



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA



Efeito da temperatura e da adição  
de sais inorgânicos na pirólise  
analítica de resíduo de tabaco

Cássia Regina Cardoso

Uberlândia - MG  
2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA

Efeito da temperatura e da adição  
de sais inorgânicos na pirólise  
analítica de resíduo de tabaco

Cássia Regina Cardoso

Uberlândia - MG  
2012





UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA

Efeito da temperatura e da adição  
de sais inorgânicos na pirólise  
analítica de resíduo de tabaco

Cássia Regina Cardoso

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique  
Ataíde

Tese de Doutorado apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Engenharia Química  
da Universidade Federal de Uberlândia como  
parte dos requisitos necessários à obtenção do  
título de Doutor em Engenharia Química, área  
de concentração Desenvolvimento de Processos  
Químicos.

Uberlândia - MG  
2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG - Brasil

---

C268e    Cardoso, Cássia Regina, 1983-  
2012        Efeito da temperatura e da adição de sais inorgânicos na pirólise  
             analítica de resíduo de tabaco / Cássia Regina Cardoso. - 2012.  
             184 f. : il.

Orientador: Carlos Henrique Ataíde.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.  
Inclui bibliografia.

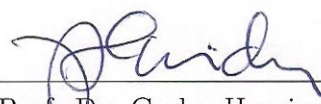
1. Engenharia química - Teses. 2. Pirólise - Teses. 3. Fumo - Teses.  
4. Resíduos - Teses. 4. Biomassa - Teses. I. Ataíde, Carlos Henrique. II.  
Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.0

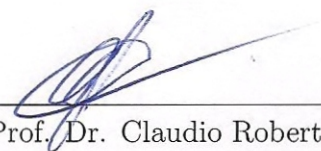
---

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA EM 27 DE JULHO DE 2012.

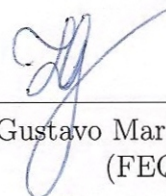
BANCA EXAMINADORA:



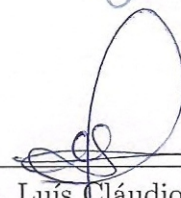
Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde  
(Orientador - FEQUI/UFU)



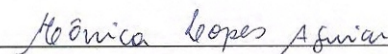
Prof. Dr. Claudio Roberto Duarte  
(FEQUI/UFU)



Prof. Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira  
(FEQUI/UFU)



Prof. Dr. Luis Cláudio Oliveira Lopes  
(Suplente - FEQUI/UFU)



Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Mônica Lopes Aguiar  
(DEQ/UFSCAR)



---

# Agradecimentos

Agradeço aos meus pais Ademir Cardoso e Carmélia Aparecida Barbosa Cardoso, pelo carinho, pelo cuidado e pelo apoio para que esta importante etapa fosse vencida. Esta conquista é de vocês!

À minha irmã Maria Emília Cardoso, pelo companheirismo e pela alegria sempre presentes.

Ao meu noivo Daniel Alves Cerqueira, que com seu carinho me proporcionou momentos de leveza e felicidades nesta árdua caminhada.

Ao Prof. Carlos Henrique Ataíde, pelo auxílio fundamental na construção deste trabalho, pela confiança e por todas as oportunidades de desenvolvimento que me ofereceu.

Aos amigos Curt Max Panisset, Isabele Cristina Bicalho, Marina Seixas Pereira e Tiago José Pires de Oliveira, pelo agradável convívio, e principalmente pela amizade.

Ao Prof. Luís Cláudio Oliveira Lopes e à doutoranda Nádia Guimarães Sousa, pela disponibilidade e efetiva colaboração no desenvolvimento dos algoritmos apresentados neste estudo.

Ao Sr. André Seo e ao Sr. Roberto Harakawa (Radchrom), à Sra. Karen Jansson (CDS), ao Sr. Edson Lima (Embrapa Florestas), ao Prof. Paulo Trugilho (Departamento de Ciências Florestais/UFLA) e ao Prof. Guimes Rodrigues Filho (Instituto de Química/UFU), pelo auxílio na realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Uberlândia e à Faculdade de Engenharia Química pelas oportunidades de estudo.

À CAPES e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.



*Aos meus pais, Ademir e Carmélia*





---

# SUMÁRIO

<b>Lista de Figuras</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xiii</b>
<b>Lista de Quadros</b>	<b>xv</b>
<b>Lista de Abreviaturas</b>	<b>xvii</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>xvii</b>
<b>Resumo</b>	<b>xxi</b>
<b>Abstract</b>	<b>xxiii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Revisão bibliográfica</b>	<b>5</b>
2.1 Biomassa . . . . .	5
2.1.1 Potencial energético da biomassa . . . . .	6
2.1.2 Componentes da biomassa . . . . .	6
2.1.3 Preparação física da biomassa para termoconversão . . . . .	8
2.2 Processos de conversão térmica . . . . .	11
2.2.1 Combustão direta . . . . .	11

2.2.2	Gaseificação . . . . .	13
2.3	Pirólise . . . . .	15
2.3.1	Pirólise lenta . . . . .	15
2.3.2	Pirólise rápida . . . . .	17
2.3.3	Reatores para pirólise rápida . . . . .	21
2.3.4	Coleta de finos e condensação para pirólise rápida . . . . .	25
2.3.5	Bio-óleo . . . . .	26
2.4	Termogravimetria . . . . .	29
2.4.1	Cinética química de reações homogêneas . . . . .	29
2.4.2	Modelos de reação global . . . . .	31
2.4.3	Modelo de reações paralelas e independentes . . . . .	34
2.4.4	Termogravimetria para biomassa . . . . .	36
2.5	Pirólise analítica . . . . .	38
2.5.1	Cromatografia gasosa . . . . .	39
2.5.2	Sistemas de detecção para cromatografia gasosa . . . . .	40
2.5.3	O sistema CG-MS . . . . .	48
2.5.4	Pirólise analítica para biomassa . . . . .	50

### **3 Materiais e Métodos** **55**

3.1	Materiais utilizados . . . . .	55
3.1.1	Resíduo de tabaco . . . . .	55
3.1.2	Aditivos inorgânicos . . . . .	56
3.2	Caracterização do resíduo de tabaco . . . . .	56
3.2.1	Distribuição granulométrica . . . . .	57
3.2.2	Análise de imagem . . . . .	58
3.2.3	Densidades . . . . .	59
3.2.4	Poder calorífico superior . . . . .	61
3.2.5	Análise elementar . . . . .	62
3.2.6	Análise imediata . . . . .	62

3.2.7	Composição química . . . . .	63
3.3	Análises termogravimétricas . . . . .	63
3.3.1	Análises não-isotérmicas . . . . .	64
3.3.2	Análises isotérmicas . . . . .	64
3.4	Pirólise analítica . . . . .	65
3.4.1	Preparo das amostras . . . . .	65
3.4.2	Micro pirólise acoplada a CG/MS . . . . .	66
3.4.3	Tratamento de dados . . . . .	69
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>71</b>
4.1	Caracterização do material . . . . .	71
4.1.1	Distribuição granulométrica . . . . .	71
4.1.2	Análise de imagem . . . . .	75
4.1.3	Densidades <i>bulk</i> , aparente e real . . . . .	77
4.1.4	Poder calorífico superior . . . . .	78
4.1.5	Análise elementar . . . . .	78
4.1.6	Análise imediata . . . . .	79
4.1.7	Composição química . . . . .	79
4.2	Análises termogravimétricas . . . . .	80
4.2.1	Modelos de reação global . . . . .	80
4.2.2	Modelo de reações paralelas e independentes . . . . .	84
4.2.3	Testes isotérmicos . . . . .	88
4.3	Pirólise analítica . . . . .	89
4.3.1	Análise de cromatogramas . . . . .	90
4.3.2	Compostos de interesse . . . . .	94
4.3.3	Efeito da temperatura e de 10% de aditivos . . . . .	96
4.3.4	Efeito da concentração de aditivos na pirólise a 500°C . . . . .	105
4.3.5	Melhores condições de pirólise . . . . .	109
<b>5</b>	<b>Conclusões e Sugestões</b>	<b>111</b>

5.1	Conclusões . . . . .	111
5.1.1	Caracterização do resíduo de tabaco . . . . .	111
5.1.2	Análises termogravimétricas . . . . .	112
5.1.3	Pirólise analítica . . . . .	112
5.2	Sugestões para trabalhos futuros . . . . .	113
<b>Referências Bibliográficas</b>		<b>124</b>
<b>Apêndice A - Algoritmos: modelo de reações paralelas e independentes</b>		<b>125</b>
<b>Apêndice B - Cromatogramas: resíduo de tabaco puro</b>		<b>144</b>
<b>Apêndice C - Cromatogramas: resíduo de tabaco + ZnCl<sub>2</sub> 10%</b>		<b>155</b>
<b>Apêndice D - Cromatogramas: resíduo de tabaco + MgCl<sub>2</sub> 10%</b>		<b>165</b>
<b>Apêndice E - Cromatogramas: resíduo de tabaco + aditivos, 5 e 20%</b>		<b>175</b>

---

## LISTA DE FIGURAS

2.1	Principais componentes da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina, antes e depois da degradação; adaptado de Kasparbauer (2009). . . . .	7
2.2	Esquemas de reatores para combustão: (a) leito fixo, (b) leito circulante; adaptado de Mahallawy e Habik (2002). . . . .	13
2.3	Alguns reatores empregados para gaseificação, adaptado de Brown (2009). . . . .	14
2.4	Etapas da pirólise da celulose, adaptado de Klass (1998). . . . .	17
2.5	Unidade experimental para pirólise rápida, adaptado de Ji-lu et al. (2008). . . . .	19
2.6	Unidade experimental para pirólise rápida, adaptado de Choi et al. (2012). . . . .	19
2.7	Esquemas de reatores de pirólise: (a) leito fluidizado borbulhante, (b) leito fluidizado circulante; adaptado de Brown e Holmgren (2009). . . . .	21
2.8	Esquemas de reatores de pirólise: (a) cone rotativo, (b) ablativo; adaptado de Brown e Holmgren (2009). . . . .	22
2.9	Esquemas de reatores de pirólise: (a) à vácuo, (b) sonda; adaptado de Brown e Holmgren (2009). . . . .	23
2.10	Esquema do reator ciclônico de pirólise, adaptado de Bren (2009). . . . .	24
2.11	Comparação entre grau de tecnologia necessário e atratividade para o mercado para alguns reatores de pirólise, adaptado de Brown e Holmgren (2009). . . . .	24
2.12	Esquemas de um cromatograma típico, adaptado de Skoog et al. (2005). . . . .	39
2.13	Esquema de detector por ionização em chama, adaptado de Skoog et al. (2005). . . . .	42
2.14	Esquema de detector por condutividade térmica (SKOOG et al., 2005). . . . .	43

2.15	Esquema de detector por captura de elétrons, adaptado de Cólón e Baird (2004). . . . .	44
2.16	Espectro de massas para o gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), adaptado de Skoog et al. (2005). . . . .	45
2.17	Diagrama de blocos para o espectrômetro de massas (SKOOG et al., 2005). . . . .	46
2.18	Representação esquemática do analisador quadrupólo ou filtro de massas, adaptado de Silverstein et al. (2005). . . . .	48
2.19	Esquema de um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas, adaptado de Skoog et al. (2005). . . . .	49
3.1	Resíduo de tabaco utilizado no trabalho. . . . .	56
3.2	Representação de medidas de diâmetros: (a) $DMa$ e $DMa_{min}$ , (b) $DFe$ e $DFe_{max}$ ; adaptado de Allen (1997). . . . .	58
3.3	Esquemas: (a) capilar de quartzo contendo a amostra a ser levada ao micro pirolisador, adaptado de Lu et al. (2011a); (b) resistência de platina com o tubo de quartzo contendo a amostra a ser pirolisada, adaptado de Hernández et al. (2007). . . . .	67
3.4	Sistema de micro pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas. . . . .	68
4.1	Distribuições acumulativas obtidas por peneiramento para o resíduo de tabaco. . . . .	72
4.2	Distribuição acumulativa e histograma para as partículas de resíduo de tabaco: (a) peneiramento, (b) difração de raio <i>laser</i> . . . . .	73
4.3	Partículas de resíduo de tabaco: (a) -20 +45 <i>mesh</i> , (b) -100 <i>mesh</i> . . . . .	74
4.4	Distribuição de (a) diâmetros e (b) comprimentos de partículas para as amostras de resíduo de tabaco: 1 (-20 +45 <i>mesh</i> ), 2 (-60 +80 <i>mesh</i> ) e 3 (-100 <i>mesh</i> ). . . . .	75
4.5	Distribuição de (a) razão de forma e (b) esfericidade de partículas para as amostras de resíduo de tabaco: 1 (-20 +45 <i>mesh</i> ), 2 (-60 +80 <i>mesh</i> ) e 3 (-100 <i>mesh</i> ). . . . .	76
4.6	Distribuição de (a) simetria e (b) convexidade de partículas para as amostras de resíduo de tabaco: 1 (-20 +45 <i>mesh</i> ), 2 (-60 +80 <i>mesh</i> ) e 3 (-100 <i>mesh</i> ). . . . .	77
4.7	Curvas (a) TG e (b) DTG para o resíduo de tabaco. . . . .	80
4.8	Regressão linear para identificação de parâmetros cinéticos: modelo de Kissinger. . . . .	81

---

4.9	Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos: (a) modelo de Ozawa, (b) modelo de Kissinger-Akahira-Sunose. . . . .	82
4.10	Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos: (a) modelo de Starink, (b) modelo de Friedman. . . . .	82
4.11	Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes, taxa de 5°C/min: (a) curvas TG, (b) curvas DTG. . . . .	84
4.12	Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes, taxa de 10°C/min: (a) curvas TG, (b) curvas DTG. . . . .	85
4.13	Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes, taxa de 15°C/min: (a) curvas TG, (b) curvas DTG. . . . .	85
4.14	Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes, taxa de 20°C/min: (a) curvas TG, (b) curvas DTG. . . . .	86
4.15	Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes, taxa de 25°C/min: (a) curvas TG, (b) curvas DTG. . . . .	86
4.16	Representação da degradação precedente aos testes isotérmicos para o resíduo de tabaco. . . . .	89
4.17	Cromatogramas referentes à pirólise analítica de resíduo de tabaco puro. . . . .	90
4.18	Cromatogramas referentes à pirólise analítica de resíduo de tabaco + 10% de ZnCl <sub>2</sub> . . . . .	92
4.19	Cromatogramas referentes à pirólise analítica de resíduo de tabaco + 10% de MgCl <sub>2</sub> . . . . .	93
4.20	Compostos de interesse resultantes da pirólise do resíduo de tabaco. . . . .	95
4.21	Porcentagens de área de pico cromatográfico para produtos da micro pirólise do resíduo de tabaco à 400°C. . . . .	97
4.22	Porcentagens de área de pico cromatográfico para produtos da micro pirólise do resíduo de tabaco puro, + 10% ZnCl <sub>2</sub> e + 10% MgCl <sub>2</sub> : (a) ácido acético, (b) furfural. . . . .	97
4.23	Porcentagens de área de pico cromatográfico para produtos da micro pirólise do resíduo de tabaco puro, + 10% ZnCl <sub>2</sub> e + 10% MgCl <sub>2</sub> : (a) nicotina, (b) compostos fenólicos. . . . .	99
4.24	Porcentagens de área de pico cromatográfico para produtos da micro pirólise do resíduo de tabaco puro, + 10% ZnCl <sub>2</sub> e + 10% MgCl <sub>2</sub> : (a) limoneno, (b) 4-penten-1-ol. . . . .	100
4.25	Porcentagens de área de pico cromatográfico para produtos da micro pirólise do resíduo de tabaco puro, +10% ZnCl <sub>2</sub> e +10% MgCl <sub>2</sub> : (a) compostos oxigenados, (b) cetonas e aldeídos. . . . .	101

4.26	Porcentagens de área de pico cromatográfico para produtos da micro pirólise do resíduo de tabaco puro, +10% $\text{ZnCl}_2$ e +10% $\text{MgCl}_2$ : (a) ácidos carboxílicos, (b) hexadecano. . . . .	103
4.27	Porcentagens de área de pico cromatográfico de compostos de interesse para a micro pirólise do resíduo de tabaco + $\text{ZnCl}_2$ ; 5, 10 e 20%, a 500°C. . . .	105
4.28	Porcentagens de área de pico cromatográfico para produtos da micro pirólise do resíduo de tabaco + $\text{ZnCl}_2$ ; 5, 10 e 20%, a 500°C. . . . .	106
4.29	Porcentagens de área de pico cromatográfico de compostos de interesse para a micro pirólise do resíduo de tabaco + $\text{MgCl}_2$ ; 5, 10 e 20%, a 500°C. . . .	107
4.30	Porcentagens de área de pico cromatográfico para produtos da micro pirólise do resíduo de tabaco + $\text{MgCl}_2$ ; 5, 10 e 20%, a 500 °C . . . . .	108
1	Derivada de perda de massa para a taxa de 15°C/min. . . . .	127
2	Derivadas de perda de massa para a taxa de 15°C/min para 5, 10, 20, 30, 50, 100 e 200 pontos de média móvel. . . . .	128



---

## LISTA DE TABELAS

2.1	Teores de umidade e poderes caloríficos para algumas biomassas e derivados (KLASS, 1998).	6
2.2	Tecnologias de pirólise, condições e produtos (KLASS, 1998).	16
4.1	Diâmetros médios de Sauter calculados para os 9 peneiramentos realizados com resíduo de tabaco.	72
4.2	Resultados dos modelos de distribuição granulométrica para o peneiramento com 1mm de vibração e 150g de massa de resíduo de tabaco.	73
4.3	Resultados para os modelos de distribuição granulométrica analisados para a análise de difração de raio <i>laser</i> .	74
4.4	Densidade real para os diferentes tamanhos de partículas.	78
4.5	Resultados de análise elementar para o resíduo de tabaco.	79
4.6	Resultados de análise imediata para o resíduo de tabaco.	79
4.7	Resultados de composição química para o resíduo de tabaco.	80
4.8	Resultados para o modelo de Ozawa.	83
4.9	Resultados para o modelo de Kissinger-Akahira-Sunose.	83
4.10	Resultados para o modelo de Starink.	83
4.11	Resultados para o modelo de Friedman.	83
4.12	Resultados do modelo de reações paralelas e independentes para o resíduo de tabaco: $\beta$ em [°C/min], $E_a$ em [kJ/mol] e $k_0$ dependente da ordem da reação.	87

4.13	Coeficientes de determinação e desvios para os ajustes do modelo de reações paralelas e independentes. . . . .	87
------	--	----

---

# LISTA DE QUADROS

2.1	Detectores para cromatografia gasosa (SKOOG et al., 2005). . . . .	41
2.2	Analisadores de massa para espectrometria de massas (SKOOG et al., 2005). . . . .	47
3.1	Modelos de distribuição granulométrica utilizados. . . . .	57



---

# LISTA DE ABREVIATURAS

**AA** - Ácido acético

**FF** - Furfural

**CG** - Cromatógrafo a gás

**DTG** - Derivada da curva de perda de massa

**FCC** - *Fluid catalytic cracking*

**HD** - Hexadecano

**IE** - Impacto de elétrons

**IQ** - Ionização química

**IS** - Índice de similaridade

**MS** - Espectrômetro de massas

**NC** - Nicotina

**PN** - 4-penten-1-ol

**Py-GC/MS** - Pirolisador acoplado a cromatógrafo gasoso e espectrômetro de massas

**TG** - Perda de massa

**UV** - Ultra-violeta



---

# LISTA DE SÍMBOLOS

$A$  - Área medida coberta por uma projeção de partícula [ $L^2$ ]

$c_i$  - Fração mássica para o pseudo componente  $i$  [-]

$d_{50}$  - Diâmetro de partícula referente a 50% na curva de distribuição granulométrica [L]

$D$  - Diâmetro da partícula [L]

$D'$  - Parâmetro a ser estimado para a distribuição granulométrica [L]

$\overline{D}$  - Diâmetro médio de Sauter [L]

$DFe$  - Diâmetro de Feret [L]

$DFe_{max}$  - Diâmetro máximo de Feret [L]

$DMa$  - Diâmetro de Martin [L]

$DMa_{min}$  - Diâmetro mínimo de Martin [L]

$E_a$  - Energia molar de ativação [ $EN^{-1}$ ]

$Es$  - Esfericidade da partícula [-]

$k$  - Constante de taxa de reação [depende da ordem de reação]

$k_0$  - Constante pré-exponencial de Arrhenius [depende da ordem de reação]

$m_0$  - Massa inicial [M]

$m_r$  - Massa residual [M]

$m_{sol}$  - Massa de sólidos [M]

$m_t$  - Massa no tempo  $t$  [M]

$n$  - Ordem de reação [-]

$P$  - Perímetro medido de uma projeção de partícula [L]

$P_l$  - Largura da partícula [L]

$R$  - Constante universal do gases [ $\text{EN}^{-1}\Theta^{-1}$ ]

$R^2$  - Coeficiente de determinação [-]

$r1$  e  $r2$  - distâncias do centro da área de partícula até as fronteiras [L]

$RF$  - Razão de forma da partícula [-]

$si$  - Fração de partículas com diâmetro  $D_i$  [-]

$Smt$  - Simetria da partícula [-]

$t$  - Tempo [T]

$T$  - Temperatura [ $\Theta$ ]

$T_{max}$  - Temperatura do maior pico da curva DTG [ $\Theta$ ]

$v$  - Velocidade de reação [depende da ordem de reação]

$V_e$  - Volume de éter [ $\text{L}^3$ ]

$V_p$  - Volume do picnômetro [ $\text{L}^3$ ]

$X$  - Fração acumulativa de partículas [-]

$w$  - Parâmetro a ser estimado para a distribuição granulométrica [-]

$\alpha$  - Conversão de massa [-]

$\beta$  - Taxa de aquecimento [ $\Theta\text{T}^{-1}$ ]

$\rho_{ap}$  - Densidade aparente [ $\text{ML}^{-3}$ ]



---

## Resumo

Combustíveis menos poluentes e originados de fontes renováveis, como a biomassa, são alternativas energéticas. Atualmente cerca de 4000t/ano de resíduo de tabaco são geradas no Brasil e a pirólise rápida é uma opção para se converter biomassa em combustíveis, no caso o bio-óleo, que pode ser também fonte de compostos com valor agregado. O presente trabalho objetivou caracterizar o resíduo de tabaco, identificar os parâmetros cinéticos da degradação térmica desse material e estudar o efeito da temperatura e de aditivos na pirólise dessa biomassa. Testes termogravimétricos foram realizados utilizando-se taxas de aquecimento entre 5 e 25°C/min e atmosfera inerte de nitrogênio. Para se estimar os parâmetros cinéticos, modelos de reação global e reações paralelas e independentes foram empregados. Os modelos de reação global apresentaram valores de energia de ativação entre 70,8 e 143,1kJ/mol; o modelo de reações paralelas e independentes indicou que a decomposição do resíduo de tabaco consiste de seis reações distintas; com energias de ativação entre 39,4 e 276,3kJ/mol. Na etapa seguinte do trabalho, análises de pirólise analítica foram realizadas para o resíduo de tabaco puro, adicionado de 10% de ZnCl<sub>2</sub> e de 10% de MgCl<sub>2</sub>; a 400, 500, 600 e 700°C (20°C/ms) e atmosfera inerte de hélio. Vapores com conteúdos mais expressivos de ácido acético e furfural foram identificados para o resíduo adicionado de MgCl<sub>2</sub> 10%; e de nicotina e 4-penten-1-ol para o resíduo puro; a pirólise de resíduo de tabaco adicionado de 10% de MgCl<sub>2</sub> gerou vapores com teores mais elevados de compostos oxigenados, cetonas e aldeídos; os conteúdos mais expressivos de hexadecano foram identificados para o resíduo adicionado de ZnCl<sub>2</sub> 10%. Os resultados indicaram que a pirólise de resíduo de tabaco puro ou adicionado de 10% de MgCl<sub>2</sub> gerará bio-óleos fonte de compostos, e a reação pirolítica do resíduo acrescido de 10% de ZnCl<sub>2</sub> um óleo combustível com qualidade de ignição. Por fim, visando avaliar o efeito da concentração dos aditivos na reação pirolítica a 500°C, foram realizadas análises para concentrações mássicas de 5 e 20% de ZnCl<sub>2</sub> e MgCl<sub>2</sub> (20°C/ms e atmosfera inerte de hélio). Foram observadas reduções nos conteúdos de nicotina e compostos fenólicos com o incremento da concentração de ZnCl<sub>2</sub>; o acréscimo da concentração de MgCl<sub>2</sub> ocasionou redução nos teores de ácido acético, nicotina e compostos fenólicos, e incrementos nos teores de furfural; os teores de compostos oxigenados e ácidos carboxílicos foram reduzidos e os de cetonas e aldeídos foram incrementados com o aumento da concentração de MgCl<sub>2</sub>.

**Palavras-chave:** resíduo de tabaco, pirólise, cinética, efeito catalítico



---

# Abstract

Biomass is an energetic alternative to provide fuels originated from renewable sources and with less pollutant characteristics. Currently, about 4000t/year of tobacco residue are generated in Brazil and fast pyrolysis is an option to convert biomass into fuels, like bio-oil, which can also be a source of high added value compounds. The present work aimed at characterizing tobacco residue, identifying the pyrolysis kinetic parameters of the material decomposition and studying the influence of temperature and additives in the distribution of products generated in the pyrolytic reaction of this biomass. Thermogravimetric tests were performed with slow heating rates (5-25°C/min) and nitrogen inert atmosphere. Single reaction step and independent parallel reaction models were used to estimate the kinetic parameters of biomass decomposition. The single reaction step models presented activation energy values between 70,8 and 143,1kJ/mol; independent parallel reaction model indicated that the tobacco residue decomposition consists of six different reactions, with activation energies varying between 39,4 and 276,3kJ/mol. Next, analytical pyrolysis was applied to study the vapors produced in reactions of tobacco residue, either pure or added of 10% ZnCl<sub>2</sub> and 10% MgCl<sub>2</sub>; at 400, 500, 600 and 700°C (20°C/ms) and helium inert atmosphere. Vapors with higher contents of acetic acid and furfural were identified for tobacco residue added of 10% MgCl<sub>2</sub>; and of nicotine and 4-penten-1-ol for pure residue; the pyrolysis of tobacco residue added of 10% MgCl<sub>2</sub> provided vapors with the higher percentages of oxygenated compounds, ketones and aldehydes; vapors resulted from pyrolysis of residue added of 10% ZnCl<sub>2</sub> presented the most expressive contents of hexadecane. Results indicated that the pyrolysis of tobacco residue, either pure or added of 10% of MgCl<sub>2</sub> will generate bio-oils that could be considered source of compounds, and the pyrolytic reaction of the residue added of 10% of ZnCl<sub>2</sub> a fuel oil with ignition quality. Finally, in order to evaluate the additive content effect in pyrolytic reactions at 500°C, analyses were performed for 5% and 20% of ZnCl<sub>2</sub> and MgCl<sub>2</sub> (20°C/ms, helium inert atmosphere). Higher ZnCl<sub>2</sub> contents reduced nicotine and phenolic compounds percentages; while higher MgCl<sub>2</sub> concentration reduced acetic acid, nicotine and phenolic compound contents, and increased furfural content; the percentages of oxygenated compounds and carboxylic acids were reduced and contents of ketones and aldehydes were increased when using higher MgCl<sub>2</sub> concentration.

**Keywords:** tobacco residue, pyrolysis, kinetics, catalytic effect



---

---

# CAPÍTULO 1

---

## Introdução



este capítulo é apresentada uma introdução sobre a pirólise de biomassa, bem como as justificativas e os objetivos que foram determinados para o desenvolvimento do estudo sobre o resíduo de tabaco.

