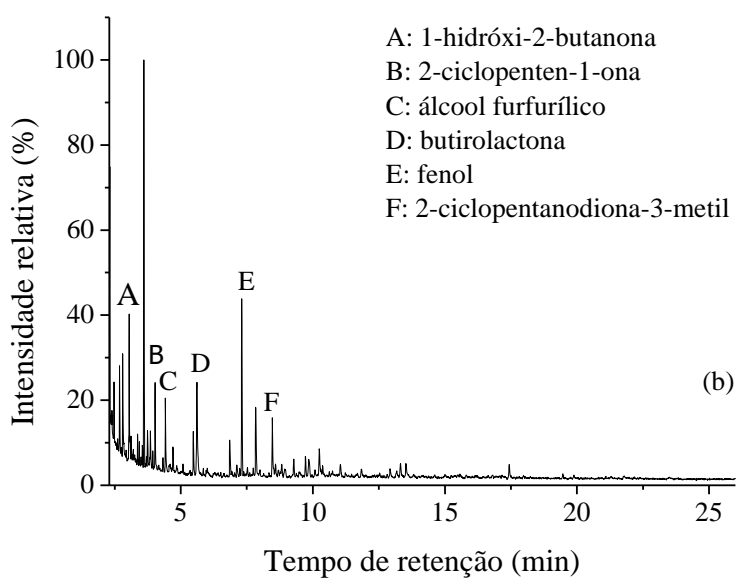
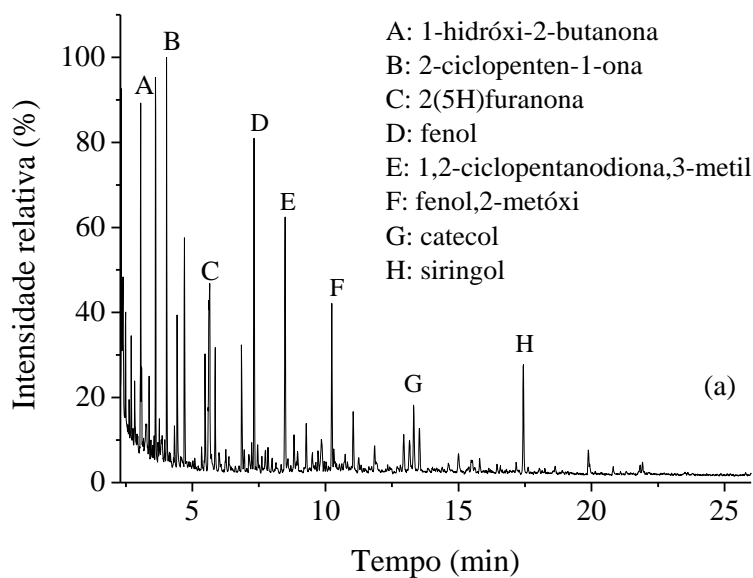


Figura B1 – Cromatogramas obtidos do bio-óleo: ensaio (a) 2, (b) 3, (c) 4, (d) 5, (e) 6, (f) 7, (g) 8 e (h) 9. (Continua)