Os problemas ambientais e alterações climáticas causadas pelo uso de combustíveis fósseis, provenientes de fontes esgotáveis, e a demanda crescente de energia geram o interesse pelo desenvolvimento de combustíveis menos poluentes e originários de materiais renováveis, como a biomassa.

Atualmente os combustíveis mais usados são petróleo e carvão, esses combustíveis produzem energias como calor, vapor e eletricidade. A biomassa é uma opção energética que pode gerar combustíveis orgânicos, é um recurso renovável e presente em todo o planeta (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000). A biomassa representa a terceira maior fonte de energia mundial e possui um custo relativo baixo, já que inclui resíduos industriais e agrícolas (VAMVUKA et al., 2003). Alguns tipos de biomassa com potencial energético são: biomassa produzida em áreas desmatadas ou degradadas, biomassa descartada na produção alimentícia, materiais resultantes do processamento da madeira, dejetos animais, sólidos municipais, resíduos da produção de papel e cigarros (GIANESELLA, 2010).

Alguns fatores podem contribuir para o crescimento da demanda de energia proveniente de biomassa: o incremento na população mundial, o desenvolvimento econômico e a demanda por alimentos; a melhoria na eficiência de produção de alimentos; a recuperação de áreas para plantio que tende a ocorrer, com a tecnologia; a demanda e o

desenvolvimento de bio-materiais (GIANESELLA, 2010).

Sabe-se que o Brasil é um grande produtor agrícola, portanto um celeiro de biomassa. Segundo o Ministério da Agricultura, o Brasil é o maior produtor mundial de café, feijão, cana-de-açúcar, soja e laranja, além de concentrar as maiores produções industriais de açúcar, álcool e suco de laranja (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2012). A exportação brasileira de produtos agrícolas é a terceira em nível mundial, atrás somente dos Estados Unidos e União Européia. Na exportação de açúcar, carne bovina, carne de frango, café, suco de laranja e tabaco a liderança é brasileira (LANDIM, 2011). Portanto, a perspectiva de uso de biomassa para fins energéticos no Brasil é maior que a média mundial, já que o cultivo, o manuseio, a preparação para exportação e o processamento desses materiais geram resíduos que devem ser tratados.

Dentre os produtos agrícolas gerados no Brasil está a folha de tabaco. Segundo a ABIFUMO, a produção brasileira de todos os tipos de folha de tabaco atingiu 721 mil toneladas na safra de 2009/2010 (a terceira maior produção mundial) e cerca de 95% da produção está concentrada na região Sul (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE FUMO, 2011).

A folha de tabaco é utilizada para produção de cigarros e charutos, seu processamento industrial gera um resíduo indesejável, o resíduo de tabaco. No Brasil são geradas cerca de 4000 t/ano de resíduo de tabaco e a Souza Cruz, na unidade de Uberlândia-MG, gera cerca de 2000t/ano desse resíduo (ALVARES, 2010).

Parte desse resíduo é reaproveitada na própria fabricação de cigarros, após ser reconstituído através de um processo de extrusão da mistura de amido e resíduo de tabaco, gerando um material que pode ser utilizado em quantidades de até 15% em massa na produção de cigarros; outra parte é usada como adubo em fazendas (em pequenas quantidades) ou para queima e geração de calor em caldeiras da indústria, processo que necessita de lavagem eficaz de gases (ALVARES, 2010).

A parte do resíduo de tabaco que não é utilizada nos processos mencionados representa uma quantidade significativa de biomassa a ser tratada. A disposição desse resíduo no solo não é adequada devido à sua constituição que inclui compostos poluentes como a nicotina, além disso, o resíduo de tabaco não representa uma alternativa de alimentação animal.

Os métodos de processamento de biomassa podem ser divididos em biológicos e térmicos. A pirólise rápida utiliza energia térmica para converter biomassa em líquidos, sólidos e gases; o produto mais desejado é o bio-óleo, um líquido viscoso de cor marrom, que pode substituir combustíveis atuais em processos de aquecimento, geração de energia elétrica e no setor de transportes (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000). O bio-óleo é também

fonte de compostos específicos de alto valor agregado (LU et al., 2011a). Sabe-se que o bio-óleo é um líquido reativo e instável devido à alta concentração de oxigênio e à acidez. Tais características inviabilizam sua incorporação à infra-estrutura atual para derivados do petróleo; portanto, torna-se necessário o melhoramento do bio-óleo antes do uso como combustível (MIHALCIK et al., 2011).

Alguns pontos são importantes no estudo da conversão pirolítica de biomassa; entre eles a determinação dos parâmetros cinéticos referentes à degradação térmica, a identificação dos componentes dos vapores gerados na reação de pirólise, e a influência de aditivos inorgânicos na distribuição dos produtos, estimando assim a composição do bio-óleo a ser gerado e propiciando economia na planta de pirólise rápida. A avaliação do efeito da temperatura, de aditivos e de catalisadores na pirólise de biomassa permite a identificação de condições adequadas para se favorecer a produção de um composto específico ou para se produzir combustíveis com características determinadas.

O efeito das condições de reação na pirólise de biomassa vem sendo estudado; porém, a influência de aditivos inorgânicos na pirólise analítica de resíduo de tabaco ainda não foi abordada. Assim, os objetivos do presente trabalho foram: caracterizar o resíduo de tabaco física e quimicamente; identificar os parâmetros cinéticos da decomposição térmica desse resíduo, utilizando-se análises termogravimétricas; estudar a influência da temperatura e de diferentes aditivos inorgânicos nos produtos resultantes da micro pirólise de resíduo de tabaco, empregando-se cromatografia gasosa e espectrometria de massas para identificação de produtos.

A seguir são apresentados os capítulos referentes ao desenvolvimento deste estudo. O *Capítulo 2* apresenta uma revisão de literatura, destacando características da biomassa, o processo de pirólise rápida e as técnicas analíticas de termogravimetria e micro pirólise. O *Capítulo 3* descreve a metodologia experimental empregada para a realização do presente trabalho. O *Capítulo 4* aborda os resultados obtidos, referentes à caracterização do resíduo de tabaco, à determinação dos parâmetros cinéticos da degradação térmica desse material e ao efeito da temperatura e de aditivos na composição dos vapores pirolíticos gerados na reação dessa biomassa. Por fim, o *Capítulo 5* apresenta as principais conclusões relativas ao estudo realizado e também sugestões para trabalhos futuros.





---

---

# CAPÍTULO 2

---

## Revisão bibliográfica



ste capítulo apresenta uma revisão bibliográfica a respeito das propriedades da biomassa, do processo de pirólise rápida e das técnicas de termogravimetria e pirólise analítica.

### 2.1 Biomassa

A quantidade de carbono existente no planeta está em fluxo contínuo e várias reações reversíveis e irreversíveis acontecem para que as fontes se renovem, inclusive as fontes de combustíveis fósseis. Porém algumas fontes de carbono são mais renováveis que outras, como é o caso da biomassa.

A captura da energia solar via fotossíntese, transformando dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) em componentes orgânicos, é a etapa inicial do crescimento da biomassa, que pode ser utilizada como alimento, fibras e material para construção. A energia presente na biomassa pode ser convertida em combustíveis orgânicos (KLASS, 1998).

A fotossíntese envolve  $\text{CO}_2$ , água e energia solar, absorvida pela planta. Nesse processo o dióxido de carbono é reduzido e a água sofre oxidação. Os produtos dessa reação são monossacarídeos e oxigênio. A reação química que representa a fotossíntese é:

$$6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{LUZ} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2.$$

### 2.1.1 Potencial energético da biomassa

Grande quantidade de energia chega à superfície terrestre na forma de raios solares e essa energia pode ser utilizada para o crescimento de biomassa.

Outra fonte de carbono renovável é a biomassa usualmente descartada: sólidos provenientes da rede de esgoto; resíduos industriais, agrícolas e florestais; e biomassa morta resultante de ciclos naturais. Alguns desses materiais podem causar sérios problemas ambientais, caso não sejam tratados corretamente. Estima-se que aproximadamente 7,7Gt de combustíveis fósseis (petróleo, gás natural) correspondem a 16,9Gt de biomassa virgem, em relação ao potencial energético (KLASS, 1998).

Os diferentes tipos de biomassa apresentam diferentes poderes caloríficos e diferentes teores de umidade. A porcentagem de água na biomassa pode variar de 3 a 98% (KLASS, 1998). A Tabela 2.1 mostra os diferentes teores de umidade e o poder calorífico de algumas biomassas.

Tabela 2.1: Teores de umidade e poderes caloríficos para algumas biomassas e derivados (KLASS, 1998).

Categoria	Nome	Teores de umidade [%]	Poder calorífico [MJ/kg seco]
Rejeitos	esterco bovino	20-70	13,4
	biosólidos ativados	90-97	18,3
	biosólidos primários	90-98	19,9
	serragem	15-60	20,5
Herbáceos	mandioca	20-60	17,5
	sorgo	20-70	17,6
Madeira	amieiro preto	30-60	20,1
	madeira de algodão	30-60	19,5
	eucalipto	30-60	18,7
	pinho	30-60	20,3
Derivados	papel	3-13	17,6
	casca de pinho	5-30	20,4
	palha de arroz	5-15	15,2

### 2.1.2 Componentes da biomassa

Segundo Mohan et al. (2006), os principais componentes da biomassa são: celulose, hemicelulose, lignina, extratos orgânicos e minerais inorgânicos. Esses componentes estão

fortemente ligados e a pirólise é uma reação térmica que objetiva quebrar essas ligações. A Figura 2.1 mostra um esquema com os principais componentes da biomassa antes e depois da degradação.

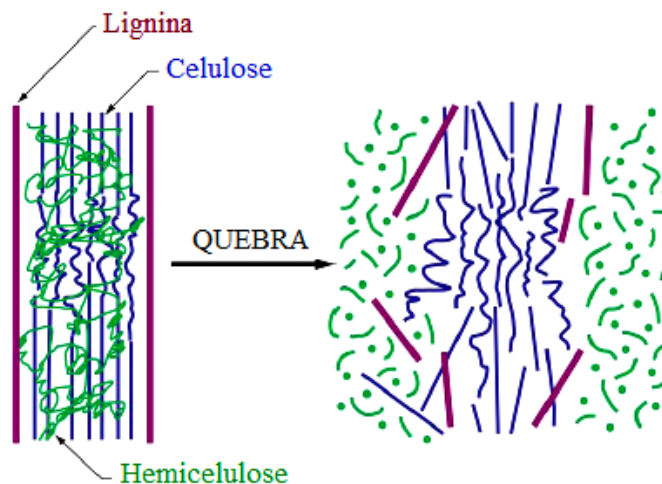


Figura 2.1: Principais componentes da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina, antes e depois da degradação; adaptado de Kasparbauer (2009).

Os produtos da pirólise de biomassa são uma mistura complexa das reações pirólíticas individuais dos componentes orgânicos do material, e cada uma delas tem sua cinética própria. Além disso, reações secundárias cruzadas entre os produtos e dos produtos com o material não reagido podem ocorrer. As características térmicas de decomposição dos principais componente são mostradas a seguir:

- A. celulose: um polímero de baixo peso molecular. A celulose é composta de fibras, insolúvel em água e cristalina (MOHAN et al., 2006). A degradação majoritária ocorre entre 240 e 390°C (VAMVUKA et al., 2003).
- B. hemicelulose: uma mistura de vários monossacarídeos polimerizados, como glicose, manose, galactose, xilose e arabinose. Esse componente apresenta peso molecular mais baixo que o da celulose (MOHAN et al., 2006). A degradação majoritária da hemicelulose ocorre entre 160 e 360°C (VAMVUKA et al., 2003).
- C. lignina: uma macromolécula amorfa (sem ordenação espacial a longa distância, em termos atômicos). A lignina evita a aglomeração de componentes fibrosos, e age contra a destruição microbiana e fúngica das fibras celulósicas (MOHAN et al., 2006). A decomposição da lignina é gradual e ocorre entre 200 e 850°C (VAMVUKA et al., 2003).
- D. minerais inorgânicos: a biomassa apresenta uma pequena quantidade de minerais, que no fim do processo de pirólise dão origem às cinzas (MOHAN et al., 2006).

E. extratos orgânicos: os extratos orgânicos podem ser extraídos usando solventes polares (água, cloreto de metileno, álcool) ou solventes apolares (hexano, tolueno). Exemplos de extratos são: gorduras, ceras, alcalóides, proteínas, fenóis, açúcares simples, pectinas, amido, óleos essenciais. Esses extratos funcionam como intermediários no metabolismo, como reserva de energia e defensores contra micróbios e ataque de insetos (MOHAN et al., 2006).

### 2.1.3 Preparação física da biomassa para termoconversão

Como mencionado anteriormente, existem vários tipos de biomassa, aquáticas e terrestres, e também a que é rejeitada como resíduo. A maioria é de materiais sólidos, que contém compostos orgânicos, minerais e água (GANESH; RAVEENDRAN, 2001).

Algumas diferenças na composição são consideráveis: as biomassas aquáticas, biosólidos e dejetos humanos possuem maiores quantidades de água; as espécies terrestres apresentam menores quantidades. O conteúdo de cinzas na madeira é pequeno se comparado a algumas culturas aquáticas e terrestres. Em uma base livre de água e cinzas, o poder calorífico das diferentes biomassas é parecido, mas em base úmida esses materiais podem apresentar diferenças em relação ao poder calorífico (KLASS, 1998).

Devido à essas diferenças, alguns processos para conversão não se adequam a determinados tipos de biomassa. Por exemplo, dejetos municipais possuem grande quantidade de água e não são adequados para a conversão termoquímica, já que não suportam a combustão auto-sustentada em condições convencionais, sem prévia redução da quantidade de água, o que representa um processo de alto custo financeiro. Já para a madeira, a conversão termoquímica é adequada e a secagem é um processo necessário mas que não acarreta um custo tão alto. A seguir, são descritos alguns processos para preparação física da biomassa visando processos termoconversionais (KLASS, 1998).

#### Desidratação e secagem

Segundo Klass (1998), desidratação e secagem podem ser descritas como a remoção completa ou parcial da água presente em um material. Na secagem, em especial, a água é removida na forma de vapor. Em alguns casos é necessária a remoção de água da biomassa para evitar maior gasto energético na conversão. A secagem ao sol e ar livre apresenta menor custo, mas para alguns materiais, métodos industriais, como *spray driers* e fornos, são usados (KLASS, 1998). Como existem vários tipos de biomassas, um balanço entre o custo de remoção de água, o ganho de eficiência ou conversão e as vantagens de se

manusear um material seco é necessário. Assim, deve-se avaliar a quantidade de água da biomassa a ser processada (KLASS, 1998; GANESH; RAVEENDRAN, 2001).

A biomassa aquática e os biosólidos municipais possuem teores de umidade de aproximadamente 95%. Os rejeitos animais de fazendas (bovinos, suínos) apresentam uma quantidade em torno de 80% de água. A biomassa terrestre (biomassa verde) possui umidade entre 40 e 60%. Os resíduos de produção agrícola, expostos ao sol e ao ar livre, apresentam cerca de 15% de água. A biomassa terrestre é estável o suficiente para suportar secagem ao sol (KLASS, 1998).

Na combustão, a temperatura utilizada está diretamente relacionada com a quantidade de calor necessária para evaporar a água da biomassa; quanto menor a umidade, menor a quantidade de energia necessária para o processo (KLASS, 1998). A seguir são apresentados métodos de desidratação e de secagem:

- A. métodos de desidratação: a desidratação é adequada para materiais com altos teores de umidade. Os equipamentos usados nesse processo incluem filtros, centrífugas, hidrociclones, prensas. Podem ser incorporados floculantes químicos, surfactantes e tratamentos com altas e baixas temperaturas. O processamento para remoção parcial da umidade de materiais ricos em água pode ser acompanhado de mecanismos de corte e prensa mecânica. Alguns dos materiais desidratados dessa forma são capazes de sustentar sua combustão e podem ser misturados com biomassa de baixa umidade. A técnica para desidratação de materiais bastante úmidos como rejeitos das indústrias de fermentação e alimentação, e biosólidos municipais é baseada no efeito múltiplo de evaporação e recompressão do vapor; assim a maior parte da água deixa o processo como líquido, exceto na última fase, para se evitar perder o calor latente de vaporização. Pode-se utilizar compressores centrífugos e em seguida a evaporação multi efeito (KLASS, 1998).
- B. métodos de secagem: a secagem ao ar livre expõe o material à circulação e é capaz de reduzir significativamente a quantidade de água. A vantagem desse procedimento é o baixo custo e as desvantagens são: a lentidão do processo e dependência em relação às condições climáticas; a necessidade de posicionamento da biomassa de forma a favorecer a circulação e a exposição ao sol; além da necessidade de reposicionamentos da biomassa, para garantir secagem uniforme e evitar desenvolvimento de fungos. A secagem em fornos é feita através da circulação de ar aquecido e a biomassa é cuidadosamente posicionada para esse procedimento. A secagem em fornos é rápida comparada à secagem ao ar livre, mas é lenta comparada a outros métodos. Secadores industriais para a biomassa, antes da entrada no conversor, com o calor sendo transferido por convecção e radiação, podem ser usados. Fornos comerciais e

secadores de tambor rotativo também são disponíveis. Reatores de conversão termoquímica podem ser projetados de tal forma que o calor da reação seja transferido e diminua a porcentagem de água da biomassa até o valor desejado (KLASS, 1998).

### Redução de tamanho

Segundo Klass (1998), a redução de tamanho da biomassa é geralmente necessária antes de seu uso para conversão ou para armazenamento. O tamanho adequado é importante para facilitar o manuseio e é fator determinante na secagem da biomassa, já que quanto menor as partículas, maior a área de contato e menor o tempo de secagem (GANESH; RAVEENDRAN, 2001).

As dimensões físicas da biomassa estão diretamente relacionadas ao método de conversão a ser utilizado. Para processos termoconversionais (combustão, gaseificação, pirólise) a distribuição granulométrica da biomassa influencia a taxa de conversão, as condições de operação e as características dos produtos finais. Nos processos biológicos, quanto menor o tamanho da partícula de biomassa, maior a taxa de reação.

Vários processos são usados para a redução do tamanho das partículas de biomassa, entre eles: corte, mecanismos de impacto e trituração. Retalhadoras a seco são comercialmente usadas para a redução de tamanho da biomassa. Martelos de metal em hastes rotativas ou tambores reduzem as partículas por impacto. Moinhos de martelo são usados para reduzir materiais agrícolas e de árvores. Cortadores rotativos, equipados com facas, são usados para o mesmo fim, porém possuem menores capacidades. O uso de cortadores rotativos para os produtos agrícolas é importante para o ensilamento (KLASS, 1998).

### Aumento de densidade

O uso de fardos tem sido comum para produtos agrícolas, para facilitar o transporte e diminuir o espaço de armazenamento. Palha enfardada possui uma densidade entre 70 e 90kg/m<sup>3</sup>. Mas quando a palha é comprimida para formar *pellets* a densidade pode chegar a uma faixa de 350-1200kg/m<sup>3</sup>. A madeira seca possui densidades entre 600 e 700kg/m<sup>3</sup>, e na forma de *pellets* esse valor pode atingir 1400kg/m<sup>3</sup>.

As vantagens do uso de materiais com aumento de densidade são: facilidade de manuseio e transporte; maior estabilidade; simplificação na alimentação de fornos e reatores; aumento do poder calorífico, que em alguns casos pode ser comparado ao do carvão (KLASS, 1998).

Há vários métodos para fabricação de *pellets*. Os principais materiais processados são madeira e produtos agrícolas. Os *pellets* são fabricados por extrusão e normalmente um agente de ligação, como uma resina termoplástica, é incorporado. Alguns tipos de equipamentos para produção de *pellets* são pelletizadores de disco, tambores e cilindros rotativos, prensas de compressão, rolos de compactação.

Além de se compactar materiais na forma de *pellets*, pode-se compactá-los na forma de *briquettes*, que se diferenciam dos primeiros apenas por apresentarem diâmetros maiores. Os principais equipamentos usados para a fabricação de *briquettes* são de impacto, de extrusão, hidráulicos, pneumáticos e rolos de prensas (KLASS, 1998).

## 2.2 Processos de conversão térmica

Vários processos podem ser usados pra se converter termicamente biomassa em energia, combustível ou gases desejáveis. Entre eles: combustão, gaseificação e pirólise.

### 2.2.1 Combustão direta

A queima de biomassa para obter calor é o processo de conversão térmica mais antigo e conhecido, a combustão. Além de energia, a reação de queima gera água e dióxido de carbono. Desde 1900, a maioria das sociedades industrializadas utilizam a queima de biomassa para produzir calor; cozinhar; na produção química e de carvão; e na geração de vapor, energias mecânica e elétrica. Sabe-se que o processo de combustão é a tecnologia dominante para se produzir calor ou combustível; cerca de 95% da energia proveniente de biomassa, utilizada hoje, é originada da combustão direta (KLASS, 1998). O produto é calor, que deve ser imediatamente utilizado para aquecimento ou geração de força (BRIDGWATER et al., 2001).

A combustão de biomassa consiste na oxidação rápida. Nesse processo, geralmente se usa ar em excesso pra garantir a combustão completa. A temperatura de combustão depende do tempo de reação, da intensidade da combustão, da velocidade de queima e da energia transferida para as vizinhanças (KLASS, 1998).

No processo de combustão, primeiramente, o aumento de temperatura vaporiza a água presente na biomassa, isso ocorre entre 150 e 200 °C, então a decomposição e a volatilização dos compostos orgânicos são iniciadas na superfície da biomassa, e os compostos orgânicos voláteis queimam na câmara de combustão. Os outros componentes carbonados são queimados pela difusão do oxigênio na superfície do sólido, o que ocorre

entre 400 e 800°C; essa faixa de temperatura é atingida pela absorção de energia radiante da combustão dos produtos e da superfície da câmara do reator. O uso de ar pré-aquecido permite que a temperatura atinja 1500 °C no processo de combustão de biomassa seca (KLASS, 1998).

A combustão incompleta da biomassa pode originar excesso de emissão de particulados e a formação de compostos tóxicos como dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>), óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>). A formação de óxidos de nitrogênio ocorre porque a fonte de oxigênio utilizada é o ar, e assim converte-se também nitrogênio.

A quantidade de água na biomassa pode impedir a combustão auto sustentada, fazendo-se necessário o uso de algum combustível complementar. Além disso, altos teores de umidade podem causar combustão incompleta, baixas eficiências térmicas, excesso de particulados e a formação de produtos indesejáveis. Assim, biomassa de baixa umidade é preferida no processo de combustão. Outro fator determinante na combustão é o tamanho das partículas e a distribuição granulométrica, em geral, quanto menor as partículas, mais rápida e completa é a combustão (KLASS, 1998).

Na combustão de biomassa convencional, o processo ocorre em grades de aço, horizontais ou inclinadas. A grade pode ser uma plataforma estacionária, vibratória ou móvel, e o combustível é fornecido por batelada, em um processo semi contínuo ou contínuo.

Alguns modelos de fornos usados são: leitos fixos ou circulantes; lareiras múltiplas; fornos fixos, horizontais com rotação ou inclinados; de alimentação inferior ou superior; com espalhamento de combustível ou pulverização do mesmo. A diferença entre combustores de sólidos e de líquidos ou gases, é que os de sólidos devem permitir um tempo extra para queima de carvão após a queima de compostos voláteis (KLASS, 1998). A Figura 2.2 apresenta dois reatores para combustão, de leito fixo e de leito circulante.

Combustores podem ser usados em vários processos: em residências para queima de pequenos pedaços de madeira e seus derivados, nesse caso usa-se pequenos fornos com capacidade de aproximadamente 20kg de biomassa; como incineradores de lixo sólido, que podem processar de 50 a 4000t/dia de biomassa; para produção de energia elétrica; para incineração de efluentes municipais, pneus automotivos e outros materiais (KLASS, 1998).



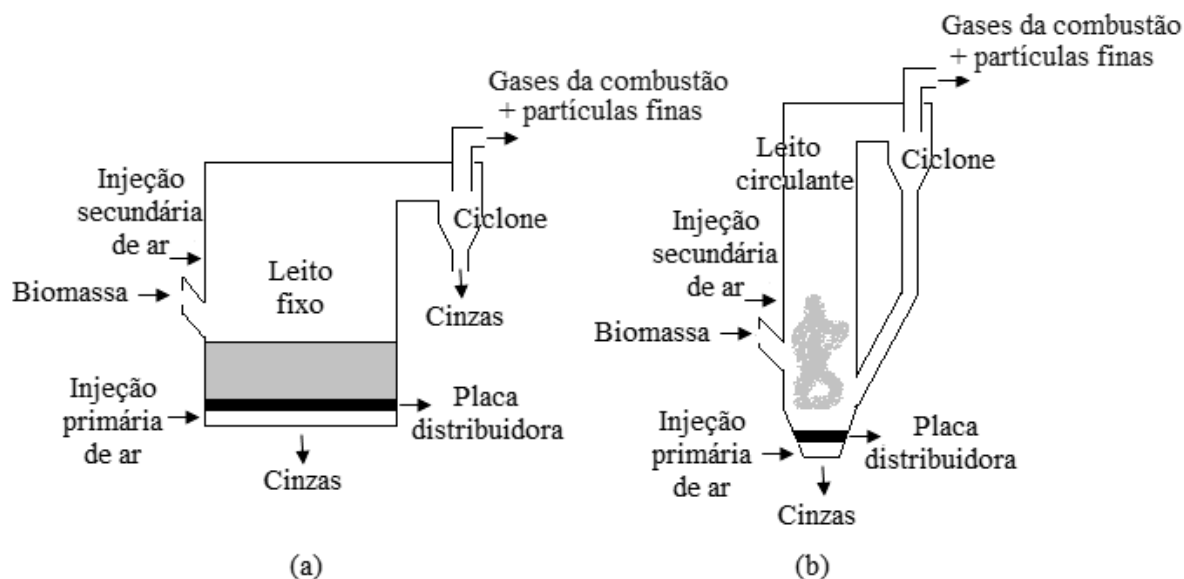


Figura 2.2: Esquemas de reatores para combustão: (a) leito fixo, (b) leito circulante; adaptado de Mahallawy e Habik (2002).

### 2.2.2 Gaseificação

Segundo Klass (1998), a gaseificação da biomassa produz gases com baixos ou médios poderes energéticos, gases de síntese ou hidrogênio. Esse processo envolve a decomposição de hidrocarbonetos pela depolimerização e desidratação, seguidos de reações de carbono e vapor. A biomassa é um material mais reativo que o carvão, portanto a gaseificação da biomassa gera produtos mais reativos que a do carvão.

Existem três tipos de gaseificação: pirólise, que ocorre quando a temperatura é suficiente para converter a biomassa em vapores; oxidação parcial, que utiliza quantidades menores de oxigênio do que as estequiométricas, formando assim produtos parcialmente oxidados; *reforming*, que é a conversão de gases hidrocarbonados e compostos orgânicos vaporizados em gases que contêm hidrogênio e monóxido de carbono.

Gases sintéticos podem ser produzidos através de gases naturais na presença de vapor (*steam reforming*). No caso da biomassa, o termo *reforming* é usado para gaseificação na presença de outros reagentes, como vapor, vapor e oxigênio ou vapor e ar. Os processos que utilizam vapor envolvem reações com a biomassa e também reações do vapor com produtos secundários formados a partir da biomassa. A gaseificação com vapor e oxigênio ou vapor e ar, envolve a combustão do carvão residual, de uma porção dos gases formados e uma porção da biomassa, para fornecer calor. O processo pode ocorrer na presença ou na ausência de catalisadores (KLASS, 1998).

As concentrações termodinâmicas de equilíbrio de gases específicos, dependem das quantidades de carbono, hidrogênio e oxigênio, da temperatura e da pressão. Pressões

mais altas favorecem a formação de metano e dióxido de carbono, e diminuem a formação de hidrogênio e monóxido de carbono; temperaturas baixas também favorecem a formação de metano; hidrogênio e monóxido de carbono são dominantes em temperaturas altas (KLASS, 1998).

Em temperaturas altas e moderadas ocorre a volatilização de componentes da biomassa, e os voláteis orgânicos são rapidamente convertidos em produtos gasosos. O carvão originado na gaseificação da biomassa apresenta, geralmente, alta reatividade e se torna gasoso de forma rápida. A gaseificação da biomassa tem início em temperaturas entre 300 e 375°C. Produtos indesejáveis da gaseificação incluem particulados, metais alcalinos e pesados, óleos, alcatrão e condensados aquosos (KLASS, 1998).

Basicamente, os equipamentos para gaseificação são: leito descendente de biomassa, geralmente um leito fixo ou móvel, com escoamento ascendente de gás; leito de biomassa descendente com escoamento de gás também descendente; leito fluidizado de biomassa com gás ascendente (BROWN, 2009). Esses três tipos de reatores estão esquematizados na Figura 2.3.

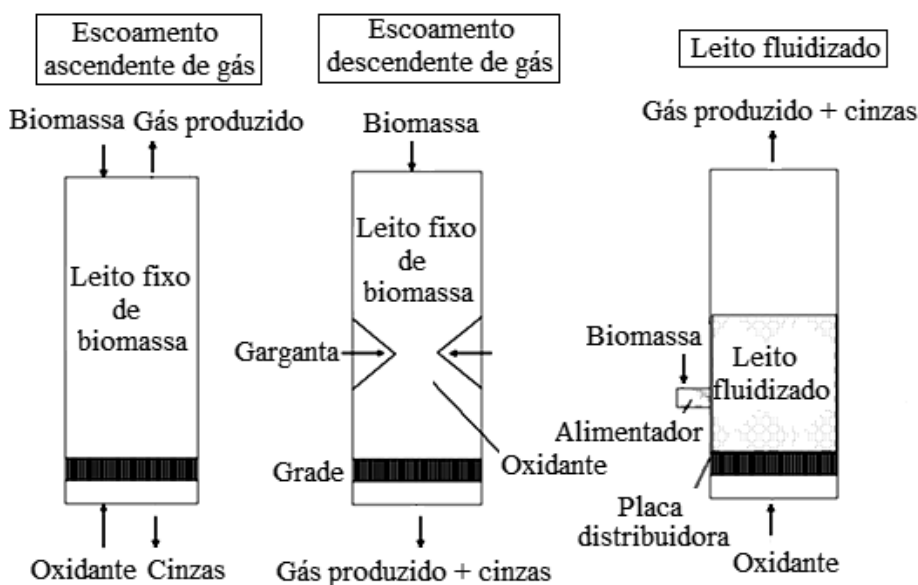


Figura 2.3: Alguns reatores empregados para gaseificação, adaptado de Brown (2009).

A umidade presente na biomassa é fator importante para a gaseificação, já que quanto menor a umidade do material, maiores a eficiência térmica, o poder calorífico dos produtos, o rendimento do gás seco, e a proporção de componentes combustíveis no gás seco. Assim, a secagem é essencial para alguns tipos de biomassa a serem gaseificadas (KLASS, 1998).

Os materiais mais adequados para gaseificação são os que não contêm nitrogênio, enxofre e cloro; para evitar a formação de poluentes indesejáveis e ácidos que causam

corrosão. Materiais pobres em elementos minerais, são adequados para gaseificação já que geram baixa quantidade de cinzas. A formação de cinzas, especialmente as originadas de sódio ou potássio, podem causar incrustações nas superfícies de troca de calor, e erosão nas lâminas das turbinas. Além de emissões indesejáveis, o enxofre pode formar compostos que desativam a síntese do metanol, e o cloro formar ácidos tóxicos.

A pirólise se distingue da combustão e da gaseificação por ser um processo que busca produzir combustíveis líquidos, que podem substituir os combustíveis atuais para aquecimento ou geração de eletricidade. O líquido pirolítico também pode ser empregado para produção de materiais químicos específicos (BRIDGWATER et al., 2001). O processo de pirólise é destacado na próxima seção.

## 2.3 Pirólise

Pirólise é a decomposição térmica direta dos componentes orgânicos presentes na biomassa, na ausência total ou parcial de oxigênio, para a obtenção de líquidos, sólidos derivados e gases (KLASS, 1998; BRIDGWATER et al., 2001). A decomposição também é a primeira etapa nos processos de gaseificação e combustão, o que diferencia os três é que na pirólise não há oxidação (BRIDGWATER et al., 2001). A pirólise é usada para produção de combustíveis, solventes e produtos químicos, e qualquer material orgânico pode ser pirolisado (KLASS, 1998).

A Tabela 2.2 mostra a comparação entre os diferentes tipos de pirólise. São apresentadas as condições de conversão e os principais produtos. Percebe-se que o tempo de residência e a temperatura são fatores determinantes na obtenção de diferentes produtos (KLASS, 1998). Observa-se na Tabela 2.2 que tempos de residência longos e temperaturas mais baixas favorecem a produção de carvão. Já temperaturas moderadas, porém otimizadas, e tempos de residência curtos maximizam a produção de líquidos.

### 2.3.1 Pirólise lenta

De acordo com Klass (1998), a pirólise lenta ou carbonização consiste em um processo lento, irreversível e de degradação térmica dos componentes orgânicos da biomassa, na ausência total ou parcial de oxigênio. A pirólise lenta é tradicionalmente usada para a produção de carvão. Segundo Mohan et al. (2006), nesse processo a biomassa é aquecida a aproximadamente 500°C e os tempos de residência variam entre 5 min e horas, assim os produtos da reação continuam reagindo entre si. A biomassa é mantida a temperatura

Tabela 2.2: Tecnologias de pirólise, condições e produtos (KLASS, 1998).

Tecnologia	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura [°C]	Principais produtos
Pirólise lenta	horas - dias	muito baixa	300-500	carvão
Pirólise lenta pressurizada	15min - 2h	média	450	carvão
Pirólise convencional	horas	baixa	400-500	carvão, líquidos e gases
Pirólise convencional	5 - 30min	média	700-900	carvão e gases
Pirólise rápida	0,1 - 2s	alta	400 - 600	líquidos
Pirólise rápida	< 1s	alta	650 - 900	líquidos e gases
Pirólise rápida	< 1s	muito alta	1000 - 3000	gases
Pirólise a vácuo	2 - 30s	média	350 - 450	líquidos

constante ou a baixas taxas de aquecimento.

Na carbonização as quantidades de produtos no fim do processo, em ordem decrescente são carvão, um líquido formado por compostos orgânicos que foram gaseificados e em seguida condensados, e produtos gasosos. As misturas produzidas na pirólise lenta da biomassa são complexas e a seletividade para produtos específicos é baixa. Pode-se aumentar a seletividade com adição de catalisadores ou modificando-se as condições de operação (KLASS, 1998).

### Produção de carvão

Os processos antigos de produção de carvão, a partir da madeira, eram demorados e podiam durar dias. O carvão é um produto da decomposição natural e gradual da biomassa lignocelulósica, sob as influências da temperatura e da pressão. Na produção de carvão a partir de biomassa, os voláteis também devem ser carbonizados, portanto devem permanecer no reator de pirólise por longos períodos.

Um método mais rápido pra se produzir carvão mantém a biomassa sob pressão aproximada de 0,7Pa e temperatura de 450°C, durante tempos entre 15min e 2h. Esse processo ocorre em latas de aço cilíndricas, cobertas por tampas. A lata é preenchida com

biomassa, sem pré secagem e é aquecida eletricamente. O vapor produzido é retirado, a fim de se manter a pressão inicial. Os rendimentos atingidos são altos (KLASS, 1998).

### 2.3.2 Pirólise rápida

A pirólise rápida ocorre em temperaturas entre 400 e 600 °C, e em tempos de residência entre 0,1 e 2s. Esse processo pode fornecer entre 60-75% de líquidos, 15-25% de carvão e 10-20% de gases não condensáveis (MOHAN et al., 2006). O principal produto da pirólise rápida é o bio-óleo (BRIDGWATER et al., 2001).

Compostos específicos podem ser extraídos do líquido pirolítico para o mercado. O óleo formado pode ser usado como combustível para geração de energia e vapor. O carvão (*char*) deve ser separado dos produtos finais, e pode ser comercializado ou utilizado como fonte de energia. Os gases formados constituem uma mistura de baixa energia, mas podem ser usados como combustíveis, e em alguns casos, como fonte de determinado produto. Portanto, as plantas de pirólise de biomassa devem possuir um eficiente sistema de separação (KLASS, 1998).

Segundo Klass (1998), várias reações de desidratação, quebra, isomerização, de-sidrogenação, aromatização, carbonização, condensação e rearranjos ocorrem durante a pirólise. Os produtos são água, óxidos de carbono, outros gases, carvão, compostos orgânicos, polímeros e alcatrão. Em temperaturas entre 200 e 270°C, o processo resulta em grande quantidade de dióxido e monóxido de carbono; com o aumento de temperatura os principais produtos são hidrocarbonetos e hidrogênio.

As etapas do processo da pirólise da celulose (principal componente da biomassa) são representadas esquematicamente na Figura 2.4.

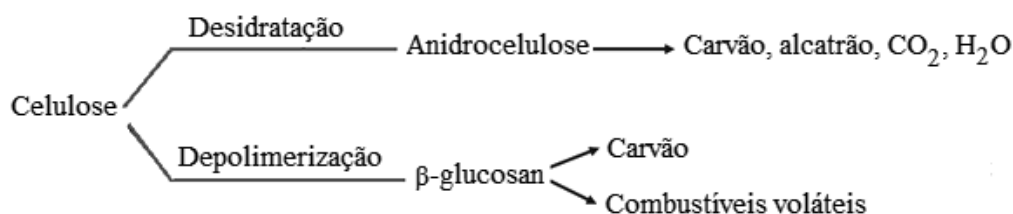


Figura 2.4: Etapas da pirólise da celulose, adaptado de Klass (1998).

A pirólise de biomassa pode ser exotérmica ou endotérmica, dependendo da temperatura dos reagentes. Para biomassas com hemicelulose oxigenada e celulose, como os principais componentes, o processo é endotérmico e ocorre entre 400 e 450°C, e exotérmico para temperaturas mais altas. Quando a temperatura do processo é atingida, pouco ou

nenhum calor é necessário para sustentá-lo (KLASS, 1998). A desidratação da celulose é exotérmica, a vaporização e a quebra de vapores são endotérmicas e possuem maiores energias de ativação que a desidratação (BRIDGWATER et al., 2001).

Temperaturas altas e tempos de residência maiores favorecem a produção de gás, enquanto a produção de carvão é obtida em temperaturas baixas e lentas taxas de aquecimento (KLASS, 1998; BRIDGWATER et al., 2001; MOHAN et al., 2006). Já temperaturas moderadas e tempos de residência curtos favorecem a produção de líquidos (BRIDGWATER et al., 2001).

Dependendo da temperatura do processo de pirólise, a fração de carvão formada contém diferentes quantidades de materiais inorgânicos na forma de cinzas, materiais orgânicos não convertidos, e resíduos carbonáceos produzidos na decomposição térmica (BRIDGWATER et al., 2001). O carbono fixado é conhecido como os resíduos carbonáceos presentes no carvão, ou seja, os materiais combustíveis fixados no carvão. Em temperaturas maiores que 300°C, o carvão formado na pirólise emite componentes voláteis, que consistem de gases, óleos e alcatrão. Os resíduos possuem carbono elementar e compostos aromáticos pesados, formados durante o processo (KLASS, 1998).

A pirólise rápida tem como fundamentos: altas taxas de aquecimento e de transferência de calor na interface de reação; manutenção cuidadosa da temperatura de reação em torno de 500°C e temperatura da fase vapor entre 400 e 450°C; baixos tempos de residência; rápido resfriamento dos vapores de pirólise para a produção de bio-óleo. O ponto crítico do processo é encontrar a temperatura ótima para a reação pirolítica de determinada biomassa e evitar a exposição à temperaturas reduzidas, o uso de partículas finas favorece o aquecimento rápido (BRIDGWATER et al., 2001).

A pirólise rápida não é um processo de equilíbrio. Grandes mudanças ocorrem nos volumes de reagentes (biomassa) e produtos, fazendo com que materiais voláteis deixem a zona de pirólise em velocidade consideráveis, resultando no arraste de sólidos e aerossóis.

O aquecimento rápido da biomassa e a condensação eficiente, tendem a fazer com que a composição química dos produtos seja mais próxima da composição da biomassa original (BRIDGWATER et al., 2001).

As Figuras 2.5 e 2.6 apresentam esquemas de unidades para pirólise rápida. Observa-se na Figura 2.5 a presença de um silo para biomassa; de dois alimentadores, o primeiro para controlar a taxa de alimentação e o segundo operando a velocidades relativamente aceleradas para evitar o empistonamento no sistema de alimentação; de dois ciclones para garantir a eficiência da coleta de sólidos; da recirculação do bio-óleo no condensador para promover a lavagem dos gases; e do pré-aquecimento do gás de fluidização (JI-LU et al., 2008). A Figura 2.6 também mostra o silo de biomassa; dois alimentadores para o mate-

rial; o aquecimento elétrico na base do reator de leito fluidizado, onde a reação de pirólise efetivamente ocorre; um ciclone para a coleta de sólidos; e além de um condensador para os vapores, um precipitador eletrostático para tratar os aerossóis (CHOI et al., 2012).

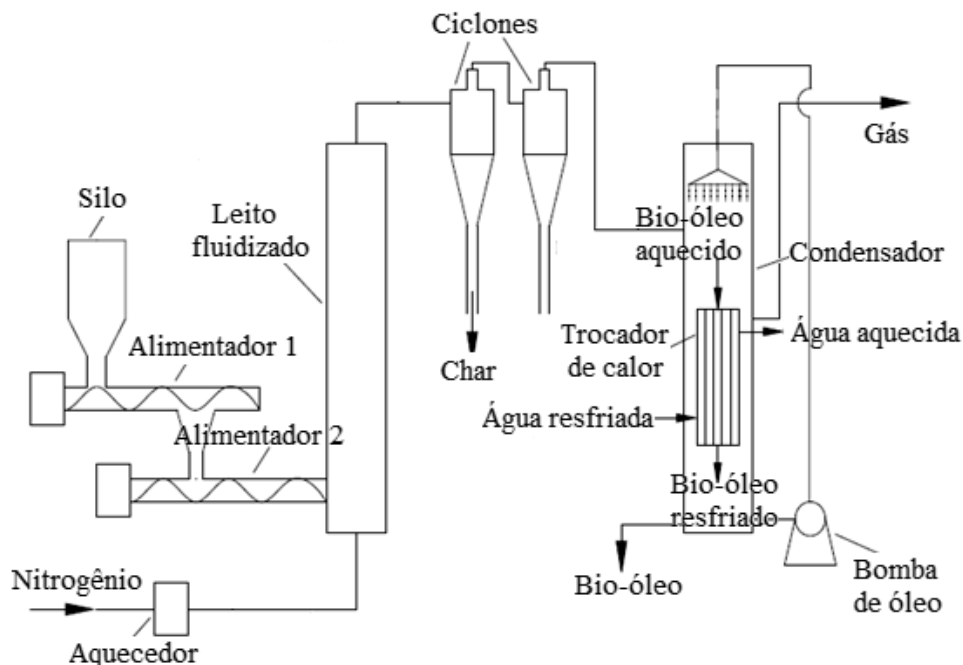


Figura 2.5: Unidade experimental para pirólise rápida, adaptado de Ji-lu et al. (2008).

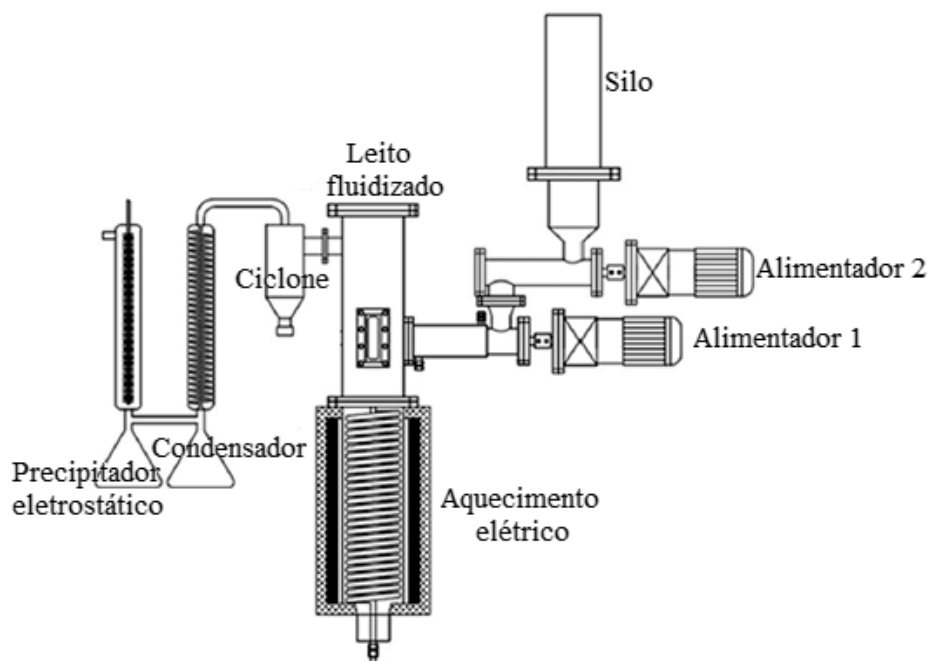


Figura 2.6: Unidade experimental para pirólise rápida, adaptado de Choi et al. (2012).

Segundo Mohan et al. (2006), os processos que ocorrem durante a pirólise rápida são:

- A. o calor é transferido de uma fonte de energia, para aumentar a temperatura do reator.
- B. as reações primárias de pirólise se iniciam nessa alta temperatura e causam a liberação de voláteis e formação de carvão.
- C. voláteis aquecidos escoam sobre sólidos ainda frios resultando na troca de calor entre esses dois materiais.
- D. alguns voláteis presentes nas partes menos aquecidas do combustível sofrem condensação, seguida por reações secundárias, que podem causar a formação de alcatrão.
- E. reações secundárias auto-catalíticas ocorrem simultaneamente (em competição) com as reações primárias de pirólise.
- F. decomposições térmicas, reformas, reações de troca água/gás, recombinações de radicais e desidratação podem também ocorrer como consequências de fatores como tempo de residência, perfis de temperatura e pressão.

### **Produção de líquidos pirolíticos**

Ao contrário da produção de carvão, a produção de líquidos orgânicos utiliza tempos curtos de aquecimento e reação, além das rápidas remoção e condensação dos voláteis. Maior quantidade de líquidos é produzida em temperaturas que provoquem a máxima volatilização, mas que sejam insuficientes para a gaseificação. A pirólise rápida a temperaturas moderadas favorece a formação de líquidos orgânicos (KLASS, 1998).

Com a injeção arrastada de biomassa em um pequeno leito fluidizado, com areia pré-aquecida, tempos de residência baixos e temperatura adequada, ocorre o maior rendimento de produtos líquidos. Para a pirólise rápida as melhores condições são: temperaturas entre 400 e 600°C, tempos de residência entre 0,5 e 2,0s, tamanhos de partículas entre 2 e 5mm.

Na pirólise rápida, pode-se usar hidrogênio ou metano, como gases de transporte. A utilização de hidrogênio não afeta significativamente a composição dos produtos, mas no caso do metano ocorrem incrementos nas quantidades de benzeno, tolueno e xileno nos produtos. O rendimento de líquido para a madeira é entre 55 e 65%, e para ervas é entre 40 e 65%. Aproximadamente 50% do líquido pirolítico é solúvel em água (KLASS, 1998).



### 2.3.3 Reatores para pirólise rápida

Os reatores representam aproximadamente 20% do custo total da unidade e são foco de estudos no processo de pirólise rápida (BRIDGWATER et al., 2001). Os mais usados são: reatores de leito fluidizado, leitos circulantes, reatores de cone rotativo, ablativo, pressão reduzida, tipo sonda e ciclônico (BROWN; HOLMGREN, 2009). Algumas características desses reatores são apresentadas a seguir:

- A. leito fluidizado borbulhante: reator de fácil construção e operação, possibilita bom controle de temperatura, apresenta boas taxas de transferência de massa e calor, é relativamente simples de se projetar e apresenta tecnologia conhecida, além de bom rendimento de líquido, entre 70 e 75% (BRIDGWATER et al., 2001). Características particulares desse reator são o fornecimento externo de calor; tempos de residência de sólidos e vapores controlados pelo gás de fluidização; ação efetiva do carvão no craqueamento dos vapores e portanto a necessidade de separação (MOHAN et al., 2006); necessidade de tamanhos de partícula entre 2 e 3mm; uso de um sistema eficaz de separação do carvão (BRIDGWATER et al., 2001). A Figura 2.7(a) apresenta o esquema de um reator de pirólise de leito fluidizado borbulhante.

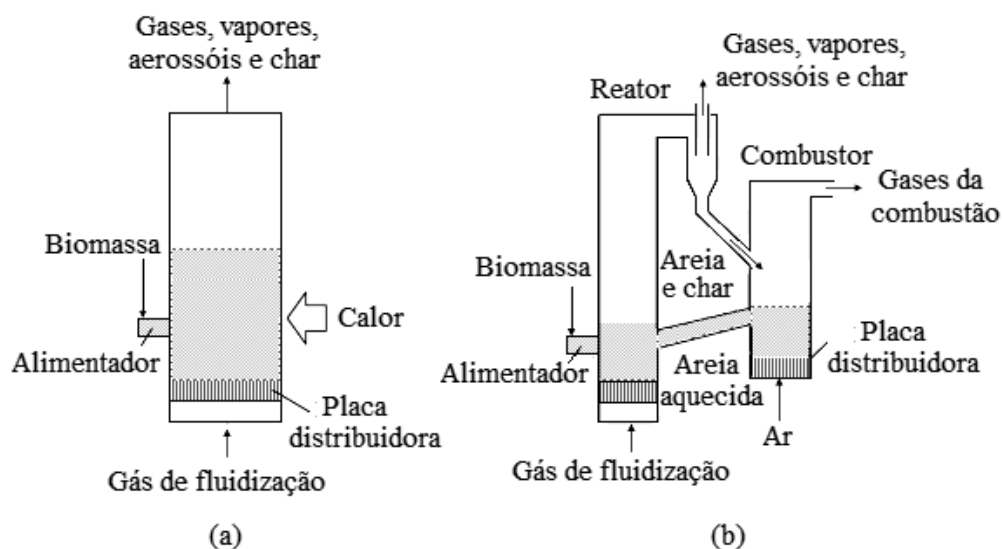


Figura 2.7: Esquemas de reatores de pirólise: (a) leito fluidizado borbulhante, (b) leito fluidizado circulante; adaptado de Brown e Holmgren (2009).

- B. reator de leito fluidizado circulante: a areia aquecida é recirculada para o reator, enquanto o carvão é coletado. Em alguns casos, um segundo reator (combustor) é necessário para aquecer a areia, ou o carvão pode ser queimado na parte inferior do pirolisador. As características do reator de leito fluidizado circulante são: bom controle de temperatura; tempo de residência do carvão próximo ao dos vapores e

gases; grande movimentação de partículas, portanto grande atrito no processo; tecnologia conhecida, apesar da dificuldade de entendimento fluidodinâmico; separação do carvão feita por ciclones; controle cuidadoso do segundo reator, devido ao reaquecimento da areia (BRIDGWATER et al., 2001). A Figura 2.7(b) mostra o esquema de reator de pirólise de leito fluidizado circulante.

- C. pirolisador de cone rotativo: esse reator age como um leito fluidizado na velocidade de transporte, utiliza força centrífuga ao invés de gás (BRIDGWATER et al., 2001). Areia e biomassa entram em contato através do movimento rotativo do reator cônico. Apresenta um formato compacto e requer partículas bastante finas. É difícil de ser projetado (BROWN; HOLMGREN, 2009). As singularidades desse reator são centrifugação próxima de 600rpm; vapores coletados e processados convencionalmente; carvão queimado em um segundo reator de leito fluidizado e recirculação da areia para o pirolisador; emprego de uma quantidade pequena de gás no reator e no combustor de carvão (no transporte da areia utiliza-se maiores quantidades); operação complexa por possuir três equipamentos: o pirolisador cônico, o leito borbulhante para queima de carvão e o leito para reciclo de areia; rendimento de líquidos entre 60 e 70% (BRIDGWATER et al., 2001). A Figura 2.8(a) apresenta o reator de pirólise de cone rotativo.

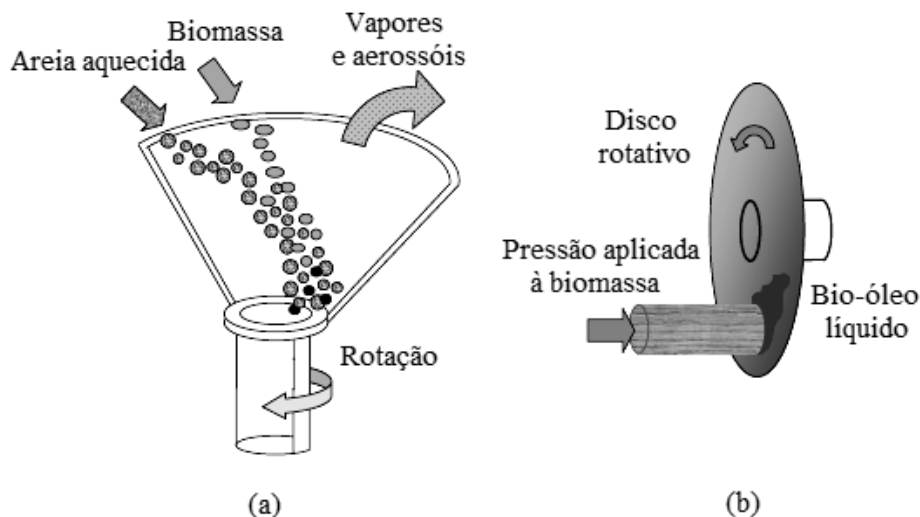


Figura 2.8: Esquemas de reatores de pirólise: (a) cone rotativo, (b) ablativo; adaptado de Brown e Holmgren (2009).

- D. reator ablativo: nos reatores já apresentados, a taxa de reação é controlada pela transferência de calor para as partículas de biomassa, e esse é o motivo da necessidade de partículas pequenas. No reator ablativo necessita-se de alta pressão das partículas na parede do reator, que é pré-aquecida. Como a biomassa se movimenta em toda a parede do reator, forma-se um óleo residual, que age como lubrificante para a próxima carga de biomassa; o óleo formado se evapora rapidamente e forma

vapores, que devem ser coletados como nos outros processos. A taxa de reação é influenciada pela pressão que a biomassa exerce no reator, pela velocidade das partículas e pela temperatura do reator (BRIDGWATER et al., 2001; MOHAN et al., 2006). Segundo Bridgwater et al. (2001), as características principais do reator ablativo são: alta pressão das partículas na parede do reator, fornecida por força centrífuga ou mecânica; grande movimentação entre partículas e a parede do reator; temperatura da parede do reator próxima a  $600^{\circ}\text{C}$ ; tamanho reduzido por não ser necessário o uso de gás inerte; intensidade do sistema de reação; limitação do processo pela taxa de calor fornecida ao reator; mudança de escala mais onerosa, já que o processo é controlado pela área de superfície do reator; complexidade do sistema, já que o reator é movido mecanicamente (BRIDGWATER et al., 2001). O uso de partículas grandes e o fato de o gás inerte não ser necessário na operação tornam o custo do processo menor (BRIDGWATER et al., 2001). A Figura 2.8(b) mostra o esquema do reator ablativo de pirólise.