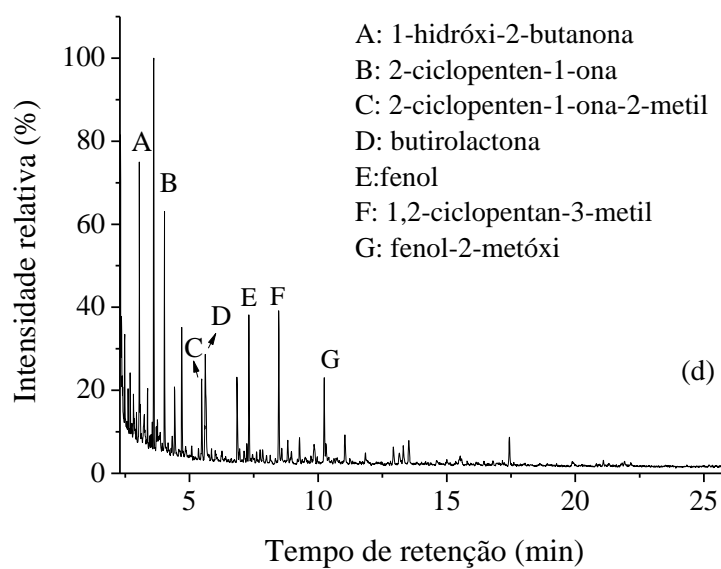
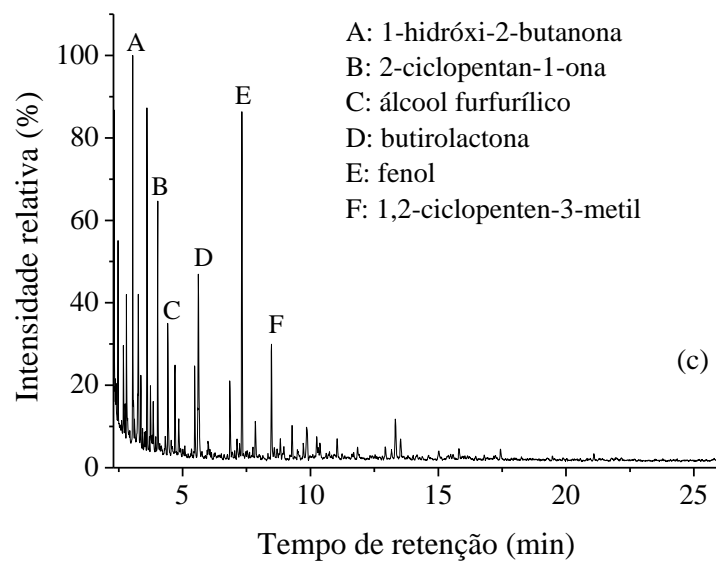


Figura B1 – Cromatogramas obtidos do bio-óleo: ensaio (a) 2, (b) 3, (c) 4, (d) 5, (e) 6, (f) 7, (g) 8 e (h) 9. (Continua)