E. reator a vácuo: a pirólise a vácuo não apresenta transferência tão rápida de calor para os sólidos como os reatores descritos anteriormente, mas possui tempos de residência semelhantes aos demais (BRIDGWATER et al., 2001). A biomassa é movida pela gravidade e por rotação, em direção ao forno pirolisador, com a temperatura aumentando de 200 a  $400^{\circ}\text{C}$ . Apresenta como desvantagens o preço da bomba de vácuo, que é alto, e a dificuldade de projeto (BROWN; HOLMGREN, 2009). O reator a vácuo tem como características a possibilidade de processar partículas maiores que outros reatores; a menor quantidade de carvão no líquido pirolítico, devido ao tempo de residência baixo; o fato de não ser necessário gás de transporte; o rendimento de líquido entre 35 e 50%; a complicação mecânica no processo (BRIDGWATER et al., 2001). A Figura 2.9(a) apresenta o esquema do reator de pirólise a vácuo.

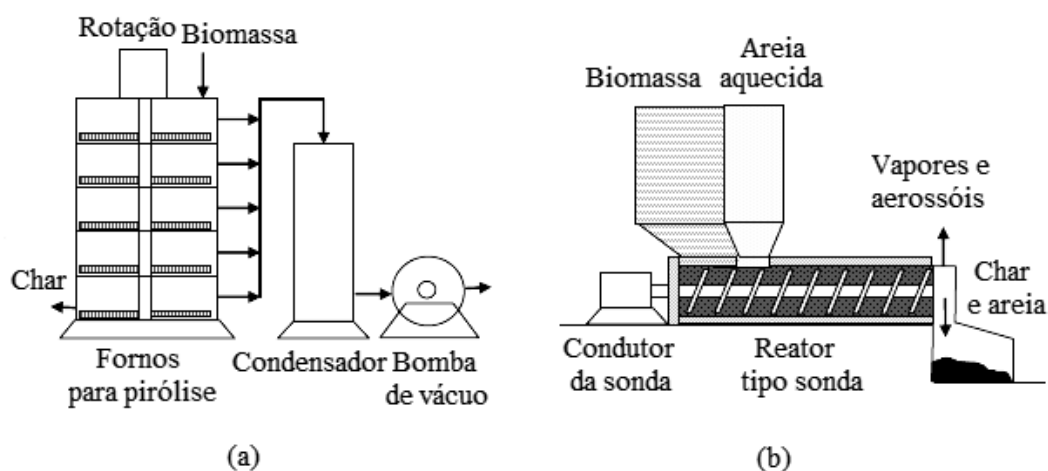


Figura 2.9: Esquemas de reatores de pirólise: (a) à vácuo, (b) sonda; adaptado de Brown e Holmgren (2009).

- F. reator tipo sonda: nesse reator, a biomassa e a areia são misturadas por uma sonda. Adequado para escalas pequenas. O reator com sonda necessita de aquecimento da areia e de um sistema circulante (BROWN; HOLMGREN, 2009). A Figura 2.9(b) apresenta o esquema do reator tipo sonda para pirólise.
- G. reator ciclônico: é um reator que possui a forma de um ciclone, para possibilitar a separação das partículas de carvão, assim que a reação ocorre. Esse reator possui um filtro rotativo na parte superior, que permite a limpeza dos vapores de óleo formados. Esse processo apresenta um rendimento de óleo entre 45 e 75%, opera com temperatura aproximada de 500°C e pressão atmosférica. Com a junção de reator, separador e filtro, esse sistema é compacto (BREN, 2009). A Figura 2.10 mostra o reator ciclônico.

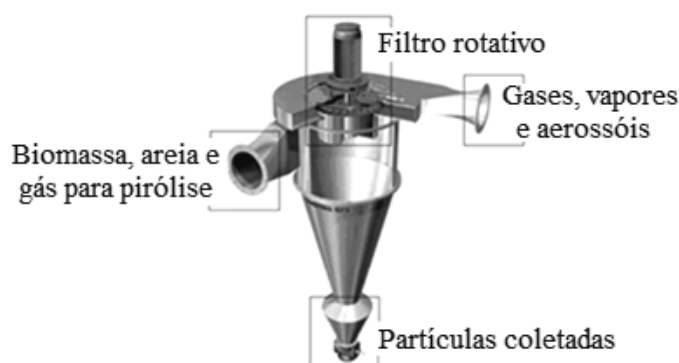


Figura 2.10: Esquema do reator ciclônico de pirólise, adaptado de Bren (2009).

Uma comparação entre o grau de tecnologia necessário para a construção de alguns reatores de pirólise e a atratividade para o mercado é apresentada na Figura 2.11.

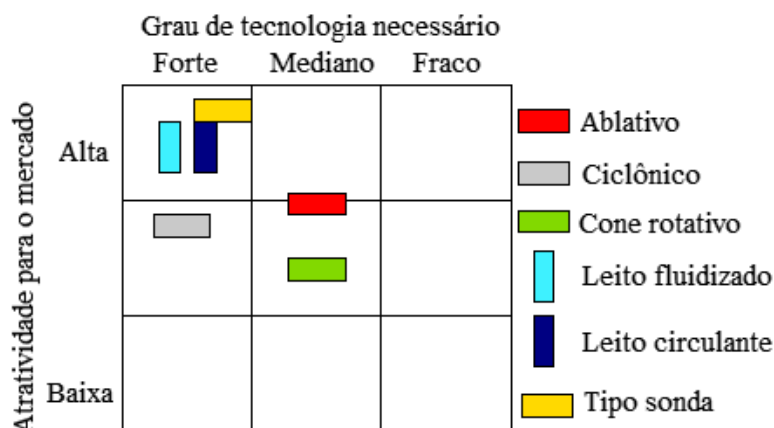


Figura 2.11: Comparação entre grau de tecnologia necessário e atratividade para o mercado para alguns reatores de pirólise, adaptado de Brown e Holmgren (2009).

### 2.3.4 Coleta de finos e condensação para pirólise rápida

O resíduo sólido gerado na pirólise (*char*) apresenta efeito catalítico promovendo a quebra dos vapores, assim a separação rápida e eficaz entre os vapores e as partículas sólidas é essencial. A separação realizada por ciclones é o método mais usual de remoção de *char*; no entanto, algumas partículas finas passam pelos ciclones e são recolhidas no líquido, acelerando a degradação do bio-óleo (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000; BRIDGWATER, 2004).

A filtração de vapores a quente, agrega maior qualidade ao bio-óleo já que o produto pode ser recolhido praticamente livre de *char*, no entanto, o rendimento de líquidos é reduzido em aproximadamente 10-20%, devido ao acúmulo de *char* na superfície do filtro; esse depósito é responsável pela quebra de vapores. Outras técnicas para filtração de vapores pirolíticos são: filtração a quente no interior do reator; separação de partículas por filtro rotativo; filtração pressurizada, uma técnica complexa devido à interação entre o *char* e a lignina pirolisada, que juntos formam uma fase de gel bloqueando o filtro. Modificações na microestrutura do líquido através de adição de solventes, como metanol ou etanol, que podem solubilizar os componentes menos solúveis poderiam reduzir a formação dessa fase gel e também contribuir para a formação de um líquido mais estável (BRIDGWATER, 2004).

Segundo Bridgwater e Peacocke (2000), os perfis de temperatura e tempo entre a formação dos vapores de pirólise e a condensação, influenciam diretamente na qualidade do bio-óleo produzido, ressaltando a necessidade de condensação rápida e eficiente. Altas temperaturas favorecem a quebra desses vapores.

Enquanto algumas reações secundárias se tornam lentas abaixo de 350°C, outras continuam acontecendo de modo significativo em temperatura ambiente, o que contribui para a instabilidade do bio-óleo. Altos tempos de residência resultam em redução no rendimento de compostos orgânicos, devido às reações secundárias.

Os produtos gasosos da pirólise rápida consistem em aerossóis, vapores e gases não-condensáveis. Os vapores formam líquidos através da condensação, já os aerossóis requerem coalescência ou aglomeração. A troca de calor tradicional pode causar deposição preferencial de componentes derivados da lignina, levando ao fracionamento de líquidos e eventual bloqueio do trocador de calor. A condensação em óleo ou em um solvente hidrocarbonado imiscível são técnicas disponíveis. Dispositivos para captura de aerossóis, como os que utilizam o princípio de impactação não são os mais eficazes; a precipitação eletrostática é atualmente o método mais utilizado de escalas menores até plantas piloto (BRIDGWATER, 2004).

Os produtos da pirólise em leitos fluidizados ou de arraste apresentam baixa pressão parcial devido aos grandes volumes de gás de fluidização, e esta é uma consideração importante na concepção do coletor de líquidos (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000; BRIDGWATER, 2004).

### 2.3.5 Bio-óleo

O líquido pirolítico pode ser considerado uma microemulsão, em que a fase contínua é formada por uma solução aquosa de produtos da decomposição da holocelulose, e a fase descontínua é formada por macro-moléculas originadas da pirólise da lignina. Cerca de 25% (em peso) de água estão presentes no bio-óleo e não são separados facilmente.

O bio-óleo é formado por uma mistura complexa de compostos oxigenados, característica que é o maior desafio para sua utilização (BRIDGWATER, 2004). A geração do bio-óleo ocorre após resfriamento rápido e condensação dos vapores produzidos, esse líquido possui coloração marrom (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000; BRIDGWATER et al., 2001). O bio-óleo é imiscível com hidrocarbonetos e é miscível com etanol e metanol (MOHAN et al., 2006); é sensível a altas temperaturas sofrendo modificações químicas, portanto, não pode ser destilado convencionalmente; possui um poder calorífico de aproximadamente 17MJ/kg, enquanto o dos óleos convencionais estão entre 42 e 44MJ/kg (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

Os compostos orgânicos presentes no bio-óleo apresentam pesos moleculares maiores que o da biomassa. Para materiais lignocelulósicos, a fração líquida contém ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, derivados heterocíclicos e componentes fenólicos. Alguns compostos presentes no alcatrão são resinas, carboidratos intermediários, fenóis, aromáticos e aldeídos (KLASS, 1998).

Os combustíveis provenientes da biomassa podem ser considerados neutros de CO<sub>2</sub> e possuem teor de enxofre baixo em comparação aos combustíveis fósseis. Porém, algumas propriedades do bio-óleo geram vários problemas para sua utilização em equipamentos como caldeiras, motores e turbinas a gás, construídos para combustíveis derivados do petróleo. Baixo poder calorífico, comparado aos combustíveis convencionais; alto teor de sólidos (*char*); viscosidade elevada; volatilização incompleta, instabilidade química e corrosividade (pH entre 2,0 e 3,0) limitam as aplicações do bio-óleo.

O bio-óleo ainda não é um produto comercial e portanto não possui padrões de qualidade definidos para aplicação (BRIDGWATER, 2004). Os principais critérios para se determinar a qualidade do bio-óleo são: baixa quantidade de sólidos, boas homogeneidade e estabilidade, e um ponto de *flash* razoavelmente alto (KASPARBAUER, 2009).

A caracterização química do bio-óleo é difícil. Apenas uma parte dos componentes pode ser identificada usando-se cromatografia gasosa e espectrometria de massas, mesmo com altas temperaturas e colunas robustas; assim vários equipamentos são necessários para a caracterização completa (MOHAN et al., 2006).

A principal mudança necessária nos processos de pirólise é a produção de líquidos com maiores quantidades de hidrocarbonetos, e uma opção é a utilização de hidrogenação catalítica. Nesse processo, o hidrogênio reage diretamente com os líquidos pirolíticos ou com vapores intermediários do processo, em elevadas pressões e temperaturas (KLASS, 1998).

A hidrogenação catalítica é uma técnica bastante desenvolvida na indústria de petróleo e pode ser aplicada a óleos pirolíticos para se obter líquidos com maiores quantidades de hidrocarbonetos. Para se diminuir a oxigenação dos líquidos, os vapores produzidos na pirólise podem passar diretamente por catalisadores zeolíticos, as condições de operação devem ser bem controladas para se evitar a formação de produtos indesejáveis, como excesso de carvão. Aditivos inorgânicos podem ser empregados para favorecer a produção de compostos específicos (KLASS, 1998).

### Aplicações para o bio-óleo

Segundo Bridgwater (2004), algumas das deficiências do bio-óleo como combustível podem ser melhoradas utilizando-se métodos físicos relativamente simples, enquanto outras exigem processos químicos mais complexos. O processamento mais simples para uso de bio-óleo como combustível para transporte parece estar na combinação com o óleo diesel. Apesar de os óleos pirolíticos não serem miscíveis com hidrocarbonetos, com o auxílio de agentes surfactanes podem formar emulsões.

Fornos e caldeiras são comumente utilizados para aquecimento e geração de energia, são geralmente menos eficazes do que os motores e turbinas, mas podem operar com uma grande variedade de combustíveis, que variam desde o gás natural e destilados de petróleo até serragem e carvão. O bio-óleo é uma alternativa para caldeiras, já que possui características consistentes, gera um nível das emissões aceitável e seu uso é economicamente viável (BRIDGWATER, 2004).

Os motores a diesel são eficientes na geração de energia e podem ser adaptados para a produção combinada de calor e potência. Motores de velocidade média e baixa são conhecidos pela flexibilidade no uso de combustíveis. As principais preocupações para a operação de motores diesel com bio-óleos são algumas propriedades específicas destes líquidos, tais como ignição difícil, corrosividade e presença de *char* (BRIDGWATER, 2004).

As turbinas a gás são usadas em vários processos, como geração de energia elétrica e fornecimento de energia a aviões. As duas principais categorias de turbinas são as industriais e as utilizadas em aeronaves. A maioria das turbinas a gás operam em destilarias de petróleo ou com gás combustível, no entanto, se devidamente projetadas podem utilizar qualquer combustível. Turbinas a gás podem ser modificadas ou reprojetadas para resistir à algumas das propriedades dos óleos pirolíticos de biomassa (BRIDGWATER, 2004).

Por vários séculos os líquidos pirolíticos da madeira foram a fonte mais importante de produtos químicos tais como metanol, ácido acético, terebintina, alcatrões e outros. Atualmente, a maioria destes compostos pode ser produzida a um custo menor a partir de outras matérias-primas derivadas de gás natural, petróleo ou carvão. Mais de 300 compostos já foram identificados em óleos pirolíticos provenientes da madeira, no entanto, as quantidades são baixas e o isolamento individual de compostos específicos raramente é prático e econômico, já que requer técnicas de separação complexas. Porém, a obtenção de produtos a partir dos principais componentes do bio-óleo ou do bio-óleo como um todo, isolando os grupos funcionais predominantes (grupos carbonil, grupos fenólicos), é viável (BRIDGWATER, 2004).

Um das potenciais aplicações para líquidos pirolíticos de tabaco e de café é no controle de pragas agrícolas, como pesticida. A busca por pesticidas eficazes e seguros é um desafio permanente, já que as espécies se adaptam rapidamente a maioria dos pesticidas que são aplicados (BOOKER et al., 2010).

Booker et al. (2010) investigaram as propriedades inseticidas do bio-óleo de tabaco. O bio-óleo foi produzido por meio de pirólise e as características inseticidas foram analisadas para algumas espécies. Foram investigadas as atividades antifúngica, antibacteriana e pesticida contra alguns tipos de fungos, bactérias e um tipo de besouro (Besouro das batatas do Colorado). Identificou-se a ação pesticida da nicotina contra a espécie de besouro, mas não sobre os microrganismos. O bio-óleo isento de nicotina se mostrou ativo contra a espécie de besouro e contra alguns microrganismos. Provavelmente, múltiplos componentes foram responsáveis por essa atividade. Estes componentes não foram letais para todos os microrganismos examinados, demonstrando que esses produtos químicos são tóxicos para espécies seletivas, o que é uma característica desejável para um pesticida.

Bedmutha et al. (2011) estudaram o efeito pesticida do bio-óleo proveniente da borra de café, focalizando sua atividade inibitória sobre bactérias fitopatogênicas e sobre o besouro estudado por Booker et al. (2010) (Besouro das batatas do Colorado). O bio-óleo de borra de café foi ativo contra algumas bactérias e contra o tipo de besouro. Os estudos mostraram que o bio-óleo deve ser usado em alta concentração (no mínimo 10%) para apresentar toxicidade aguda em menos de 48h. Assim, há a possibilidade de algumas atividades inseticidas ocorrerem em concentrações mais baixas, em que ações repelentes



podem predominar. Bio-óleos que não continham frações de fenólicos promoveram mortalidade ainda mais alta para o besouro; assim a atividade pesticida não foi atribuída aos compostos fenólicos presentes no bio-óleo de borra de café.

## 2.4 Termogravimetria

A termogravimetria é uma técnica que mede as variações de massa de um material, em função da temperatura e do tempo, em uma atmosfera controlada (IONASHIRO, 2005). Medidas termogravimétricas possuem alta precisão já que a temperatura e outras condições experimentais são bem conhecidas e controladas (VÁRHEGYI et al., 2009). A determinação da cinética de perda de massa é importante para a modelagem da decomposição de sólidos hidrocarbonados.

As análises termogravimétricas são úteis para avaliar os processos de pirólise e volatilização. No entanto, a termogravimetria trabalha com taxas de aquecimento relativamente baixas em relação ao processo de pirólise rápida. Sabe-se que as técnicas experimentais empregando elevadas taxas de aquecimento não podem garantir eficiência na medida da temperatura da amostra, devido à dificuldade em fornecer medições precisas (VÁRHEGYI et al., 2009).

As análises termogravimétricas podem ser: a) isotérmicas: o material é aquecido até uma determinada temperatura, na qual permanece por um tempo determinado (2-3h), para obtenção de medidas de tempo e perda de massa; b) não-isotérmicas: as amostras são submetidas a um programa controlado de temperatura à taxa constante, para obtenção de dados de perda de massa, tempo e temperatura (RIEGEL et al., 2008). Os resultados são expressos na forma de curvas de perda de massa (TG) e derivadas de perda de massa (DTG).

### 2.4.1 Cinética química de reações homogêneas

Segundo Atkins e Paula (2006), as taxas de reações homogêneas dependem da composição e da temperatura da mistura de reação. Uma reação do tipo  $A + 2B \rightarrow 3C + D$ , em que em algum instante a concentração molar de um participante  $J$  é  $[J]$  e o volume do sistema é constante; a taxa instantânea de consumo de um dos reagentes em um determinado momento é  $-d[N]/dt$ ,  $N$  sendo  $A$  ou  $B$ , e a taxa de formação de um dos produtos ( $C$  ou  $D$ ) é  $d[P]/dt$ .

Assim, a estequiometria para a reação é:

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} \quad (2.1)$$

A taxa de reação é frequentemente proporcional às concentrações dos reagentes elevado a uma potência. Por exemplo, a velocidade de uma reação pode ser proporcional as concentrações molares dos reagentes  $A$  e  $B$ :

$$v = k[A][B] \quad (2.2)$$

O coeficiente  $k$  é chamado de constante de velocidade da reação. A constante de velocidade é independente das concentrações, mas depende da temperatura.

As unidades de medida de  $k$  dependem da ordem de reação. A velocidade de reação  $v$  é expressa em mol/Ls; como a concentração é expressa em mol/L, se a ordem da reação for unitária  $k$  possui unidades de 1/s; se a ordem de reação for 2,  $k$  possui unidades de L/mol<sup>2</sup>s; se a ordem for 3,  $k$  apresenta unidades de L<sup>2</sup>/mol<sup>2</sup>s.

Uma equação de constante de velocidade de reação determinada experimentalmente é chamada de lei de velocidade da reação. A lei de velocidade expressa a taxa de reação em função da temperatura e das concentrações de todas as espécies presentes na reação química, em algum momento:

$$v = f(T, [A], [B]...) \quad (2.3)$$

A potência a que a concentração de uma espécie (um produto ou um reagente) é elevada em uma lei de velocidade é a ordem da reação em relação a essa espécie. A ordem geral de uma reação com uma lei de velocidade é a soma das ordens individuais. As reações podem ser classificadas em: a) elementares: ocorrem em uma só etapa e a equação estequiométrica traduz perfeitamente o mecanismo pelo qual a reação ocorre; b) não-elementares: ocorrem por meio de várias etapas elementares, cada uma com uma expressão de velocidade própria, assim a lei de velocidade não pode ser deduzida a partir da equação química.

A constante de taxa (ou velocidade) de reação ( $k$ ) pode ser expressa pela função de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-(E_a/RT)} \quad (2.4)$$

sendo  $E_a$  a energia de ativação da reação,  $k_0$  o fator pré-exponencial de Arrhenius,  $R$  a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura. Percebe-se que  $k_0$  possui as mesmas unidades de medida de  $k$ , ou seja, depende da ordem da reação.

A energia potencial molecular sofre mudanças no curso de uma reação química que começa com uma colisão entre as moléculas de  $A$  e moléculas de  $B$ . Na medida em que a reação ocorre os reagentes  $A$  e  $B$  entram em contato, se distorcem, trocam ou descartam átomos. A reação ocorre dependendo do conjunto de movimentos, tais como alterações em distâncias interatômicas e ângulos de ligação, que estão diretamente envolvidos na formação de produtos.

A energia potencial atinge um valor máximo e o conjunto de átomos na região próxima ao máximo é chamado complexo ativado. Após o máximo, o potencial de energia cai, o conjunto de átomos se reorganiza e atinge um valor característico dos produtos. O ápice da energia potencial corresponde à energia de ativação, nesta condição duas moléculas reagentes apresentam tal grau de proximidade e distorção que uma pequena distorção adicional irá enviá-las na direção de produtos, esta configuração é chamada de estado de transição da reação. Apesar de algumas moléculas entrarem no estado de transição e se reverterem para reagentes, é inevitável que os produtos sejam formados se tal configuração for atingida.

A energia de ativação é a energia cinética mínima que reagentes devem possuir para formar produtos. Assim, em uma reação podem haver numerosas colisões por segundo, mas com apenas uma pequena proporção suficientemente energética para conduzir à reação. A fração de colisões com uma energia cinética superior a  $E_a$  é dada pela distribuição de Boltzmann ( $e^{-E_a/RT}$ ). Portanto, o fator exponencial da Eq. 2.4 é a fração de colisões que ocorrem com energia cinética suficiente para que haja reação. Já o fator pré-exponencial ( $k_0$ ) é uma medida da velocidade com que as colisões ocorrem independente de sua energia. Assim, o produto entre  $k_0$  e  $e^{-E_a/RT}$  representa a taxa de colisões bem sucedidas (ATKINS; PAULA, 2006).

### 2.4.2 Modelos de reação global

A pirólise de biomassa é frequentemente descrita por uma única reação de sólidos sendo convertidos em voláteis e *char* (HU et al., 2007).

A taxa correspondente à decomposição térmica do sólido pode ser descrita por uma função dependente da temperatura  $k(T)$  e outra dependente da conversão  $f(\alpha)$ . A função dependente da conversão é (HU et al., 2007; RIEGEL et al., 2008; SANCHEZ et al., 2009):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2.5)$$

em que  $T$  é a temperatura absoluta, que é invariável na amostra;  $f(\alpha)$  a taxa de conversão, e  $d(\alpha)/dt$  é a velocidade da reação, ou seja, a taxa da mudança do grau de conversão com o tempo. A conversão ( $\alpha$ ) é definida pela equação (RIEGEL et al., 2008) :

$$\alpha(T) = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_r} \quad (2.6)$$

sendo  $m_0$  a massa inicial da amostra,  $m_t$  a massa no tempo  $t$ , e  $m_r$  a massa residual no fim da análise.

De acordo com a relação de Arrhenius o termo dependente da temperatura é dado por (HU et al., 2007):

$$k(T) = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.7)$$

sendo  $E_a$  a energia de ativação,  $k_0$  o fator pré exponencial e  $R$  a constante universal dos gases. Portanto, a Eq. 2.5 pode ser reescrita segundo a Eq. 2.8:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (2.8)$$

Introduzindo a taxa de aquecimento definida como  $\beta = dT/dt$  na Eq. 2.8, chega-se a equação da variação do grau de conversão de um sólido em função da temperatura, sendo a temperatura, por sua vez, dependente da taxa  $\beta$  (RIEGEL et al., 2008; SANCHEZ et al., 2009):

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (2.9)$$

A função  $f(\alpha)$  depende da quantidade de sólido e da temperatura. Integrando a Eq. 2.9, a partir da temperatura inicial  $T_0$ , correspondente a conversão  $\alpha_0$ , até a temperatura de inflexão  $T_{max}$ , sendo  $\alpha = \alpha_{max}$ , resulta (RIEGEL et al., 2008; SANCHEZ et al., 2009):

$$g_x = \int_{\alpha_0}^{\alpha_{max}} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^{T_{max}} e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (2.10)$$

Em função da complexidade da reação de pirólise, as formas da função  $f(\alpha)$  podem ser múltiplas. Assim, admite-se que a reação de pirólise obedece uma cinética de ordem, com a função definida por (RIEGEL et al., 2008):

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2.11)$$

O modelo de Kissinger (KISSINGER, 1956) é baseado no deslocamento que a temperatura referente ao pico mais alto da curva de derivada de perda de massa sofre com o aumento da taxa de aquecimento. Neste método, o valor da energia de ativação é obtido por uma única regressão linear, relacionando  $\ln(\beta/T_{max}^2)$  e  $1/T_{max}$ , para experimentos realizados à diferentes taxas de aquecimento (RIEGEL et al., 2008), sendo  $T_{max}$  a temperatura do maior pico na curva DTG. O modelo de Kissinger é dado por:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{T}\right) - \ln[g(\alpha)] - \left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T_{max}}\right) \quad (2.12)$$

Aproximações empíricas para a integral da Eq.2.10 são apresentadas pelos modelos de Osawa (OZAWA, 1965), Kissinger-Akahira-Sunose (AKAHIRA; SUNOSE, 1971) e Starink (STARINK, 1996). Ozawa (1965) relacionou a taxa de aquecimento ( $\beta$ ) com a energia de ativação da seguinte forma:

$$\ln(\beta) = -1,0518 \frac{1}{T} \frac{E_a}{R} + \ln\left(\frac{k_0 E_a}{R}\right) - \ln[g(\alpha)] + 5,3305 \quad (2.13)$$

Adotando-se a linearização de  $c \equiv \ln(\beta)$  versus  $a \equiv 1/T$  calcula-se a energia de ativação do material.

Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S) apresentaram a seguinte aproximação (AKAHIRA; SUNOSE, 1971):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E_a g(\alpha)}\right) - \left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T_{max}}\right) \quad (2.14)$$

Adotando-se a linearização de  $c \equiv \ln(\beta/T^2)$  versus  $a \equiv 1/T$  calcula-se a energia de ativação do material.

O modelo de Starink (1996) relaciona as mesmas variáveis ( $\beta$  e  $E_a$ ):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1,8}}\right) = -A \frac{1}{T} \frac{E_a}{R} + C1 \quad (2.15)$$

sendo  $C1$  uma constante e o parâmetro  $A = 1,007 - 1,2 \cdot 10^{-5} E_a$ . Observa-se que o cálculo é iterativo e a inclinação da reta obtida da relação  $c \equiv \ln(\beta/T^{1,8})$  versus  $a \equiv 1/T$  deve ser usada como primeira aproximação para  $E_a$  (STARINK, 1996).

No modelo de Friedman (FRIEDMAN, 1964), os parâmetros cinéticos são obtidos através do método diferencial, e assim a energia de ativação pode ser calculada sem o conhecimento da função  $f(\alpha)$ . O modelo de Friedman pode representado da seguinte forma:

$$\ln \left( \frac{d\alpha}{dT} \right) = \ln[g(\alpha)] + \ln k_0 - \left( \frac{E_a}{R} \right) \left( \frac{1}{T} \right) \quad (2.16)$$

Empregando-se a linearização  $c \equiv (d\alpha/dT)$  versus  $a \equiv 1/T$  calcula-se a energia de ativação do material.

Os modelos mencionados devem ser resolvidos para unidades específicas: temperatura em K, taxa de aquecimento em K/s e a constante universal dos gases 8,314J/molK.

### 2.4.3 Modelo de reações paralelas e independentes

As curvas DTG frequentemente apresentam ombros, o que indica a ocorrência de mais de um mecanismo de reação e que a biomassa é constituída por componentes com reatividades diferentes (HU et al., 2007).

A pirólise de biomassa pode ser classificada como uma reação química heterogênea, pode ser afetada por mudanças na geometria de reação e por difusão interfacial de reagentes e produtos. O desenvolvimento das reações heterogêneas não poderia ser estudado utilizando-se apenas a concentração dos componentes da biomassa, uma vez que estes valores podem variar ao longo do tempo. A variação mencionada é a diferença entre reações homogêneas e heterogêneas (WHITE et al., 2011). Portanto, a decomposição pirolítica da biomassa é melhor descrita considerando a ocorrência de reações paralelas e independentes, admitindo-se a presença de pseudo-componentes.

As principais frações mássicas da biomassa são compostas por celulose, hemicelulose e lignina. Outros componentes, como açúcares, pectina, nicotina (resíduo do tabaco), oxalatos, carbonatos e sulfatos também estão presentes em quantidades menores (VASSILEV et al., 2010). Bokelman e Ryan (1985) relataram uma variedade de compostos presentes no tabaco: alcalóides, nitratos, amônia solúvel, ácido cítrico, ácido málico, ácido clorogênico, rutina, potássio, cálcio, cloreto, sulfato, fósforo, silício e magnésio.

Considerando a mesma definição proposta nos modelos de reação global, a taxa de conversão de cada pseudo-componente pode ser escrita como se segue (VAMVUKA et al., 2003; MANGUT et al., 2006):

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = k_i(1 - \alpha_i)^{n_i} \quad (2.17)$$

em que  $k_i$  é a constante de taxa para o pseudo-componente  $i$  e  $n_i$  é a ordem de reação para este pseudo-componente. A constante de taxa para o pseudo-componente é descrito pela equação de Arrhenius:

$$k_i(T) = k_{0i} e^{\frac{-E_{ai}}{RT}} \quad (2.18)$$

A taxa global de reação é a combinação linear das taxas de reações parciais, considerando a fração de massa de cada pseudo-componente:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{i=1}^{i=z} c_i \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (2.19)$$

sendo  $z$  o número de pseudo-componentes e  $c_i$  a fração mássica do pseudo-componente  $i$ . Assim, a perda de massa como função do tempo é calculada pela seguinte relação:

$$\frac{dm_{calc}}{dt} = (m_0 - m_t) \sum_{i=1}^{i=z} c_i \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (2.20)$$

Os parâmetros desconhecidos do modelo são determinados a partir de uma avaliação dos dados experimentais através do ajuste de mínimos quadrados (na curva DTG), para minimizar o somatório:

$$S = \sum_{i=1}^{i=z} \left[ \left( \frac{dm}{dt} \right)_j^{obs} - \left( \frac{dm}{dt} \right)_j^{calc} \right]^2 \quad (2.21)$$

o subscrito  $j$  é referente ao número de dados utilizado,  $(dm/dt)^{obs}$  representa os valores de derivada de massa observados experimentalmente,  $(dm/dt)^{calc}$  indica os valores calculados pela Eq. 2.20 com um determinado conjunto de parâmetros.

O modelo de reações paralelas e independentes é resolvido para unidades específicas: temperatura em K, taxa de aquecimento em K/s, constante universal dos gases

8,314J/molK e massa em mg.

Os parâmetros da equação de Arrhenius são dependentes do modelo, o que pode ocasionar pequenos erros nas estimativas (REVERTE et al., 2007; LIU et al., 2011). Apesar da sensibilidade dos parâmetros, as faixas de valores (física e quimicamente aceitáveis) de  $E_a$ ,  $k_0$  e ordem que solucionam o modelo de forma a contemplar os valores experimentais são estreitas, o que tende a minimizar os erros intrínsecos ao modelo matemático.

Como se adota a teoria cinética de reações homogêneas para descrever reações heterogêneas, é plausível que parte da inconsistência proveniente de dados cinéticos da biomassa, obtidos pelo modelo de reações paralelas e independentes, que emprega a equação de Arrhenius, seja atribuída ao uso de expressões cinéticas que são adaptações das utilizadas para reações homogêneas e que não incorporam termos dependentes da natureza do estado sólido da biomassa (WHITE et al., 2011).

De acordo com Garn (1978), se a energia de ativação calculada varia de acordo com as condições experimentais, então: a) não existe um estado de ativação exclusivo e conseqüentemente, a equação de Arrhenius não se aplica para as reações de sólidos; b) o pressuposto que a taxa de reação é uma função apenas da temperatura e da fração mássica restante está incorreto, ou c) ambos.

É aceitável que os parâmetros cinéticos calculados pela equação de Arrhenius não caracterizam a reação química do sólido em si, mas apenas a complexidade dos processos que ocorrem durante a pirólise sob as condições experimentais definidas (ZSAKÓ, 1996).

Embora existam expressões alternativas para descrever a influência da temperatura sobre as taxas de reações químicas, Laidler (1984) enfatizou que nenhum desses outros modelos possuem a aceitação conferida a equação de Arrhenius. Apesar das limitações da lei de velocidade de Arrhenius para determinar parâmetros cinéticos para reação de pirólise, esse modelo permanece como o mais utilizado para explicar satisfatoriamente processos com comportamentos dependentes da temperatura (WHITE et al., 2011).

#### 2.4.4 Termogravimetria para biomassa

A pirólise da biomassa é um fenômeno complexo que envolve uma variedade de processos químicos e físicos que ocorrem por meio de reações paralelas e algumas vezes competitivas (RIEGEL et al., 2008).

A identificação de parâmetros cinéticos depende das condições de pirólise, como temperatura, taxa de aquecimento, pressão, tamanho de partícula, gás utilizado e da presença de cinzas ou depósitos minerais nos substratos. Fenômenos de transporte, tais



como a transferência de calor inter ou intra-partícula e transferência de massa, também podem afetar o processo de volatilização (FISHER et al., 2002).

O uso de partículas finas, menores que 60 mesh (MAITI et al., 2007; VÁRHEGYI et al., 2009) e pequenas quantidades de biomassa (entre 3-7 mg) permitem desprezar as limitações de transferência de massa (HU et al., 2007); o emprego de massas relativamente pequenas de amostra evitam o auto-resfriamento que pode ser provocado pela fase endotérmica da pirólise (VÁRHEGYI et al., 2009).

A teoria cinética de sólido envolve a suposição de que os materiais sólidos estão a temperatura uniforme durante a decomposição pirolítica. No entanto, a condutividade térmica das substâncias lignocelulósicas é pobre e dificulta a transferência de calor dentro de partículas de biomassa, o que pode resultar em um gradiente de temperatura. Ao se aumentar a taxa de aquecimento, o gradiente de temperatura dentro da partícula de biomassa é acrescido, elevando a temperatura mínima em que o processo de pirólise ocorre (ZHANG et al., 2006).

Foi relatado que taxas de aquecimento elevadas reduzem a produção de *char*, se comparadas às taxas mais lentas (HAJALIGOL et al., 1982). Existe também a hipótese de as limitações para transferência de massa na celulose serem mais influentes com o acréscimo da taxa de aquecimento (SUUBERG et al., 1996). Brown et al. (2001) identificaram que reações de conversão de biomassa são cineticamente mais lentas para taxas de aquecimento mais elevadas, Ferdous et al. (2002) relataram que a utilização de diferentes taxas de aquecimento apresenta pouco impacto sobre o fator pré-exponencial.

A biomassa é constituída de alguns componentes principais, como apresentado na *seção 2.1.2*. Fisher et al. (2002) observaram que a pirólise primária de biomassa, empregando-se taxas de aquecimento relativamente lentas (1-60°C/min), geralmente ocorre entre 200 e 400°C, resultando na volatilização de uma fração do material e na formação de *char*. Em temperaturas acima de 400°C, a pirólise continua e o *char* passa por transformações químicas e físicas. Estas reações ocorrem mais lentamente que a pirólise primária (FISHER et al., 2002; WHITE et al., 2011). Aproximadamente 91% de celulose da biomassa se decompõe entre 300 e 400°C, após esta etapa há uma perda gradual de massa (5% da celulose inicial) até cerca de 700°C. A pectina rapidamente se decompõe (aproximadamente 70%) em torno de 250°C, e uma perda de peso adicional (aproximadamente 10%) ocorre acima de 400°C. O restante da celulose e da pectina ficam presentes no *char* formado durante as reações de pirólise.

Várhegyi et al. (1997) sugeriram o uso de um modelo com três pseudo-componentes (celulose, hemicelulose e lignina) para representar a pirólise de plantas lignocelulósicas. Antal et al. (1998) mostraram que a volatilização de várias amostras de celulose com

diferentes taxas de aquecimento pode ser bem representada por uma lei de velocidade de um único passo irreversível, de primeira ordem, com um único valor da energia de ativação.

A ordem de reação unitária é interpretada como uma decomposição homogênea, com velocidade de reação dependendo proporcionalmente da massa restante. Valores da ordem de reação diferentes do valor unitário podem ser encontrados na literatura; esses valores são justificados pela composição heterogênea da biomassa, formada por sub-componentes; pela variação da superfície durante a reação e também pela influência dos efeitos de difusão de massa (HU et al., 2007).

González et al. (2003) estudaram a decomposição de caroços de cereja e também empregaram um modelo com três reações (celulose, hemicelulose e lignina) paralelas e independentes. Vamvuka et al. (2003) apresentaram cinco diferentes reações para representar a degradação pirolítica de lignite (um tipo de carvão). Gómez et al. (2005) simularam a pirólise da lignina contida na biomassa e encontraram ordem de reação 3,0. Várhegyi et al. (2009) utilizaram um modelo com quatro pseudo-componentes (pectina e voláteis a baixas temperaturas; hemicelulose; celulose; componentes com degradação em uma faixa ampla de temperatura, incluindo a lignina) para descrever a pirólise de resíduo de tabaco.

A pirólise de materiais como a biomassa é complexa devido à sua característica multicomponente e às distintas reatividades de seus constituintes. Diferentes reações resultantes da decomposição térmica de cada constituinte geralmente ocorrem e causam alterações nas propriedades do material. Além disso, as interações entre os componentes e traços de matéria mineral, presentes nos resíduos de biomassa e que catalisam várias reações pirolíticas, aumentam a complexidade da decomposição, dificultando a compreensão geral sobre a pirólise de biomassa (HU et al., 2007; DEMIRBAS, 2000). Nassar (1998) relatou que a presença de sais alcalinos na biomassa atua para diminuir a energia de ativação aparente das reações térmicas e catalisar a formação de *char*.

## 2.5 Pirólise analítica

A pirólise analítica permite a identificação dos compostos gerados na reação pirolítica e o estudo da influência de variáveis como temperatura, taxa de aquecimento e uso de aditivos nos produtos gerados. Essa técnica pode ser realizada através da micro pirólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massas. A micro pirólise utiliza pequenas quantidades de material e permite o aquecimento da amostra a taxas elevadas. A cromatografia gasosa/espectrometria de massas separa os produtos gerados e os identifica.

### 2.5.1 Cromatografia gasosa

Gases e substâncias volatilizáveis podem ser separadas pela técnica de cromatografia gasosa. Segundo Collins et al. (2007), Skoog et al. (2005), a separação se deve à diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa). O uso de temperaturas adequadas na injeção permite a vaporização das substâncias, que entram em uma coluna de separação (fase estacionária); de acordo com as propriedades da amostra e da fase estacionária, as substâncias injetadas são retidas por tempos determinados e saem da coluna em diferentes momentos. O uso de um detector na saída da coluna permite a identificação e a quantificação dessas substâncias.

A cromatografia gasosa acoplada a um detector permite a identificação de vários compostos em uma mesma amostra e identifica concentrações em níveis de ppm e ppb. Porém, as substâncias analisadas devem ser voláteis e estáveis termicamente, já que com o aumento da temperatura da coluna pode haver a degradação de compostos (COLLINS et al., 2007).

A eluição é a técnica empregada na cromatografia gasosa, um fluxo gasoso contínuo passa pela coluna e quando a amostra vaporizada é introduzida rapidamente nessa corrente gasosa é arrastada. Os componentes da amostra são separados e passam por um detector, que gera um sinal para um sistema de registro e tratamento de dados, os resultados são mostrados em um cromatograma. O cromatograma ideal apresenta picos simétricos e separados, mas na prática podem haver sobreposição parcial e assimetria (COLLINS et al., 2007). Um cromatograma típico é apresentado na Figura 2.12.

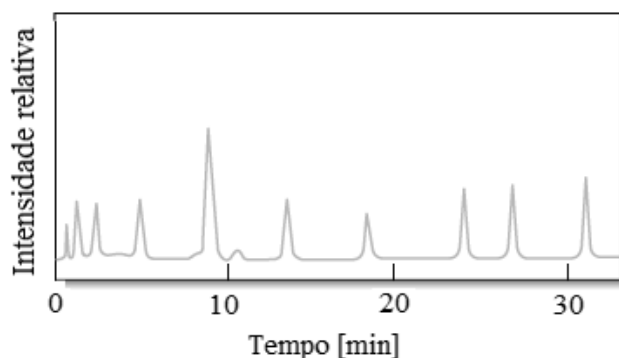


Figura 2.12: Esquemas de um cromatograma típico, adaptado de Skoog et al. (2005).

O programa de temperatura da coluna é um parâmetro importante para a cromatografia gasosa, já que pode melhorar a separação e diminuir o tempo de análise. O programa consiste em começar a análise em temperaturas menores para que substâncias com baixos pontos de ebulição possam eluir gerando picos separados, no decorrer da análise a temperatura é incrementada visando diminuir a retenção de compostos com altos pontos de volatilização. Portanto, a programação é importante para amostras heterogêneas

(SKOOG et al., 2005).

Pode-se empregar colunas recheadas ou capilares. As recheadas são constituídas por vidro, aço inox ou cobre, com diâmetros internos de 1 a 4mm, são recheadas com uma fase estacionária sólida ou líquida (dispersa em um suporte sólido). As colunas capilares são compostas de sílica fundida e possuem diâmetros entre 0,1 e 0,75mm; apresentam fase estacionária espalhada ou imobilizada na parede interna do capilar. Segundo a fase estacionária, a cromatografia pode ser classificada como gás-líquido ou gás-sólido; na cromatografia gás-sólido a fase estacionária é um sólido de grande área superficial e a separação é baseada em mecanismos de adsorção das substâncias nesse sólido; na cromatografia gás-líquido a fase estacionária é um líquido pouco volátil, espalhado ou imobilizado a um suporte sólido ou às paredes das colunas capilares, a separação ocorre por mecanismos de partição das substâncias entre a fase líquida e a fase gasosa (COLLINS et al., 2007).

Colunas capilares devem ser estáveis química e fisicamente, a estabilidade química se refere à decomposição das fases devido a altas temperaturas ou ao contato com a superfície ativa dos capilares; os produtos resultantes dessa decomposição são arrastados para o exterior da coluna, prejudicando sua estrutura inicial. O gás de arraste pode conter impurezas que causam a degradação química da fase estacionária; praticamente todas as fases estacionárias são afetadas pela ação do oxigênio; as fases imobilizadas são afetadas pela água presente no gás ou na amostra injetada, causando hidrólise ou a quebra de ligações entre a fase estacionária e a superfície do capilar (COLLINS et al., 2007).

### 2.5.2 Sistemas de detecção para cromatografia gasosa

Na cromatografia gasosa as substâncias presentes na amostra analisada são separadas na coluna e chegam ao sistema de detecção. Algumas características importantes para o sistema de detecção são apresentadas a seguir:

- A. seletividade: alguns detectores respondem a todas as classes de substâncias e são chamados universais, outros são seletivos a uma determinada classe e possuem maior detectibilidade. Existem também os detectores específicos que respondem apenas a um ou a poucos compostos (COLLINS et al., 2007).
- B. sensibilidade: a sensibilidade está relacionada à mudança de resposta em função da quantidade detectada. Alguns detectores apresentam resposta independente da vazão da fase móvel, já outros são sensíveis à concentração e a resposta varia em função da vazão da fase móvel (COLLINS et al., 2007). Em geral, as sensibilidades dos

detectores atuais estão na faixa de  $10^{-8}$  a  $10^{-15}$ g do soluto a cada segundo (SKOOG et al., 2005).

- C. baixos índices de ruído: ruídos são deflexões da linha de base do cromatograma. Podem ser estáticos, quando representam a instabilidade do detector isolado e/ou dinâmicos, observados em condições normais de operação (COLLINS et al., 2007).
- D. ampla faixa linear de resposta: em uma análise quantitativa o detector deve responder de maneira linear a uma faixa ampla de concentração de substâncias presentes na amostra (COLLINS et al., 2007; SKOOG et al., 2005).
- E. outras características desejáveis são: estabilidade e reprodutibilidade; operação em faixa de temperatura desde a ambiente até ao menos 400°C; alta confiabilidade e facilidade de uso; tolerância a ação de operadores inexperientes; similaridade de resposta a todos os solutos ou, alternativamente, uma resposta previsível e seletiva a uma ou mais classes de solutos; além disso é ideal que o detector não destrua a amostra (SKOOG et al., 2005).

Segundo Skoog et al. (2005), os detectores mais usados para cromatografia gasosa são os detectores por condutividade térmica, por ionização em chama, por captura de elétrons e o espectrômetro de massas. As diferenças de aplicabilidade dos detectores para cromatografia gasosa são apresentadas no Quadro 2.1. Algumas características dos detectores mais utilizados são apresentadas a seguir:

Quadro 2.1: Detectores para cromatografia gasosa (SKOOG et al., 2005).

Tipo	Amostras a que são aplicáveis
Ionização em chama	Hidrocarbonetos
Condutividade térmica	Detector universal
Captura de elétrons	Compostos halogenados
Espectrômetro de massas	Ajustável a qualquer espécie
Termiônico	Compostos de nitrogênio e fósforo
Condutividade eletrolítica	Compostos com halogênios enxofre ou nitrogênio
Fotoionização	Compostos ionizáveis pela radiação UV
Infravermelho com transformada de Fourier	Compostos orgânicos

### Detector por ionização em chama

O detector por ionização em chama apresenta altos níveis de detectibilidade e resposta quase universal, apesar de responder a propriedades do soluto; é sensível ao fluxo de massa

(COLLINS et al., 2007). O gás de arraste chega ao detector e uma chama (proveniente da combustão de ar e hidrogênio, presente no detector) é gerada e ioniza algumas das moléculas presentes no gás de arraste (impurezas, produto de sangria e septo), produzindo íons e gerando a linha de base. Quando as moléculas provenientes da amostra chegam ao detector e são aquecidas pela chama também ocorre a formação de íons que são coletados por um eletrodo, a corrente gerada é convertida em voltagem, amplificada e registrada (COLLINS et al., 2007; SKOOG et al., 2005).

A resposta desse detector é satisfatória para uma ampla gama de compostos e é pouco sensível à água. O gás de arraste deve ser o hidrogênio (COLLINS et al., 2007). O detector por ionização exibe uma sensibilidade alta ( $10^{-13}$ g/s), larga faixa linear de resposta ( $10^7$ ) e ruído baixo. Geralmente é robusto e não apresenta grandes dificuldades para uso. Uma desvantagem do detector por ionização em chama é a destruição da amostra durante a etapa de combustão (SKOOG et al., 2005). A Figura 2.13 mostra um esquema de um detector por ionização em chama.

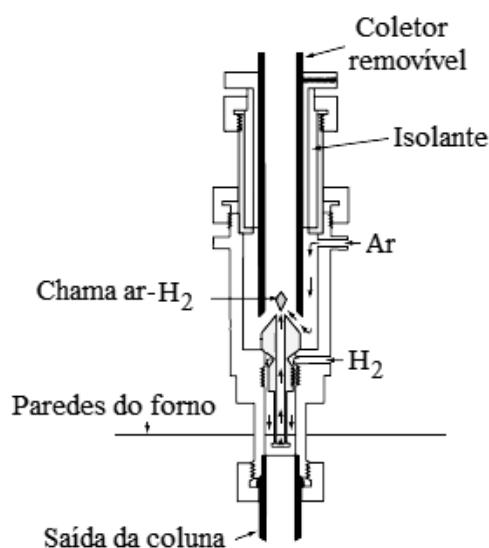


Figura 2.13: Esquema de detector por ionização em chama, adaptado de Skoog et al. (2005).

### Detector por condutividade térmica

Os detectores por condutividade térmica são detectores de resposta universal, sensíveis à concentração. O princípio de funcionamento desse detector considera que um corpo quente perde calor a uma velocidade influenciada pela composição dos gases que o circundam, assim, estima-se a composição do gás pela velocidade de perda de calor (COLLINS et al., 2007). O corpo quente é um conjunto de filamentos de metal (platina, ouro ou tungstênio) dentro de um bloco metálico, a linha de gases é projetada de forma que somente o gás de

arraste passe por uma das celas, contendo os filamentos, enquanto o efluente da coluna passa por outra cela (COLLINS et al., 2007; SKOOG et al., 2005). Os filamentos aquecidos são ligados e perdem calor de forma constante quando somente o gás de arraste passa pelas duas celas, quando moléculas da amostra saem da coluna junto com o gás de arraste a velocidade da perda de calor na cela que passa o efluente da coluna é menor e gera um sinal.

O gás de arraste para este detector deve apresentar alta condutividade térmica (massa molar baixa), hélio e hidrogênio são os mais indicados; é adequado para análise de moléculas de alto peso molecular, que diminuem a condutividade térmica do gás (COLLINS et al., 2007). As vantagens do detector por condutividade térmica são a simplicidade; a ampla faixa dinâmica linear; a resposta abrangente a espécies orgânicas e inorgânicas e a característica não-destrutiva, que permite que a amostra seja coletada após a detecção. A principal limitação é a sensibilidade relativamente baixa (SKOOG et al., 2005). A Figura 2.14 apresenta um esquema de um detector por condutividade térmica.

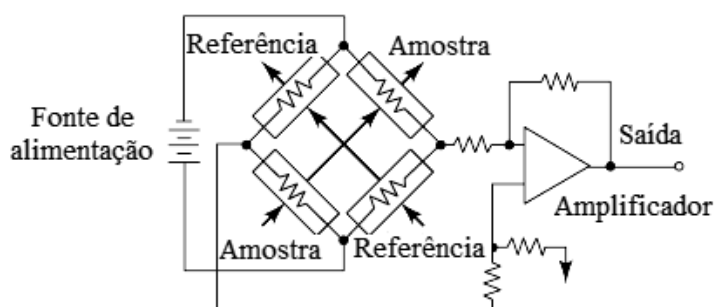


Figura 2.14: Esquema de detector por condutividade térmica (SKOOG et al., 2005).

### Detector por captura de elétrons

Detectores por captura de elétrons são seletivos, próprios para compostos orgânicos halogenados (COLLINS et al., 2007; SKOOG et al., 2005), aldeídos conjugados, nitrilas, nitratos e organometálicos, e são praticamente insensíveis a hidrocarbonetos, álcoois e cetonas (COLLINS et al., 2007).

O gás de arraste (nitrogênio) passa pelo detector e é ionizado por partículas beta emitidas por uma fonte de  $^{63}\text{Ni}$ , produzindo elétrons, que se multiplicam dentro do detector (COLLINS et al., 2007). Na ausência de espécies orgânicas, produz-se uma corrente constante entre um par de eletrodos, em decorrência desse processo de ionização; na presença de moléculas orgânicas a corrente decresce significativamente, já que neste caso existem grupos funcionais eletronegativos que tendem a capturar elétrons (SKOOG et al., 2005). Os elétrons gerados são coletados por um ânodo, gerando uma corrente, que é am-

plificada por um eletrômetro, originando a linha de base. Moléculas passantes na coluna, capazes de capturar elétrons, diminuem essa corrente, o que leva a geração de um sinal proporcional à concentração (COLLINS et al., 2007).

Os detectores por captura de elétrons são consideravelmente sensíveis e apresentam a vantagem de não causar alterações significativas na amostra (SKOOG et al., 2005). Porém, os detectores com fonte de  $^{63}\text{Ni}$  apresentam linearidade reduzida, além disso, traços de oxigênio e água afetam a resposta e linearidade do sistema (COLLINS et al., 2007). A Figura 2.15 apresenta um esquema de um detector por captura de elétrons.

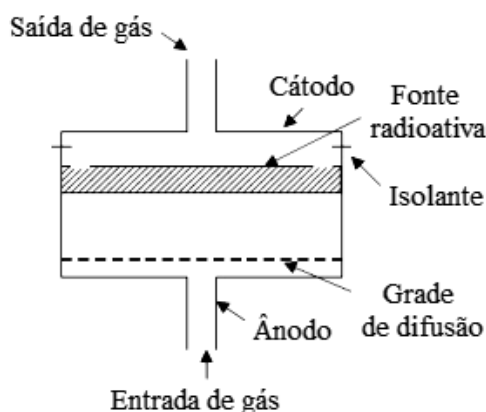


Figura 2.15: Esquema de detector por captura de elétrons, adaptado de Cólón e Baird (2004).

## Espectrômetro de massas

Os métodos espectroscópicos são empregados em análises qualitativas e quantitativas. Esses métodos podem detectar quantidades de partes por milhão a partes por bilhão. Além da alta detectibilidade os métodos espectroscópicos são rápidos e geralmente apresentam alta seletividade (SKOOG et al., 2005).

A determinação de espécies atômicas é realizada em meio gasoso para que os átomos individuais ou íons elementares estejam bem separados uns dos outros. Assim, primeiramente a amostra deve ser atomizada, ou seja, volatilizada e decomposta para a produção de uma fase gasosa de átomos e íons. A etapa de atomização pode influenciar a sensibilidade, a precisão e a exatidão do método (SKOOG et al., 2005).

A separação dos íons, com massas atômicas diferentes, é realizada por um dispositivo chamado analisador de massas e o resultado é um espectro de massas. A separação dos íons se dá com base na razão massa-carga das espécies. Os íons produzidos em espectrometria de massas são geralmente monocarregados, assim a razão massa-carga pode ser tratada somente pelo termo massa. Já outras fontes de ionização, como as empregadas em



espectrometria de massas moleculares, produzem espécies mais carregadas e nesse caso é incorreto referir-se à separação como baseada em massa.

O espectro de massas é um gráfico do número de íons produzidos versus a razão massa-carga ou, para os íons monocarregados, versus a massa. Observa-se no espectro de massas do  $\text{CO}_2$  (Figura 2.16) a presença do íon molecular  $\text{CO}_2^+$  ( $m/z=44$ ) e de alguns íons de fragmentos. Quebrando-se uma ligação C-O no íon molecular, há a formação de  $\text{CO}^+$  ( $m/z=28$ ) e  $\text{O}^+$  ( $m/z=16$ ), já com a perda de dois átomos de oxigênio forma-se  $\text{C}^+$  ( $m/z=12$ ). Os íons negativos também podem ser produzidos e detectados (SKOOG et al., 2005).