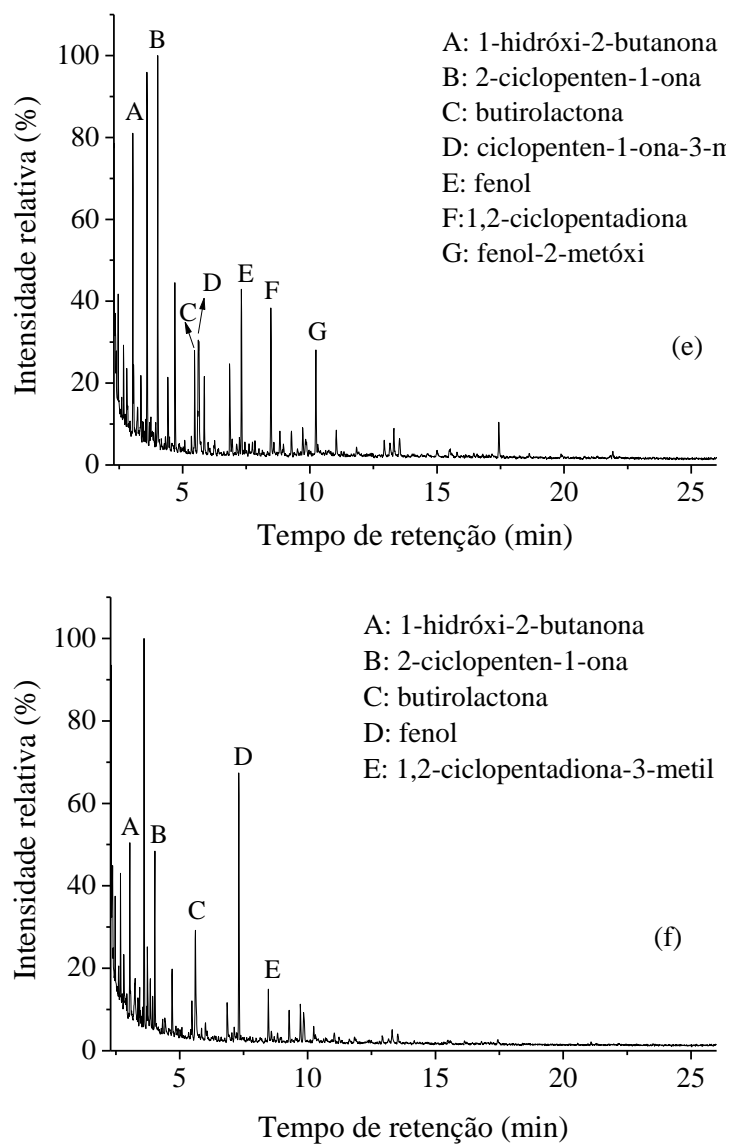
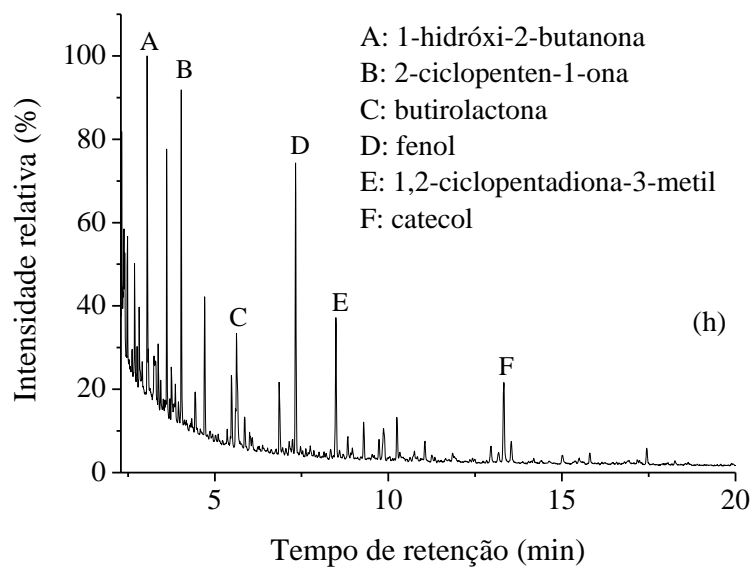
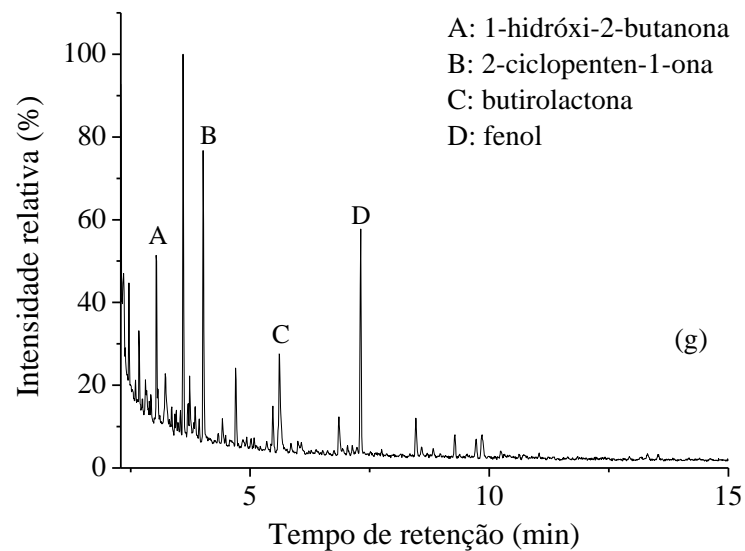


Figura B1 – Cromatogramas obtidos do bio-óleo: ensaio (a) 2, (b) 3, (c) 4, (d) 5, (e) 6, (f) 7, (g) 8 e (h) 9. (Conclusão)



Fonte: Do autor (2019).