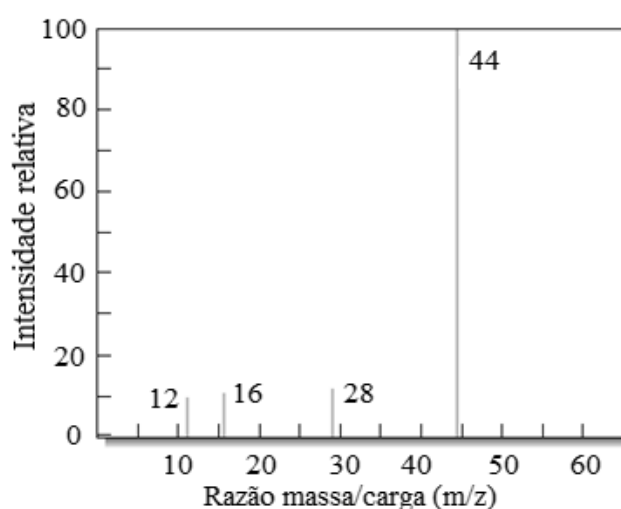


Figura 2.16: Espectro de massas para o gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), adaptado de Skoog et al. (2005).

Segundo Skoog et al. (2005), o espectrômetro de massas é um dos detectores mais eficientes para a cromatografia gasosa e é ajustável a qualquer espécie. A combinação da cromatografia a gás e a espectrometria de massas é conhecida como CG-MS.

No caso de um CG, a amostra está na forma de vapor e a entrada no espectrômetro deve ser precedida por uma interface entre a pressão atmosférica do sistema de CG e a baixa pressão ( $10^{-5}$ - $10^{-8}$ ) do espectrômetro de massas. No espectrômetro o vácuo é necessário para manter a pressão baixa.

As fontes de ionização para a espectrometria de massas moleculares são suficientemente energéticas para promover a quebra das ligações químicas das moléculas, mas não são suficientes para decompor as moléculas da amostra em seus átomos constituintes. As fontes de ionização em CG/MS produzem fragmentos que também podem ser ionizados. Assim, a corrente que deixa a fonte de íons é composta pelos íons das moléculas da amostra, denominados íons moleculares; pelos íons de fragmentos e pelas moléculas não-ionizadas. Moléculas não-carregadas e fragmentos são normalmente extraídos da fonte de

íons pelo sistema de vácuo que gera baixa pressão (SKOOG et al., 2005).

Após a eliminação de moléculas não-carregadas e fragmentos, a amostra segue para o analisador. A função do analisador é selecionar os íons de acordo com seus valores  $m/z$ . Em seguida, os íons separados são detectados e o espectro de massas é gerado. A Figura 2.17 mostra o diagrama de blocos para o espectrômetro de massas (SKOOG et al., 2005).

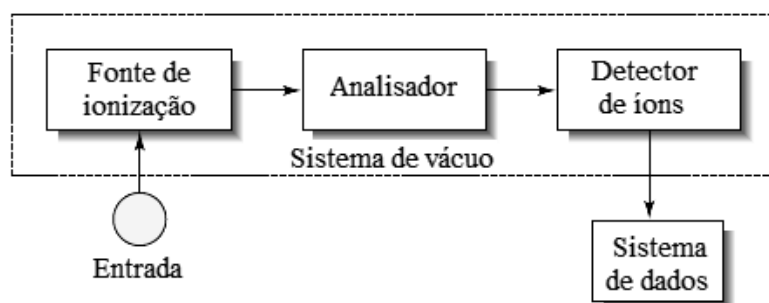


Figura 2.17: Diagrama de blocos para o espectrômetro de massas (SKOOG et al., 2005).

Para a espectrometria de massas moleculares em fase gasosa, as fontes de ionização mais empregadas são: impacto de elétrons (IE), que utiliza elétrons energéticos como método de ionização e gera um espectro de íons gerados a partir da fragmentação das moléculas; e ionização química (IQ), que utiliza íons reagentes gasosos para ionização e gera espectros de íons moleculares protonados, pouco fragmentados (SILVERSTEIN et al., 2005; SKOOG et al., 2005).

A fonte de ionização mais utilizada é a IE, nessa fonte as moléculas são bombardeadas com um feixe de elétrons de alta energia, gerando íons positivos, negativos e espécies neutras. Os íons positivos sofrem repulsão eletrostática e são dirigidos para o analisador. Na ionização por impacto de elétrons, o feixe de elétrons é consideravelmente energético e muitos fragmentos são produzidos. Esses fragmentos gerados auxiliam na identificação das espécies moleculares que entram no espectrômetro de massas (SKOOG et al., 2005). A quebra da molécula em íons através do impacto de elétrons é altamente reprodutível e é característica de cada molécula. Mas caso a energia empregada para gerar os íons seja excessiva pode ser originado um espectro sem íons identificados, assim, uma redução da energia de ionização é necessária. O valor mais comum para a energia de ionização por impacto de elétrons é de 70eV (SILVERSTEIN et al., 2005).

Os analisadores de massas mais comuns são listados no Quadro 2.2. Os analisadores mais utilizados em cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas são os filtros de massa tipo quadrupólo e os de armadilha de íons (*ion trap*). Os espectrômetros de massas de alta resolução utilizam o analisador de duplo foco, o analisador de ressonância ciclônica ou o analisador de tempo de voo (SKOOG et al., 2005).

O espectrômetro de massas apresenta alta aplicabilidade para compostos conhe-

cidos e também para compostos desconhecidos. Caso sejam conhecidos, os compostos são comparados com uma biblioteca de espectros de massas e identificados. No caso de compostos ainda desconhecidos, um estudo mais aprofundado utilizando outras formas de espectrometria pode levar a identificação de uma nova substância (SILVERSTEIN et al., 2005).

Quadro 2.2: Analisadores de massa para espectrometria de massas (SKOOG et al., 2005).

Tipo	Princípio de análise
Setor magnético	Deflexão dos íons em um campo magnético, as trajetórias dos íons dependem do valor de $m/z$ .
Dupla focalização	Focalização eletrostática seguida de deflexão por campo magnético, as trajetórias dependem do valor de $m/z$ .
Quadrupolo	Movimentação do íon em campos magnéticos e de radiofrequência, para valores de $m/z$ específicos.
Armadilha de íons	Retenção de íons no espaço definido por eletrodos anulares, o campo elétrico ejeta os íons de valores crescentes de $m/z$ .
Ressonância ciclônica	Retenção de íons em uma cela cúbica sob influência da voltagem e de íons do campo magnético, a frequência orbital está relacionada ao inverso de $m/z$ .
Tempo de voo	Íons com energia cinética iguais entram em um tubo onde se movem livremente, a velocidade e assim o tempo de chegada ao detector dependem da massa.

O analisador quadrupólo consiste de quatro hastes cilíndricas ou hiperbólicas em paralelo, no formato de um quadrado, como mostra a Figura 2.18. Em seu funcionamento uma voltagem de corrente direta, constante e modificada por uma voltagem de frequência de rádio é aplicada às hastes. Os íons são introduzidos no centro do túnel formado pelas quatro hastes, e percorrem o eixo. Para uma certa combinação de voltagem de corrente direta e voltagem modificada, de frequência apropriada, apenas íons com determinado valor de  $m/z$  apresentam trajetória estável e são capazes de percorrer o trajeto até o detector. Todos os íons com valores de  $m/z$  diferentes percorrem outro caminho, o que os levam a colidir com uma das hastes ou seguir para a parte exterior ao quadrupólo. Assim, o quadrupólo funciona como um filtro em forma de túnel. Na prática, esse filtro opera com taxas rápidas e assim determinada faixa de massa pode ser escaneada em menos de 1s. A vantagem do quadrupólo é a alta sensibilidade e a desvantagem a resolução inferior comparado a outros analisadores (SILVERSTEIN et al., 2005).

Na espectrometria de massas moleculares, comumente os íons são identificados após colidirem com a superfície de um detector. As colisões causam a emissão de elétrons, fótons ou outros íons que podem ser medidos por detectores de carga ou radiação. O detector mais empregado é o multiplicador de elétrons. O multiplicador de elétrons pode

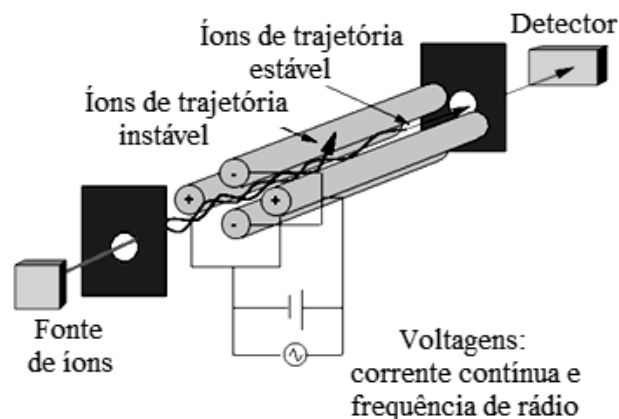


Figura 2.18: Representação esquemática do analisador quadrupolo ou filtro de massas, adaptado de Silverstein et al. (2005).

ser dinodo discreto ou dinodo contínuo.

No multiplicador de elétrons de dinodo discreto os elétrons atingem um cátodo, no qual elétrons secundários são emitidos; em seguida os elétrons são atraídos para os dinodos que são mantidos a potenciais positivos sucessivamente maiores. Multiplicadores de elétrons com até 20 dinodos estão disponíveis. Esses dispositivos podem multiplicar a intensidade do sinal por um fator de até  $10^7$ .

Os multiplicadores de elétrons de dinodo contínuo possuem a forma de trompas e são construídos de vidro altamente dopado com chumbo. Um potencial de 1,8 a 2kV é estabelecido entre as extremidades do dispositivo e os íons que atingem sua superfície ejetam elétrons que se movem ao longo da superfície interna, ejetando mais elétrons a cada impacto, e assim a intensidade do sinal é amplificada (SKOOG et al., 2005).

### 2.5.3 O sistema CG-MS

A cromatografia gasosa apresenta como resultado o tempo de retenção (índice de retenção) de uma substância, mas essa resposta não é suficiente para a identificação do composto (GROB; BARRY, 2004). O CG é usualmente empregado para separar o analito e a identificação específica é obtida através da espectrometria de massas, que também pode fornecer informações quantitativas sobre os compostos identificados. Para que haja a quantificação é necessária a calibração para cada composto de interesse (concentração *versus* área de pico correspondente). Uma curva de calibração é gerada analisando-se soluções padrão contendo quantidades variáveis de um determinado composto de interesse e uma quantidade fixa de padrão interno. As curvas de calibração são geralmente lineares com um coeficiente de correlação  $> 0,99$  (GROB; BARRY, 2004), no entanto, a calibração é uma técnica onerosa devido aos custos dos padrões. Em análises qualitativas

a área do pico cromatográfico de um composto é considerada linear com a sua quantidade, e a porcentagem da área do pico, linear com o seu conteúdo (LU et al., 2011a).

Em um sistema em que o cromatógrafo a gás é acoplado ao espectrômetro de massas, a espectrometria analisa as massas repetidamente durante a cromatografia. Assim, se a análise cromatográfica possui tempo de duração de dez minutos e uma varredura é feita a cada segundo, 600 espectros de massas serão registrados (SKOOG et al., 2005).

De forma compacta, no sistema CG-MS os compostos entram separadamente (pela ação do CG) no espectrômetro de massas. Os compostos são ionizados, os íons são separados pela razão massa/carga; o sinal gerado é amplificado; o espectro de massas para cada composto é registrado e o resultado é o cromatograma e os compostos identificados (SILVERSTEIN et al., 2005).

Os resultados podem ser analisados pelo sistema de dados de diversas formas: a) a abundância dos íons em cada espectro pode ser somada e colocada em um gráfico em função do tempo, fornecendo um cromatograma do total de íons, o gráfico resultante é um cromatograma convencional; b) o espectro de massas em um determinado tempo também pode ser analisado para identificar as espécies que estão eluindo no determinado momento; c) um único valor de  $m/z$  pode ser selecionado e monitorado durante a cromatografia, em uma técnica denominada monitoramento de íon selecionado (SKOOG et al., 2005).

A Figura 2.19 mostra o esquema do CG-MS. O efluente do CG entra no espectrômetro de massas e as moléculas de gás são fragmentadas, ionizadas, analisadas e detectadas (SKOOG et al., 2005).

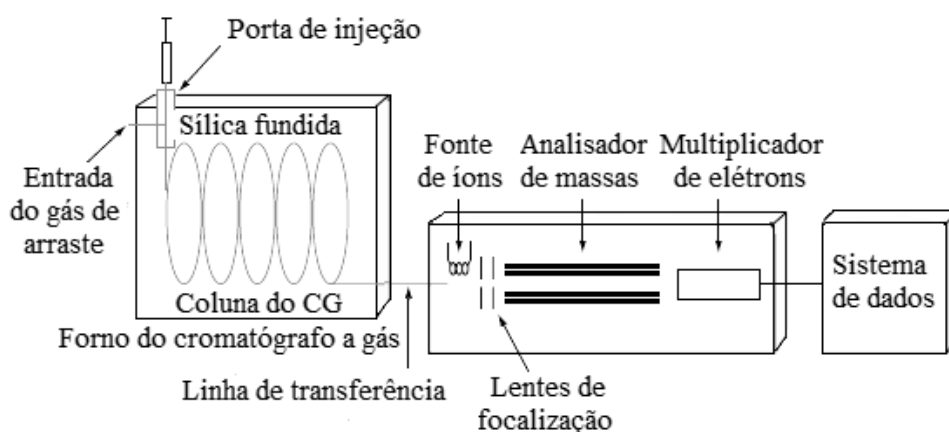


Figura 2.19: Esquema de um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas, adaptado de Skoog et al. (2005).

A cromatografia gasosa é uma técnica eficiente para a separação de misturas complexas e a resolução pode ser melhorada quando a espectrometria de massas é acoplada ao CG, devido à eficiência desse detector (SNEDDON et al., 2007). No entanto, pode haver

algumas dificuldades para o tratamento de dados do CG/MS, principalmente em relação à separação cromatográfica e às medições da espectrometria (AMIGO et al., 2008). Em alguns casos, pode ser impossível uma separação perfeita, devido à complexidade da amostra. Problemas com desvio de linha de base, alterações nas formas dos picos e mudanças nos tempos de eluição podem diminuir a qualidade do resultado final da análise (GARCÍA et al., 2004). A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, apresenta limitações para análise de compostos termicamente degradáveis e moléculas longas de baixa volatilidade. O modo de ionização mais comum para CG/MS, a ionização de elétrons, permite a identificação de compostos através do emprego de bibliotecas estabelecidas e extensas, mas o espectro de massas gerado pela ionização de elétrons, geralmente não apresenta o íon molecular, o que pode reduzir o nível de confiança para a identificação da amostra. No entanto, devido à alta sensibilidade e capacidade de detecção, e à possibilidade de identificação de um grande número de compostos (AMIGO et al., 2008), a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas é uma técnica analítica utilizada para várias aplicações (FIALKOV et al., 2006) e é considerada uma poderosa técnica analítica (AMIGO et al., 2008).

#### 2.5.4 Pirólise analítica para biomassa

A biomassa é uma mistura heterogênea de três componentes principais: celulose, hemicelulose e lignina. Segundo Raveendran et al. (1996), o processo de pirólise de biomassa depende do conteúdo de seus componentes, devido às diferentes faixas térmicas de decomposição que apresentam. Assim, a direção do processo de pirólise, a quantidade e a qualidade dos produtos gerados dependem da estrutura da matéria-prima e das condições do processo (FISHER et al., 2002).

A compreensão a respeito do comportamento dos materiais lignocelulósicos sob várias condições operacionais de pirólise é fundamental para se analisar a viabilidade do uso de combustíveis orgânicos gerados a partir de biomassa. Condições operacionais como temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência, e também contribuições dos íons metálicos para a produção de determinadas espécies químicas são determinantes na termoconversão. Esse estudo pode fornecer perspectivas sobre o bom funcionamento e a otimização do processo de pirólise. O rendimento ótimo dos produtos condensáveis tem sido encontrado entre 450 e 550°C (AZEED et al., 2011).

Os principais componentes de biomassa apresentam diferentes comportamentos térmicos como apresentado na *seção 2.1.2*. A menor estabilidade térmica da hemicelulose pode ser atribuída a xilose e conteúdos de arabinose, que são compostos propensos à hidrólise e reação de desidratação. A decomposição de holocelulose começa com a desi-

dratação e reações de condensação, levando à formação de água, CO, ácidos fracos, CO<sub>2</sub> e numerosos produtos orgânicos a baixas temperaturas (AZEER et al., 2011). A decomposição da lignina gera fenóis, via clivagem de éteres e de ligações carbono-carbono (MOHAN et al., 2006). Fragmentações e reações de rearranjo predominam em temperaturas elevadas (AZEER et al., 2011).

No entanto, o comportamento térmico da biomassa durante a pirólise não pode ser completamente atribuído às decomposições individuais de seus principais componentes, já que existe um efeito sinérgico entre os mesmos (AZEER et al., 2011).

Íons metálicos desempenham papéis importantes na formação de compostos voláteis durante a pirólise de biomassa, podem promover a formação de água, *char* e gases, reduzindo a formação de produtos condensáveis (AZEER et al., 2011). Rendimentos elevados de açúcares anidros foram encontrados após a remoção de íons metálicos da biomassa (KELLY et al., 1995). No entanto, vários autores relataram que a natureza do íon metálico desempenha um papel importante na catálise da reação pirolítica (KLEEN; GELLERSTEDT, 1995; LU et al., 2011a; EOM et al., 2012).

O bio-óleo é um combustível altamente oxigenado, ácido e corrosivo para os metais comuns, além de ser química e termicamente instável, bem como não-miscível com combustíveis de petróleo. Algumas técnicas para promover o melhoramento do bio-óleo são a adição de sais inorgânicos para favorecer a formação de compostos específicos ou menos oxigenados, craqueamento catalítico e hidrotratamentos visando obter compostos de peso molecular mais baixo e menos oxigenados (LU et al., 2011b).

Kleen e Gellerstedt (1995) empregaram a pirólise analítica para avaliar a influência de espécies inorgânicas nos produtos pirolíticos de polpas de polissacarídeos e lignina. As polpas foram tratadas para que possuíssem apenas o íon de interesse e assim sua ação fosse investigada. Concluíram que para polpas de polissacarídeos, os rendimentos de açúcares anidros nos vapores foi reduzido pela presença de sódio e atingiram seus valores máximos na presença de cálcio. Ânions como sulfato e bicarbonato também foram investigados. O sulfato favoreceu a formação de açúcares anidros provenientes de polissacarídeos e o bicarbonato favoreceu a formação de carbonilas alifáticas de baixos pesos moleculares. Para polpas de lignina a presença de sódio pareceu facilitar a desmetoxilação, a desmetilação e a desidratação.

Nokkosmaki et al. (1998) avaliaram o craqueamento catalítico dos vapores pirolíticos gerados via micro pirólise de serragem. Os catalisadores usados foram um tipo de FCC (*fluid catalytic cracking*) utilizado no craqueamento catalítico do petróleo e duas zeólitas: H-ZSM-5 e H-mordenite. O catalisador foi posicionado dentro do injetor do CG, funcionando como um leito fixo. As zeólitas foram eficazes no remoção de oxigênio e a

eficiência de desoxigenação dos catalisadores foi H-mordenite > FCC > H-ZSM-5.

Qiang et al. (2009) estudaram a pirólise analítica da serragem sob a influência de alguns catalisadores mesoporosos: SBA-15 e quatro tipos de Al/SBA-15 com diferentes razões Si/Al. Perceberam que a utilização dos catalisadores pode alterar a distribuição dos vapores de pirólise. Os rendimentos de fenóis e furanos de altos pesos moleculares e algumas carbonilas de baixos pesos moleculares foram reduzidos, enquanto os rendimentos de fenóis e furanos de baixos pesos moleculares, ácido acético e hidrocarbonetos aumentaram. Os catalisadores do tipo Al/SBA-15 apresentaram efeito catalítico mais efetivo que o SBA-15, e a ação do catalisador Al/SBA-15 foi mais significativa com a diminuição da razão Si/Al.

A ação do cloreto de zinco ( $\text{ZnCl}_2$ ) na pirólise analítica de madeira de álamo, espiga de milho, celulose microcristalina, xilana (um tipo de hemicelulose) e levoglucosan para produção de furfural também foi estudada. Foram analisados os efeitos do  $\text{ZnCl}_2$  em diferentes concentrações mássicas. A presença de  $\text{ZnCl}_2$  alterou significativamente os produtos gerados na pirólise das biomassas, reduziu a temperatura de decomposição completa das biomassas, inibiu a volatilização de lignina, além de promover a depolimerização e a desidratação da holocelulose para formar furfural. A produção de furfural aumentou com o acréscimo das concentrações mássicas de  $\text{ZnCl}_2$ , tanto no rendimento quanto no conteúdo. Além disso, o ácido acético foi formado como subproduto importante (LU et al., 2011a).

Azeez et al. (2011) estudaram a influência da temperatura nos vapores gerados via pirólise analítica de alguns tipos de madeira (na forma natural e desmineralizada). A depolimerização da celulose ocorreu efetivamente entre 450 e 550°C, produzindo maior quantidade de levoglucosan e outras moléculas pequenas na pirólise de todas as amostras. A pirólise rápida de biomassa, a temperaturas acima de 600°C, favoreceu a formação de aldeídos e cetonas não-aromáticos de baixos pesos moleculares; favoreceu também a formação de produtos aromáticos provenientes da lignina. A remoção de inorgânicos das biomassas resultou em aumento na produção de açúcares anidros, furanos de alto peso molecular e piranos; além de redução na geração de compostos de baixo peso molecular originados da holocelulose.

Jungho et al. (2011) investigaram a influência do tamanho de poro de zeólitas e seletividade de forma sobre a conversão pirolítica da glicose em produtos aromáticos. As zeólitas empregadas foram as de poros pequenos: ZK-5, SAPO-34; as de poros médios: Ferrierite, ZSM-23, MCM-22, SSZ-20, ZSM-11, ZSM-5, IM-5 e NTU-9; e de poros grandes: SSZ-55, zeólita beta e zeólita Y. O rendimento aromático foi identificado como função do tamanho dos poros da zeólita. Alta produção de *char* e baixos rendimentos de aromáticos foram observados utilizando-se zeólitas de poros grandes, sugerindo que os poros maiores



facilitam a formação de *char*. Zeólitas de poros medianos (ZSM-5 e ZSM-11) apresentaram os rendimentos mais elevados de produtos aromáticos e mais reduzidos de *char*.

Mihalcik et al. (2011) também estudaram a ação de algumas zeólitas (H-mordenite, H-ZSM-5, HY, H-Beta e H-ferrierite) na pirólise analítica de algumas biomassas: carvalho, espiga de milho, palha de milho, grama, e também os principais componentes da biomassa: celulose, hemicelulose, e lignina. Todas as zeólitas diminuíram o conteúdo de oxigênio nos vapores pirolíticos, porém a H-ZSM-5 foi o catalisador mais eficaz na produção de hidrocarbonetos aromáticos a partir dos vapores ricos em oxigênio.

A pirólise analítica foi empregada para avaliar a influência dos íons potássio, magnésio e cálcio nos vapores gerados a partir do xilema (tecido das plantas vasculares por onde circula a água) da madeira de álamo. A biomassa foi primeiramente desmineralizada e sais dos respectivos íons foram adicionados individualmente em diferentes concentrações mássicas. O íon potássio apresentou efeito catalítico sobre a supressão da formação de levoglucosan, alterando os rendimentos de compostos de baixo peso molecular durante a pirólise da celulose. No entanto, a formação de levoglucosan aumentou na presença de magnésio. Ao contrário dos íons potássio e magnésio, o cálcio não causou alterações significativas na formação de compostos pirolíticos. Derivados da decomposição da lignina como fenol, guaiacol e siringol apresentaram acréscimo de produção gradual com o aumento do conteúdo mássico de potássio (EOM et al., 2012).



---

---

# CAPÍTULO 3

---

## Materiais e Métodos



este capítulo estão descritos os procedimentos metodológicos adotados para a realização da caracterização, das análises termogravimétricas e da pirólise analítica do resíduo de tabaco.

### 3.1 Materiais utilizados

A seguir são apresentados os materiais empregados no presente estudo.

#### 3.1.1 Resíduo de tabaco

A biomassa utilizada no trabalho foi o resíduo de tabaco, obtido junto à empresa Souza Cruz, em Uberlândia-MG. A Fig. 3.1 mostra o material.

A principal fonte de resíduo de tabaco é o processamento do talo da folha. O talo a ser processado pode estar de duas formas, talo pequeno e talo comprido. O talo maior, chamado comprido, é cortado em pedaços menores e mais finos; já o talo curto é desfibrado, e esse processo é o principal responsável pela geração de resíduo de tabaco (ALVARES, 2010).



Figura 3.1: Resíduo de tabaco utilizado no trabalho.

### 3.1.2 Aditivos inorgânicos

Segundo Bokelman e Ryan (1985), folhas e talos de tabaco são materiais ricos em cálcio (até 4% em massa nas cinzas) e em potássio (até 9% em massa nas cinzas). As quantidades de magnésio e de íons como sulfatos e cloretos são baixas comparadas a esses valores. O zinco não está presente nesses materiais lignocelulósicos. De acordo com Nowakowski e Jones (2008), metais naturalmente presentes em quantidades significativas na biomassa, podem não apresentar efeito catalítico expressivo na reação pirolítica, caso empregados como aditivos. Assim, os sais inorgânicos selecionados para o estudo da pirólise catalítica de resíduo de tabaco foram  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{MgCl}_2$ . As características dos materiais são apresentadas a seguir:

- A. cloreto de zinco ( $\text{ZnCl}_2$ ) anidro, fornecido pela empresa Sigma Aldrich e com pureza  $\geq 98,0\%$ .
- B. cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2$ ) hexahidratado, também fornecido pela empresa Sigma Aldrich e com pureza  $\geq 99,0\%$ .

## 3.2 Caracterização do resíduo de tabaco

Algumas análises físicas e químicas foram realizadas para a caracterização do resíduo de tabaco. As análises efetuadas estão descritas a seguir:

- A. análises físicas: distribuição granulométrica; análise de imagem para identificação de tamanho e forma; densidades *bulk*, aparente e real.
- B. análises químicas: estimativa do poder calorífico superior; análise elementar; teores de umidade, extratíveis, voláteis e cinzas; teores de celulose, hemicelulose e lignina.

### 3.2.1 Distribuição granulométrica

Para se determinar a distribuição granulométrica do material estudado foram realizados peneiramentos e também análise de difração de raio *laser*.

Foram realizados 9 peneiramentos, com duração de 15min cada. A intensidade de vibração das peneiras e a massa de material foram variadas. As intensidades de vibração empregadas foram: 0,2; 1,0 e 1,8mm; as massas de material utilizadas foram 100, 150 e 200g.

Cada peneiramento para o resíduo de tabaco utilizou 10 peneiras com aberturas variando de 24 a 115 *mesh*, mais um prato de fundo, em um peneirador (AS 300, Retsch). Para o tratamento de dados das análises granulométricas, o material retido em cada peneira e no prato de fundo foi pesado. As análises de peneiramento foram realizadas na Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química.

O Mastersizer 2000 foi o equipamento utilizado para avaliar a distribuição granulométrica por difração de raio *laser*. A análise foi realizada a seco, a dispersão do material foi feita com jato de ar de pressão 1,4atm.

Os resultados de peneiramento e de difração de raio *laser* foram analisados segundo três modelos de granulometria, mostrados no Quadro 3.1:

Quadro 3.1: Modelos de distribuição granulométrica utilizados.

Modelos	RRB (Rosin Rammler and Bennet)	GGs (Gates-Gaudin- Shaumman)	Sigmoidal
Equações	$X = 1 - \exp - \left(\frac{D}{D'}\right)^w$	$X = \left(\frac{D}{D'}\right)^w$	$X = \frac{1}{1 + \left(\frac{D'}{D}\right)^w}$

Nessas equações  $X$  é a fração acumulativa,  $D$  o diâmetro da partícula,  $D'$  e  $w$  parâmetros a serem estimados. No caso do modelo RRB 63,2% das partículas são menores que  $D'$ , para o modelo GGS 100% das partículas são menores que  $D'$  e para o modelo Sigmoidal 50% das partículas são menores que  $D'$ .

O diâmetro médio de Sauter foi calculado através da Eq. 3.1:

$$\bar{D} = \frac{1}{\sum_i \frac{\Delta s_i}{D_i}} \quad (3.1)$$

sendo  $s_i$  a fração mássica de partículas com diâmetro  $D_i$ .

### 3.2.2 Análise de imagem

Para a realização das análises de imagem, o resíduo de tabaco foi classificado em três faixas de tamanho, utilizando peneiramento. As amostras analisadas foram a amostra 1: -20 +45 *mesh*, amostra 2: -60+80 *mesh* e amostra 3: -100 *mesh*.

Imagens dinâmicas digitais foram empregadas para medir o tamanho e a forma das partículas de resíduo de tabaco. O equipamento empregado foi o Camsizer® XT e as análises foram realizadas pela Retsch Technology, Alemanha. O software do Camsizer determina as superfícies de projeção das partículas dentro das imagens digitais e fornece medições mais precisas que as análises de peneiramento ou de difração de raio *laser*. A capacidade de medida do equipamento é de 30 $\mu$ m a 30mm. Medidas de comprimento, diâmetro, fator de forma, simetria, esfericidade e convexidade foram realizadas em réplicas. A sensibilidade de medida do equipamento é de 0,1 $\mu$ m.

O diâmetro da partícula foi calculado de acordo com o diâmetro mínimo de Martin ( $DMa_{min}$ ). Para se obter a estimativa do diâmetro Martin ( $DMa$ ), a partícula é dividida em duas áreas projetadas iguais e o comprimento da corda dividindo as áreas é o  $DMa$ , enquanto a menor medida de comprimento é o  $DMa_{min}$ , como é mostrado na Figura 3.2(a) (ALLEN, 1997).

Os comprimentos das partículas foram medidos pelo diâmetro máximo de Feret ( $DFe_{max}$ ). O diâmetro de Feret ( $DFe$ ) é a distância entre duas tangentes colocadas perpendicularmente à direção de medição. O diâmetro médio de Feret para uma partícula convexa é o diâmetro do círculo com a mesma circunferência, que é representado na Figura 3.2(b) (ALLEN, 1997).

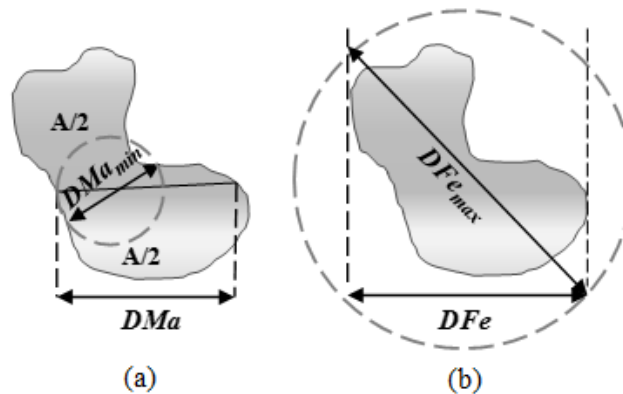


Figura 3.2: Representação de medidas de diâmetros: (a)  $DMa$  e  $DMa_{min}$ , (b)  $DFe$  e  $DFe_{max}$ ; adaptado de Allen (1997).

A razão de forma  $RF$  foi calculada de acordo com a Eq. 3.2, sendo  $P_l$  a largura da partícula (ALLEN, 1997).

$$RF = \frac{P_l}{DFe_{max}} \quad (3.2)$$

A simetria  $Smt$  é calculada segundo a seguinte equação:

$$Smt = \frac{1}{2} \left( 1 + \min \frac{r1}{r2} \right) \quad (3.3)$$

sendo  $r1$  e  $r2$  as distâncias do centro da área de partícula até as fronteiras na direção de medição. Partículas assimétricas apresentam valores de simetria inferior a 1,0 e se o centro da área é fora da partícula o valor é inferior a 0,5.  $Smt$  é o valor mínimo entre as simetrias medidas. A esfericidade ( $Es$ ) das partículas é medida segundo a Eq. 3.4:

$$Es = \frac{4\Pi A}{P^2} \quad (3.4)$$

sendo  $P$  o perímetro medido de uma projeção de partícula e  $A$  a área medida coberta por uma projeção de partículas. Para uma esfera ideal  $Es$  é igual a 1,0; para outras partículas é menor que 1,0 (ALLEN, 1997).

Convexidade é a raiz quadrada da relação entre a área real da projeção da partícula e a área convexa da projeção da partícula.

### 3.2.3 Densidades

Foram realizadas medidas de densidades *bulk*, aparente e real para o resíduo de tabaco. As medidas de densidade foram realizadas na Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química.

#### Densidade *bulk*

A densidade *bulk* é definida como a razão entre o peso do material e o volume que ele ocupa (volume do sólido + volume dos poros).

Para se determinar a densidade *bulk* foi utilizada uma proveta de vidro de 100mL. O volume da proveta foi calibrado com água destilada e deionizada e com a proveta seca foi adicionado resíduo de tabaco até o menisco. A proveta foi movimentada manualmente várias vezes para garantir que as partículas se acomodassem e que a quantidade de resíduo de tabaco adicionada fosse a máxima (sem que houvesse pressão externa para acomodar

as partículas). A densidade *bulk* foi determinada pela razão entre a massa de resíduo adicionada à proveta e seu volume. A análise foi realizada em tréplica.

### Densidade aparente

A determinação da densidade aparente do resíduo de tabaco foi feita através da técnica de picnometria com líquido. O líquido é utilizado para que os espaços entre as partículas sejam preenchidos. Como o fluido deve ser mais leve que o material sólido, foi empregado éter de petróleo (densidade 0,645g/cm<sup>3</sup>). Inicialmente, foi medida a massa do picnômetro vazio; em seguida adicionou-se água destilada e deionizada no picnômetro até o menisco, a massa e a temperatura foram medidas a fim de se calibrar o volume do picnômetro ( $V_p$ ). Após esses procedimentos, a água foi retirada do picnômetro e este foi levado à estufa (105°C) para que ocorresse a secagem. Depois de resfriado no dessecador, adicionou-se uma fina camada de sólidos ao picnômetro e essa massa foi medida ( $m_{sol}$ ). Foi adicionada uma quantidade de éter de petróleo suficiente para completar metade do volume do picnômetro e então fez-se uma agitação com bastão de vidro para eliminar as bolhas de ar.

Após a decantação dos sólidos, completou-se o volume do picnômetro com éter de petróleo e o peso foi registrado, a temperatura também foi medida. A massa da éter de petróleo adicionado foi obtida pela diferença entre a massa do picnômetro com éter e sólidos e a massa do picnômetro com sólidos, conhecendo-se a temperatura, encontrou-se o volume de éter adicionado ( $V_e$ ), através da densidade do éter. A densidade aparente do resíduo de tabaco ( $\rho_{ap}$ ) foi calculada segundo a seguinte equação. Foram realizadas cinco análises para densidade aparente.

$$\rho_{ap} \cong \frac{m_{sol}}{V_p - V_e} \quad (3.5)$$

### Densidade real

A umidade é um fator significativo nos resultados de densidade real, assim, o material foi mantido em estufa à 80°C durante 24 horas antes das análises. Para inferir a densidade real do resíduo de tabaco foi usado um picnômetro a gás (Micromeritics - Acuupyc 1331). Três análises foram realizadas e os resultados finais são as médias dos valores. A sensibilidade de medida do picnômetro a gás utilizado é de 10<sup>-4</sup>g/cm<sup>3</sup>.

Com a distribuição granulométrica realizada, foram feitas análises para três tamanhos de partículas, para se estudar a variação de densidade com a granulometria do



material. As análises foram realizadas com os materiais: -20 +45 *mesh*, -60 +80 *mesh* e -100 *mesh*.

O picnômetro a gás determina o volume real de um sólido, mesmo que poroso, por variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido. Hélio é o gás mais utilizado já que além de inerte, penetra facilmente nos poros (acessíveis) da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos. O picnômetro a hélio é constituído por duas câmaras de volumes conhecidos por calibração prévia: a câmara onde se coloca a amostra e a câmara de expansão, ligadas por uma válvula (válvula de expansão).

No picnômetro, antes de iniciar a análise, a amostra foi posicionada na respectiva câmara e sujeita a um processo de purga com hélio, para remoção de impurezas e umidade que pudessem haver. Em seguida, em um procedimento automático do picnômetro a gás, o sistema foi mantido à pressão atmosférica, a câmara de expansão foi isolada, fechando a válvula de expansão e a câmara que continha a amostra foi pressurizada (com hélio) até determinada pressão (cerca de 19psig), estimando-se assim o volume de sólidos na câmara. Posteriormente, a válvula de expansão foi aberta e a pressão interna foi reduzida. A massa volumétrica foi automaticamente calculada pelo picnômetro, através da relação entre a massa do sólido (dado de entrada fornecido no princípio da análise) e o volume de sólido estimado (MOURA; FIGUEIREDO, 2002).

### 3.2.4 Poder calorífico superior

A principal propriedade a ser determinada para um combustível é o seu poder calorífico, pois este indica a energia disponível no material. A quantidade de calor liberado durante a combustão de uma unidade de massa ou volume de um combustível à temperatura ambiente é denominada poder calorífico e pode ser dividida em duas categorias: poder calorífico superior e poder calorífico inferior. Segundo a ABNT NBR 8633/84, o poder calorífico superior é a soma da energia liberada na forma de calor e a energia empregada para vaporizar a água presente no material. O poder calorífico inferior é a energia liberada na forma de calor (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1984).

Para a análise do poder calorífico superior o resíduo de tabaco foi peneirado e o material analisado foi o passante pela peneira de 40 *mesh* e retido na abertura de 60 *mesh*. Em seguida, o material foi seco em estufa, à temperatura de 105°C. As análises de poder calorífico superior foram realizadas em réplica, em um calorímetro da marca IKA, modelo C200, conforme a ABNT NBR 8633/84 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1984). A sensibilidade de medida da bomba calorimétrica utilizada é de 1J/g.

As medidas de poder calorífico superior foram realizadas na Universidade Federal

de Lavras, Departamento de Ciências Florestais.

### 3.2.5 Análise elementar

Para realizar a análise elementar do resíduo de tabaco utilizou-se o equipamento Vario Micro Cube, marca Elementar. A massa analisada foi de 2mg para cada amostra e três amostras foram analisadas, sendo o resultado final o valor médio entre elas. Por meio da análise elementar determinou-se o teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e por diferença, o teor de oxigênio do material. A sensibilidade de medida do equipamento utilizado é de 0,01%.

Para a realização dessa análise, o resíduo de tabaco foi peneirado e o material analisado foi o passante pela peneira de 60 *mesh*. Após o peneiramento, o material foi seco em estufa convencional à temperatura de 105°C. Utilizando uma balança analítica, pesaram-se, aproximadamente, 2mg do resíduo de tabaco em um cadinho de estanho; em seguida, o conjunto (resíduo + porta amostra) foi conduzido ao carrossel do equipamento. A análise de cada amostra foi realizada separadamente. Os gases empregados foram o hélio para o arraste e oxigênio para a ignição.

A temperatura do tubo de combustão, localizado no interior do equipamento, no momento do posicionamento da amostra no carrossel, foi de 1150°C. Após a combustão, os gases foram transportados por arraste para o tubo de redução e foram separados por uma coluna de dessorção a temperatura programada, as análises qualitativa e quantitativa foram realizadas por um detector de condutividade térmica. Os elementos foram quantificados em porcentagem. As análises foram realizadas na Universidade Federal de Lavras, Departamento de Ciências Florestais.

### 3.2.6 Análise imediata

Para a análise imediata o cálculo da umidade do material foi feito em base seca. Para esta análise de umidade, os cadinhos foram secos em estufa por 4h a 100°C e logo após pesou-se 1,0g da amostra com precisão 0,001g em um cadinho sem tampa. A amostra foi colocada na estufa a 105°C durante uma hora e meia. Por fim, a amostra foi retirada da estufa e colocada no dessecador para resfriamento e foi pesada com a mesma precisão adotada anteriormente. O procedimento adotado para a análise do teor de cinzas foi referente à ABNT NBR 13999 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2003).

Para a determinação da quantidade de materiais voláteis foi colocado 1,0g de amos-

tra, isenta de umidade e de granulometria específica (inferior a 0,21mm e superior a 0,15mm) em um cadinho com tampa, previamente seco. Logo após, o cadinho juntamente com a amostra foi colocado sobre a porta da mufla (previamente aquecida a 980°C) durante 3min. Após 3min, o cadinho foi levado ao interior da mufla e deixado por 7min, com a porta fechada. Por fim, a amostra foi retirada da mufla, resfriada no dessecador e a massa final foi determinada.

Após a obtenção dos teores de cinzas, umidade e material volátil, os valores foram somados e o teor de carbono fixo foi estimado, já que a soma percentual desses quatro componentes é igual a 100%. As análises foram realizadas em réplica na Embrapa Florestas, em Colombo, Paraná.

### 3.2.7 Composição química

Para a realização das análises de conteúdos de hemicelulose, celulose, lignina e extrativos a amostra de resíduo de tabaco analisada era passante pela peneira de 40 *mesh*. O teor de extrativos foi estimado segundo a ABNT NBR 14853 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2010a), realizando-se extração com etanol, tolueno e diclorometano.

As percentagens de celulose e hemicelulose foram estimadas segundo o procedimento descrito por Leplé et al. (2007) e a amostra (cerca de 200mg) inicialmente foi deslignificada, como exposto por Leplé et al. (2007). Logo após, foi lavada duas vezes com 50mL de ácido acético glacial, seguido por uma lavagem com 50mL de acetona; após a primeira extração, todo o processo de deslignificação foi repetido e depois a amostra foi seca no forno a 500°C. Uma pequena parcela de holocelulose (celulose+hemicelulose) foi testada pela análise de micro-Klason, para garantir que o teor de lignina fosse baixo. O teor de lignina insolúvel foi obtido através do procedimento adotado pela norma ABNT NBR 7989 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2010b), utilizando-se ácido sulfúrico como solvente. As análises e réplicas foram realizadas na Embrapa Florestas, em Colombo, Paraná.

## 3.3 Análises termogravimétricas

As análises termogravimétricas para o resíduo de tabaco foram realizadas em um analisador termogravimétrico modelo TGA/DTA DTG-60H, marca Shimadzu. O analisador termogravimétrico empregado possui balança analítica com sensibilidade de medida de  $10^{-6}$ g e apresenta sensibilidade de 0,1K para a medida de temperatura.

Visando minimizar problemas de transferência de calor e massa, as partículas utilizadas foram passantes pela peneira de 100 *mesh*. As medidas foram executadas usando nitrogênio como gás de purga, vazão de 20mL/min. Amostras de aproximadamente 6mg foram analisadas nos testes. As análises termogravimétricas foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

### 3.3.1 Análises não-isotérmicas

Nas análises não-isotérmicas, o material foi aquecido a 100°C, com taxa de aquecimento de 50°C/min (a taxa máxima de operação do equipamento), e mantido a essa temperatura por 30min, para eliminar a umidade. Após a secagem, o material foi aquecido a 900°C para avaliação da degradação térmica. Cinco taxas de aquecimento foram utilizadas: 5, 10, 15, 20 e 25°C/min. Diferentes taxas de aquecimento foram empregadas na tentativa de minimizar efeitos de transferência de calor e massa nos cálculos de parâmetros cinéticos.

Dados de peso, tempo e temperatura foram registrados usando o *software* do TGA, gerando dados de perda de massa (TG) e perda diferencial de massa (DTG). Os dados referentes os primeiros 30min de reação não foram processados, assim as variações de massa devido à perda de água não foram consideradas.

Os valores de energia de ativação para os modelos de reação global: Kissinger, Osawa, Kissinger-Akahira-Sunose, Starink e Friedman, foram calculados através de regressões lineares realizadas no *software Statistica*, versão 7.

O modelo de reações paralelas e independentes foi implementado no *software Scilab*, versão 5.2.2. Os algoritmos para a resolução desse modelo estão disponíveis no *Apêndice A*, assim como uma explicação geral da resolução.

### 3.3.2 Análises isotérmicas

Para as análises isotérmicas o material foi aquecido até 100°C, a uma taxa de aquecimento de 50°C/min, e permaneceu nessa temperatura durante 30 min, para que a secagem do sólido fosse realizada. Foram executadas cinco diferentes análises, empregando-se temperaturas de 225, 275, 325, 400 e 500°C; essas temperaturas foram atingidas utilizando-se também uma taxa de aquecimento de 50°C/min. Depois de alcançada a temperatura final, o material permaneceu em temperatura constante durante 2h e 30min.

Os resultados obtidos por essa metodologia não foram consistentes, como será discutido posteriormente.

## 3.4 Pirólise analítica

As análises de pirólise analítica para o resíduo de tabaco foram realizadas empregando-se o micro pirolisador CDS 5200 e o cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas GC-MS QP 2010 plus, Shimadzu. As análises de pirólise analítica foram realizadas na Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química.

### 3.4.1 Preparo das amostras

Para minimizar problemas de transferência de calor e massa, reduzindo efeitos de gradiente de temperatura dentro da amostra, as partículas utilizadas na micro pirólise eram finas, passantes pela peneira de 100 *mesh*. A pirólise analítica do resíduo de tabaco puro e adicionado de sais inorgânicos foi realizada.

Na preparação das amostras com aditivos inorgânicos, considerou-se a umidade da biomassa, o material foi mantido em estufa à 60°C para calcular o teor de umidade. Essa temperatura baixa de secagem foi adotada para evitar a volatilização de componentes da biomassa diferentes da água. O valor de umidade encontrado foi de  $12,9 \pm 1,4\%$ , base seca. Para obter 10g de resíduo de tabaco livre de umidade, foram necessários 11,48g de material sem passar por secagem prévia.

Os cloretos de zinco e de magnésio foram adicionados à biomassa nas concentrações mássicas de 5, 10 e 20%; concentrações utilizadas por Lou et al. (2010). Assim as quantidades de cloreto de zinco (material anidro) adicionadas foram 0,53; 1,11 e 2,50g; respectivamente. Como o cloreto de magnésio utilizado era hexahidratado, calculou-se a massa necessária para que fossem adicionadas a quantidades mássicas de 5, 10 e 20% de sal anidro; portanto as quantidades de cloreto de magnésio adicionadas foram 1,13; 2,37 e 5,33g.

Para se adicionar os sais inorgânicos à biomassa, a respectiva quantidade de aditivo foi pesada em um béquer. Em seguida foram adicionados 10mL de água destilada e deionizada a 80°C (para facilitar a dissolução). A solução gerada foi transferida para um béquer com a quantidade de biomassa (11,48g) previamente pesada. O procedimento de adição de sais inorgânicos foi similar ao adotado por Lu et al. (2011a). O béquer que continha o sal inorgânico foi lavado com mais 10mL de água destilada e deionizada a 80°C, e a solução foi novamente transferida para o béquer com biomassa; 10mL de água nas mesmas condições foram adicionados ao béquer que continha o aditivo inorgânico pela terceira vez e a solução novamente foi transferida. Durante o processo de adição das soluções de sal inorgânico à biomassa, foi realizada a mistura constante com espátula para

assegurar uma distribuição uniforme.

Os béqueres com biomassa, aditivo inorgânico e água foram mantidos em estufa: 40°C durante 24h, posteriormente 60°C durante 24h e 105°C durante 2h, em um procedimento similar ao empregado por Lu et al. (2011a). A secagem lenta foi adotada para reduzir a degradação da biomassa, que ocorreria significativamente caso temperaturas altas fossem mantidas por períodos extendidos. Porém, degradações leves podem ter ocorrido e afetado os resultados de pirólise analítica. Assim, as alterações na composição dos vapores gerados a partir da pirólise do resíduo de tabaco são principalmente atribuídos à ação dos aditivos, e é razoável considerar influências menos significativas dos processos de preparação e secagem das amostras.

### 3.4.2 Micro pirólise acoplada a CG/MS

A pirólise rápida das amostras foi realizada em um micro pirolisador CDS 5200. O micro pirolisador consiste de uma resistência de platina que pode ser aquecida até 1200°C com taxa de aquecimento máxima de 20°C/ms.

Uma pequena quantidade (na ordem de  $\mu\text{g}$ ) de resíduo de tabaco foi inserida em um capilar de quartzo, juntamente com lã de vidro (inerte), para impedir que a amostra se movimentasse e assim permanecesse no centro do capilar; a amostra foi posicionada na resistência de platina e levada ao micro pirolisador. O preparo das amostras era realizado utilizando-se luva de latex sem talco, para evitar a contaminação do tubo de quartzo. A Figura 3.3(a) mostra um esquema da amostra preparada no capilar de quartzo antes de ser posicionada na resistência de platina. A Figura 3.3(b) mostra o capilar de quartzo, com a amostra, inserido na espiral da resistência.

O gás inerte empregado no micro pirolisador foi hélio (pureza 99,999). A taxa de aquecimento utilizada nas análises foi de 20°C/ms.

Para o material puro e com 10% de ativos inorgânicos foi realizado um estudo da influência da temperatura nos produtos de pirólise. As temperaturas de reação foram de 400, 500, 600 e 700°C.

Para avaliar a influência da concentração dos sais inorgânicos na pirólise de resíduo de tabaco a 500°C, foram realizadas análises para o resíduo acrescido de 5 e 20% de  $\text{ZnCl}_2$ ; e para o material adicionado de 5 e 20% de  $\text{MgCl}_2$ . As concentrações de aditivos empregadas nesses estudos foram baseadas em estudos anteriores (LOU et al., 2010).

Após atingir a temperatura final a resistência permaneceu aquecida por 10s. As condições de pirólise adotadas, taxa de aquecimento e tempo de aquecimento da resistência

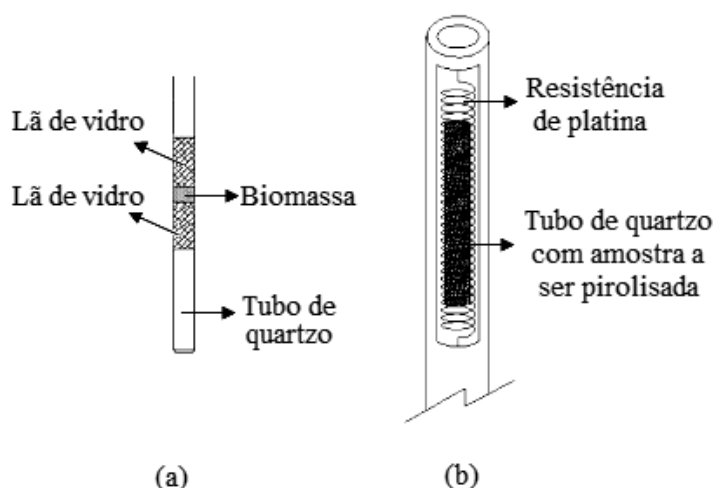


Figura 3.3: Esquemas: (a) capilar de quartzo contendo a amostra a ser levada ao micro pirolisador, adaptado de Lu et al. (2011a); (b) resistência de platina com o tubo de quartzo contendo a amostra a ser pirolisada, adaptado de Hernández et al. (2007).

foram escolhidas de acordo com literatura prévia (QIANG et al., 2009; CHIANTORE et al., 2009; LU et al., 2011b).

A temperatura efetiva na micro pirólise de uma amostra de biomassa pode ser até 100°C menor que a especificada no equipamento, devido à diferença de temperatura entre a fonte de aquecimento e a amostra, causada pela baixa condutividade do material (PATTIYA et al., 2008).

A interface do pirolisador foi programada para permanecer a 75°C na condição de *standby* e ser aquecida a 300°C no momento da pirólise; após o aquecimento a temperatura de 300°C era mantida por 1min. A linha de transferência pirolisador/CG e a válvula do pirolisador permaneceram a 280°C. Para cada amostra, as análises foram realizadas ao menos duas vezes para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

A maioria das biomassas são naturalmente heterogêneas e pode haver dificuldades para se obter uma amostra representativa, assim, as amostras devem ser finas e misturadas de forma eficaz para que as análises de pirólise possam ser realizadas. No entanto, esses procedimentos podem ser insuficientes e a realização de análises de diversas amostras sob as mesmas condições pode ser necessária para confirmar os resultados (DEGER, 2010). O resíduo de tabaco analisado apresentou heterogeneidade e as condições de reação de pirólise analítica foram repetidas em média 8 vezes.

Os produtos de pirólise obtidos foram analisados por cromatografia gasosa e espectrometria de massas (GC/MS QP 2010 plus, Shimadzu). Hélio (pureza 99,999) foi a gás empregado nas análises. Os vapores eram injetados no cromatógrafo após separação com razão de 100:1 e foi utilizada a função *gas saver* para se diminuir o consumo de gás;

após 2min de análise (tempo suficiente para a completa injeção dos vapores pirolíticos) a razão de *split* era automaticamente reduzida para 10:1. A velocidade linear programada foi de 45cm/s. A vazão de purga utilizada foi de 3mL/min. A temperatura inicial do programa do forno do cromatógrafo foi de 40°C e essa temperatura foi mantida por 2min, em seguida foi elevada até 300°C a uma taxa de 10°C/min. A temperatura de 300°C foi mantida durante 10min para promover a limpeza da coluna. A temperatura de injeção foi de 300°C e a da interface cromatógrafo/espectrômetro 250°C. A coluna Rtx-5MS (coluna capilar) com 30m de comprimento; 0,25mm de diâmetro e 0,25 $\mu$ m de espessura do filme foi utilizada para a separação dos vapores. O espectrômetro de massas empregado possui fonte de ionização por impacto de elétrons, analisador de massas quadrupólo, e amplificador multiplicador de elétrons de dinodo contínuo. A fonte de ionização foi programada para operar com energia de ionização de 70eV e temperatura da fonte de íons de 250°C. O processamento de dados foi realizado com a biblioteca de compostos NIST versão 05 e apenas os compostos com índice de similaridade (IS) maior que 70% foram registrados. A Figura 3.4 mostra o sistema (Py-CG/MS) empregado neste trabalho.

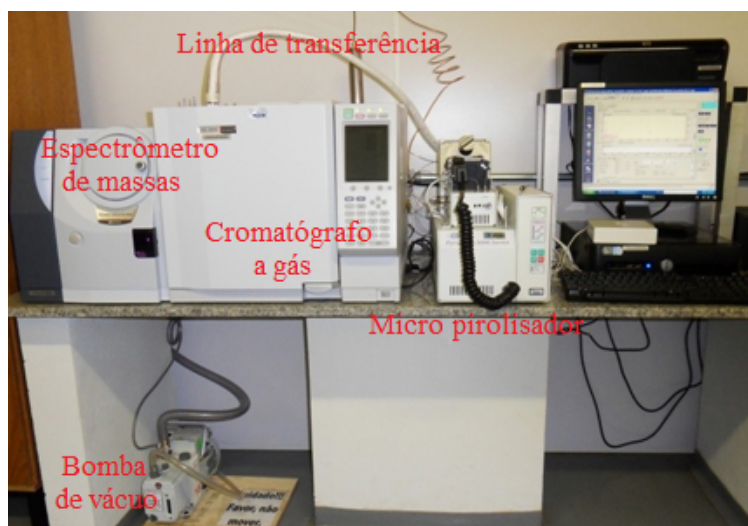


Figura 3.4: Sistema de micro pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas.

Após cada micro pirólise realizada, o tubo de quartzo vazio era limpo utilizando-se a função *clean* do pirolisador (1000°C por 5s), para eliminar possíveis resíduos orgânicos que estivessem depositados. Após três análises de micro pirólise era 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. Semanalmente a interface, a válvula e a linha de transferência do pirolisador eram mantidas a 300°C por 12h, visando a limpeza desses componentes do sistema.

A limpeza do sistema foi observada como um procedimento importante para seu funcionamento. Ao se iniciar o uso do micro pirolisador acoplado ao CG/MS, por falta de



experiência, esses cuidados não foram tomados (a princípio apenas se mantinha a temperatura da coluna a 300°C durante 10 min em cada análise); após algum tempo de uso foi constatada uma quantidade considerável de resíduos na linha de transferência e também na coluna do cromatógrafo, além de uma dificuldade de controle de fluxo por parte do controlador do CG, quando se usava razão de *split* maior que 150:1. A limpeza do sistema levou cerca de 18 dias (realizando-se análises em branco e mantendo as temperaturas da válvula, da interface e da linha de transferência do pirolisador a 300°C), após realizada a limpeza os procedimentos mencionados foram adotados. Portanto, observou-se que a manutenção da temperatura da coluna a 300°C durante 10min em cada análise não era suficiente para que houvesse limpeza eficiente do sistema. Testes sem biomassa a cada 3 análises realizadas e o aumento semanal da temperatura da interface do pirolisador se mostraram imprescindíveis.

Nos cromatogramas gerados na pirólise de resíduo de tabaco puro foi observado um incremento do número de picos cromatográficos com o aumento da temperatura. Assim para 400°C foram identificados os 15 principais picos, para 500°C os 30 principais, para 600°C os 40 e para 700°C os 50 principais picos.

Para os dois sais inorgânicos utilizados, além de um aumento gradual do número de picos com a temperatura observou-se também um incremento do número de picos nos cromatogramas referentes às temperaturas de 400 e 500°C, comparados aos cromatogramas de resíduo puro, para as mesmas temperaturas. Assim, para 400°C foram identificados os 30 principais picos, para 500°C os 40 principais, para 600°C os 40 e para 700°C os 50 principais picos.

Para realizar a quantificação de compostos utilizando-se CG/MS, a calibração com padrões é necessária, como discutido na *seção 2.5.3*. No entanto, a área do pico cromatográfico de um composto é considerada linear com a sua quantidade e a porcentagem da área do pico linear com o seu conteúdo (LU et al., 2011b). Para a comparação entre áreas de picos é necessário que as amostras sejam pesadas antes da análise para que a área seja normalizada em relação à massa, já para a comparação de conteúdos a massa utilizada não influencia os resultados. Portanto, para cada produto de interesse, as porcentagens médias de áreas obtidas, sob condições diferentes de reação, foram comparadas para avaliar as mudanças relativas de conteúdos.

### 3.4.3 Tratamento de dados

A variação dos conteúdos de alguns compostos com a temperatura e com a adição de sais inorgânicos foi analisada através dos resultados de porcentagem de área de pico cromatográfico.

tográfico (valores proporcionais ao conteúdo) dos respectivos compostos. Considerando os cromatogramas gerados (400, 500, 600, 700°C e suas réplicas), os valores médios das porcentagens de área de pico referentes a determinados compostos foram calculados, além dos valores de desvio padrão. Foram analisadas as porcentagens de área de ácido acético, furfural, nicotina, compostos fenólicos, limoneno e 4-penten-1-ol; além disso foram calculadas as somas das áreas dos picos referentes aos compostos oxigenados, às cetonas e aldeídos, aos ácidos carboxílicos e ao hexadecano.

Para os compostos individuais como ácido acético e furfural foram considerados os valores de porcentagem de área (valores identificados nos cromatogramas). Para os grupos de compostos, como fenólicos e oxigenados, os produtos da reação pirolítica foram classificados e foi realizada a soma das porcentagens de área de picos cromatográficos dos compostos referentes a cada grupo.

---

---

# CAPÍTULO 4

---

## Resultados e Discussões



este capítulo são abordados os resultados obtidos no presente estudo; referentes à caracterização, às análises termogravimétricas e à pirólise analítica do resíduo de tabaco.

### 4.1 Caracterização do material

A seguir estão os resultados de caracterização do resíduo de tabaco relativos à distribuição granulométrica; às medidas de imagem das partículas; às densidades *bulk*, aparente e real; e ao poder calorífico superior. Além disso, são apresentados resultados de análises elementar, imediata e de composição química.

#### 4.1.1 Distribuição granulométrica

Os resultados de distribuição acumulativa obtidos nos 9 peneiramentos realizados para o resíduo de tabaco são mostrados na Figura 4.1. A Tabela 4.1 apresenta os valores de diâmetros médios de Sauter calculados para cada peneiramento.

Como pode ser observado na Figura 4.1 a variação de massa e de vibração das

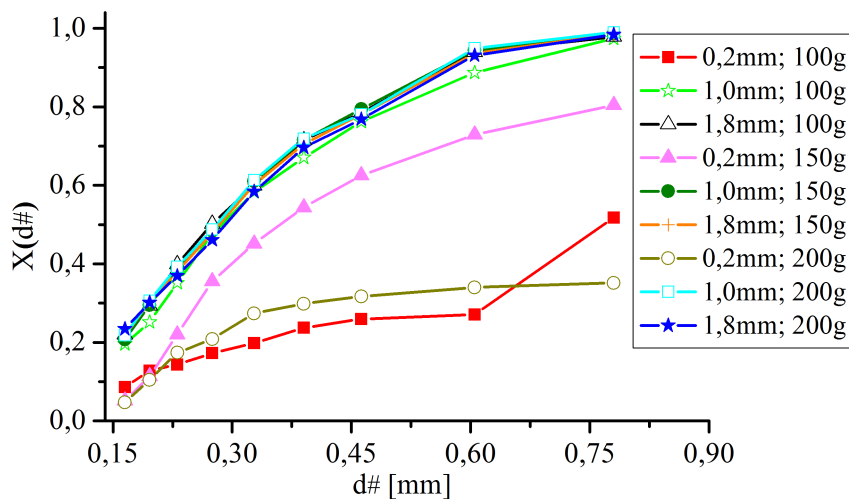


Figura 4.1: Distribuições acumulativas obtidas por peneiramento para o resíduo de tabaco.

Tabela 4.1: Diâmetros médios de Sauter calculados para os 9 peneiramentos realizados com resíduo de tabaco.

Massa [g]	100	150	200
Amplitude de vibração [mm]	Diâmetro médio de Sauter [mm]		
0,2	0,63	0,37	0,68
1,0	0,23	0,22	0,21
1,8	0,21	0,21	0,22

peneiras pode alterar os resultados de granulometria. As maiores variações ocorreram na vibração de 0,2mm; podem ser observados deslocamentos das curvas referentes a essa vibração em relação as curvas das vibrações 1,0 e 1,8mm.

A Tabela 4.1 mostra que os valores de diâmetro de Sauter calculados para a vibração de 0,2mm são mais elevados que os calculados para as outras vibrações. Os maiores valores de diâmetro médio de Sauter foram identificados para a vibração de 0,2mm e massas de 100 e 200g. Os valores calculados para as vibrações de 1,0 e 1,8mm apresentaram pequenas variações.

Assim, para os valores de vibração e massa de 1,8mm e 100g; 1,0mm e 150g; 1,8mm e 150g; 1,0mm e 200g; e 1,8mm e 200g os resultados de peneiramento foram próximos e pode-se considerar a reprodução. Para o ajuste de modelos granulométricos foi escolhido o peneiramento com valores de vibração de peneira 1,0mm e massa 150g; já que diante das condições empregadas, esses foram os valores mínimos de vibração e massa que geraram uma curva dentro do intervalo considerado reprodutível.

Os resultados de histograma e distribuição acumulativa são mostrados na Figura 4.2(a). Os resultados de granulometria por difração a *laser* (Mastersizer 2000) para o

resíduo de tabaco são apresentados na Figura 4.2(b).

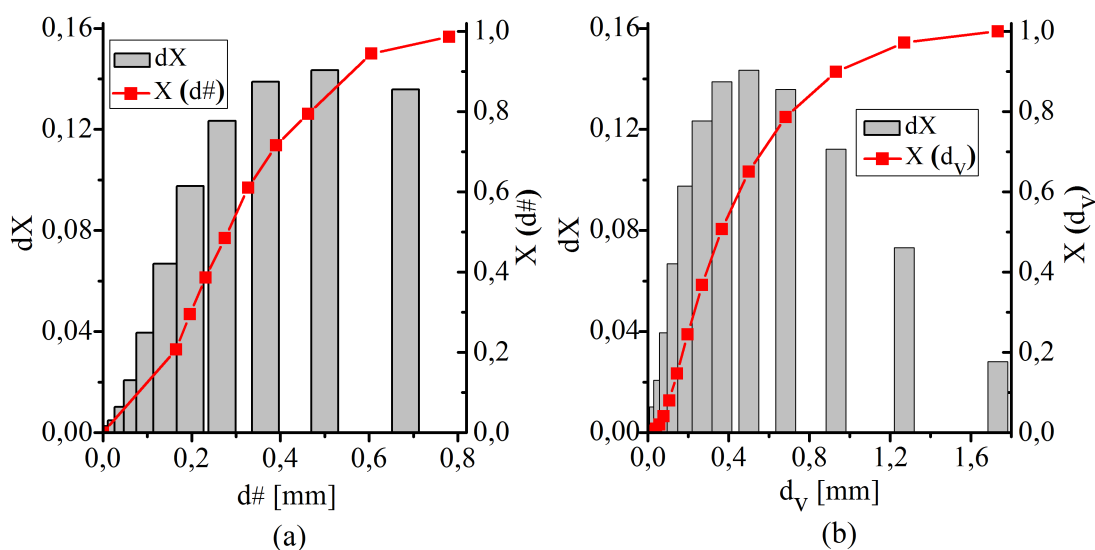


Figura 4.2: Distribuição acumulativa e histograma para as partículas de resíduo de tabaco: (a) peneiramento, (b) difração de raio *laser*.

Na Figura 4.2(a) percebe-se no histograma que a maior fração de partículas possui diâmetro próximo de 0,60mm. A distribuição acumulativa mostra que o  $d_{50}$  (50% das partículas possuem diâmetro menor que  $d_{50}$ ) do material analisado está entre 0,2 e 0,3mm. A Tabela 4.2 apresenta os coeficientes de determinação e os parâmetros calculados para os modelos de distribuição granulométrica analisados, considerando o peneiramento com vibração de 1mm e 150g de massa.

Tabela 4.2: Resultados dos modelos de distribuição granulométrica para o peneiramento com 1mm de vibração e 150g de massa de resíduo de tabaco.

Modelos	Parâmetros calculados	$R^2$
RRB	$D' = 0,35$ $w = 1,84$	1,00
GGs	$D' = 0,70$ $w = 0,79$	0,92
Sigmoidal	$D' = 0,27$ $w = 2,80$	0,99

Os dados experimentais de peneiramento se adaptaram melhor ao modelo RRB, que apresentou o maior valor de  $R^2$ , o valor de  $d_{50}$  determinado por esse modelo foi 0,28mm. O valor de  $d_{50}$  é encontrado diretamente no modelo Sigmoidal; 0,27mm.

Na Figura 4.2(b) a distribuição acumulativa para a análise de difração de raio *laser* mostra que o  $d_{50}$  do material está entre 0,3 e 0,4mm. O histograma evidencia que a maior fração de partículas possui diâmetro de 0,50mm. A Tabela 4.3 apresenta os coeficientes de determinação e os parâmetros calculados para os modelos de distribuição granulométrica segundo os resultados apresentados pela análise de difração de raio *laser*.

Os dados de difração de raio *laser* adaptaram-se melhor aos modelos RRB e Sigmoidal.

Tabela 4.3: Resultados para os modelos de distribuição granulométrica analisados para a análise de difração de raio *laser*.

Modelos	Parâmetros calculados	$R^2$
RRB	$D' = 0,49$ $w = 1,44$	1,00
GGs	$D' = 1,35$ $w = 0,67$	0,93
Sigmoidal	$D' = 0,35$ $w = 2,07$	1,00

dal, já que esses apresentaram os mais elevados valores de  $R^2$ . O valor de  $d_{50}$  determinado pelo modelo RRB foi 0,38mm e o valor encontrado diretamente no modelo Sigmoidal 0,35mm.

Os valores de diâmetro médio de Sauter identificados foram 0,22mm para o peneiramento e 0,27mm para a análise de difração de raio *laser*.

As diferenças observadas nos ajustes aos modelos de distribuição granulométrica para o peneiramento e para a difração de raio *laser* podem ser atribuídas à forma irregular do material, característica das partículas que é mais evidenciada na difração de raios *laser* que no peneiramento. A Figura 4.3 mostra as diferentes formas das partículas de resíduo de tabaco. As imagens foram obtidas em microscópio digital (Eclipse E200, marca Nikon).

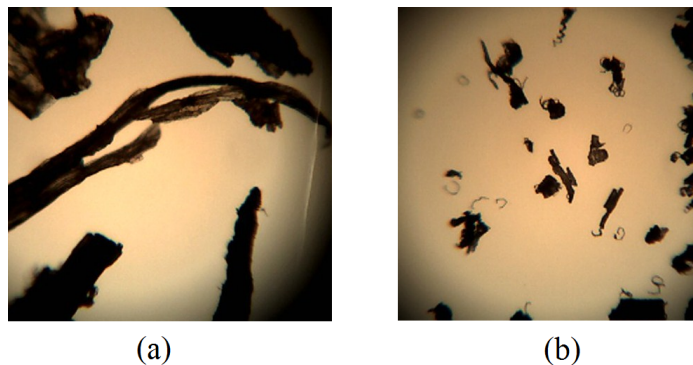


Figura 4.3: Partículas de resíduo de tabaco: (a) -20 +45 *mesh*, (b) -100 *mesh*.

No peneiramento, partículas em forma de fibra apresentam comportamento imprevisível. Pode haver dificuldades para tais partículas transporem a abertura da peneira, uma vez que são longas e finas e podem manter contato com a peneira somente em sua maior dimensão, não passando pelo diâmetro da peneira; outra possibilidade é com a vibração do peneirador a partícula entrar em contato com a abertura da peneira através de sua menor dimensão e transpor a abertura. Usando a difração de raios *laser*, todas as dimensões das partículas são analisadas e um valor médio do tamanho das partículas é estimado pelo equipamento. Contudo, as estimativas realizadas com os modelos de distribuição granulométrica foram compatíveis para o peneiramento e para a difração de raio *laser*.

Os valores de diâmetro de Sauter obtidos nas duas análises se mostraram diferen-

tes; 0,22mm para o peneiramento e 0,27mm para a difração de raio *laser*. Esse fato também é justificado pela forma irregular das partículas. O peneiramento analisa o diâmetro volumétrico da partícula como se essa possuísse todas as dimensões iguais a abertura da peneira que ela transpôs. Como observado na Figura 4.3, as partículas são irregulares; assim, em termos de volume e/ou massa, haverá partículas maiores que seus respectivos diâmetros equivalentes de peneira. A difração de raio *laser* analisa o diâmetro volumétrico da partícula, considerando sua forma, já que realiza várias medidas para a mesma partícula. Portanto o diâmetro volumétrico estimado pela difração de raio *laser* tende a ser maior que o estimado pelo peneiramento, na proporção em que as partículas analisadas são irregulares na forma.

#### 4.1.2 Análise de imagem

Nas análises de imagem digital, as medições foram realizadas em duplicata para cada amostra visando garantir a reprodutibilidade. As análises de réplicas são indicadas com (r) e pequenos desvios são devidos à amostragem. Na discussão dos resultados é mostrado o valor médio de cada propriedade analisada, o valor médio é avaliado considerando a porcentagem de volume (50%).

A Figura 4.4(a) mostra a distribuição de diâmetros de partículas de resíduo de tabaco, para as três amostras analisadas e a Figura 4.4(b) apresenta a distribuição de comprimentos de partículas.

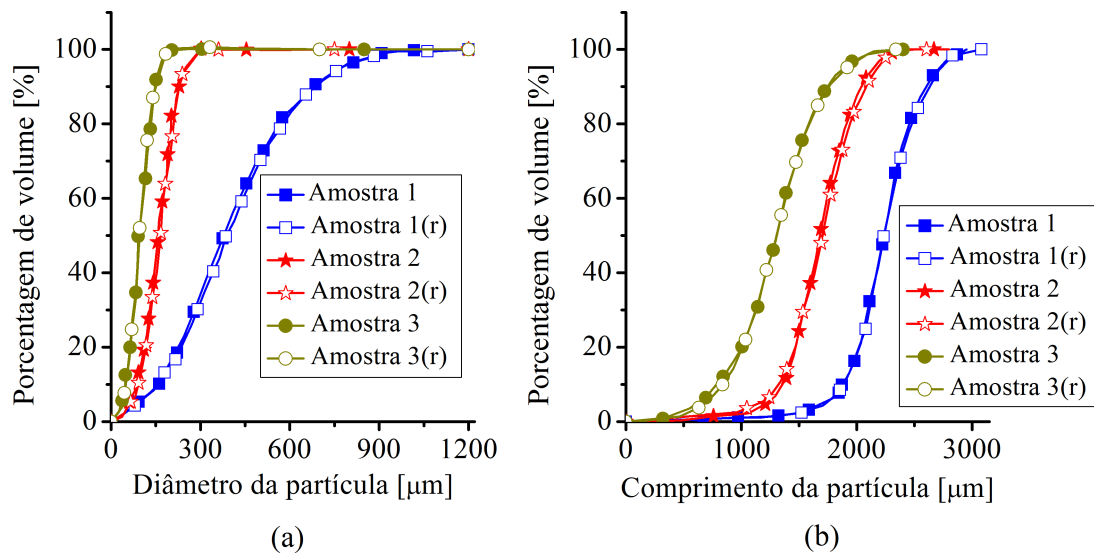


Figura 4.4: Distribuição de (a) diâmetros e (b) comprimentos de partículas para as amostras de resíduo de tabaco: 1 (-20 +45 *mesh*), 2 (-60 +80 *mesh*) e 3 (-100 *mesh*).

A Figura 4.4(a) mostra que a amostra 3 apresenta diâmetros menores, tal como era esperado. O  $d_{50}$  para as amostras 1, 2 e 3 são de aproximadamente 400, 120 e 100  $\mu\text{m}$ ,

respectivamente. É notável na Figura 4.4(b) que os maiores comprimentos são referentes a amostra 1. O comprimento médio para as amostras 1, 2 e 3 são aproximadamente 2200, 1600 e 1200 $\mu\text{m}$ , respectivamente. Resultados de diâmetro e comprimento mostram a irregularidade da forma das partículas.

A Figura 4.5(a) apresenta as percentagens de volume da razão de forma das três amostras e a Figura 4.5(b) apresenta a variação de esfericidade das partículas.

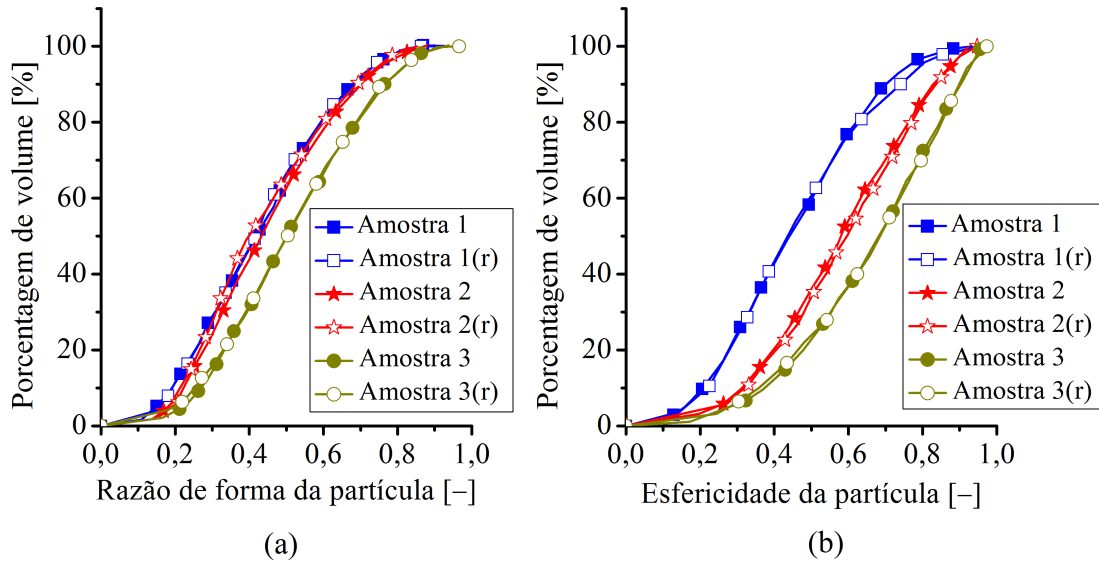


Figura 4.5: Distribuição de (a) razão de forma e (b) esfericidade de partículas para as amostras de resíduo de tabaco: 1 (-20 +45 *mesh*), 2 (-60 +80 *mesh*) e 3 (-100 *mesh*).

A Figura 4.5(a) mostra que os valores mais elevados de razão de forma ocorrem para a amostra 3 em comparação com as amostras 1 e 2. A relação de razão de forma para a amostra 1 e amostra 2 é de cerca de 0,40; para a amostra 3 é de aproximadamente 0,50. Considerando a  $RF$ , as amostras 1 e 2 são semelhantes. O tamanho de partícula (comprimento e diâmetro) para a amostra 3 é menor e as fibras apresentam maior razão de forma. Isso é compreensível, uma vez que o valor de  $RF$  é a razão entre o menor e o maior tamanho da partícula, e sabe-se que as partículas menores provavelmente irão apresentar uma forma mais esférica. A razão entre os tamanhos menores e maiores de uma esfera perfeita é tão alta quanto possível, ou seja, 1,0; assim, cada partícula diferente de uma esfera perfeita irá apresentar um valor menor de razão de forma.

A Figura 4.5(b) mostra que as esfericidades para as três amostras são diferentes. A esfericidade média para as amostras 1, 2 e 3 são em torno de 0,42, 0,56 e 0,68; respectivamente. As partículas da amostra 3 são as mais esféricas/compactas e as partículas da amostra 1 são as mais irregulares, o que concorda com os resultados de  $RF$ .

A Figura 4.6(a) mostra a distribuição da simetria das partículas para as amostras analisadas e a Figura 4.6(b) apresenta a variação de convexidade das partículas.



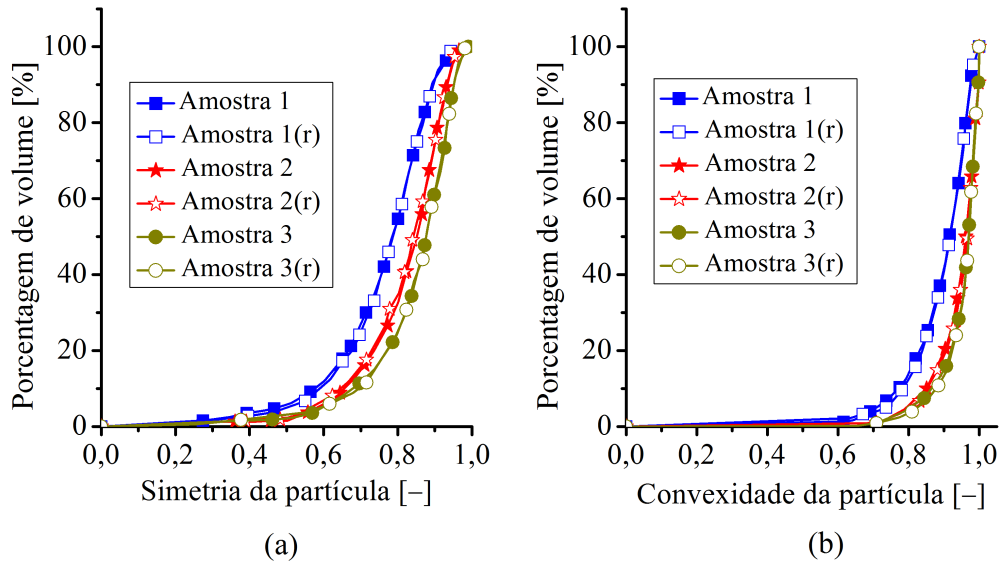


Figura 4.6: Distribuição de (a) simetria e (b) convexidade de partículas para as amostras de resíduo de tabaco: 1 (-20 +45 *mesh*), 2 (-60 +80 *mesh*) e 3 (-100 *mesh*).

Na Figura 4.6(a) observa-se que a simetria das amostras também é diferente. Os valores médios de simetria para as amostras 1, 2 e 3 são cerca de 0,75, 0,80 e 0,84; respectivamente. As partículas da amostra 3 são as mais simétricas e as partículas da amostra 1 são as mais assimétricas. Tal resultado era esperado uma vez que a amostra 3 apresentou a maior *RF*. A Figura 4.6(b) mostra que as amostras 2 e 3 são semelhantes em relação à convexidade e as partículas da amostra 1 são menos convexas. As convexidades médias para as amostras 1, 2 e 3 são próximas de 0,90, 0,94 e 0,96; respectivamente.

### 4.1.3 Densidades *bulk*, aparente e real

A densidade *bulk* calculada para o resíduo de tabaco foi de  $0,17 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ . A densidade aparente, estimada por picnometria utilizando-se éter de petróleo foi de  $0,72 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ .

Os resultados médios e desvios padrão apresentados para os valores de densidades *bulk* e aparente são relativos às análises de diferentes amostras de resíduo de tabaco. Portanto, os desvios são relacionados aos resultados distintos obtidos para as amostras e não às medições realizadas.

Os resultados da densidade real do material antes da separação granulométrica e também para os três diferentes tamanhos analisados são mostrados na Tabela 4.4. É notável que quanto menor o diâmetro da partícula, maior a densidade do material, e a densidade do material sem separação é um valor médio, entre as densidades dos três diferentes tamanhos analisados.

Para a densidade real uma mesma amostra de resíduo de tabaco foi analisada por três vezes no picnômetro à hélio, assim, os desvios são referentes às medições do equipamento.

Tabela 4.4: Densidade real para os diferentes tamanhos de partículas.

Material	Tempo na estufa à 40°C [h]	Densidade real [g/cm <sup>3</sup> ]	Desvio padrão [g/cm <sup>3</sup> ]
Sem separação	24	1,4627	0,0011
-20 +45 <i>mesh</i>	24	1,3719	0,0011
-60 + 80 <i>mesh</i>	24	1,3808	0,0012
- 100 <i>mesh</i>	24	1,4752	0,0025

Essas diferenças são atribuídas à deposição de cinzas na biomassa. As partículas menores apresentam maiores quantidades de cinzas, que é o material mais pesado na biomassa, por possuírem maior área superficial (GARCÍA-PÉREZ et al., 2002).

#### 4.1.4 Poder calorífico superior

O poder calorífico superior do resíduo de tabaco analisado é  $12,28 \pm 0,10$  MJ/kg.

O valor médio e de desvio padrão apresentados para o poder calorífico superior do resíduo de tabaco estão relacionados às análises de diferentes amostras de biomassa. Portanto, o desvio observado é relativo aos resultados distintos encontrados para cada amostra e não às medidas realizadas.

O resíduo de tabaco apresenta poder calorífico superior relativamente baixo, comparado a outras biomassas. O bagaço de cana apresenta poder calorífico superior de 19,05 MJ/kg (ASADULLAH et al., 2004), o resíduo de algodão 16,90 MJ/kg (VAMVUKA et al., 2003) e a grama Timóteo 16,70 MJ/kg (NAIK et al., 2010).

#### 4.1.5 Análise elementar

Os resultados de análise elementar para o resíduo de tabaco são apresentados na Tabela 4.5. Também para a análise elementar, valores médios e desvios são relativos aos diferentes resultados observados para cada amostra de biomassa.

Os resultados mostram que o resíduo de tabaco analisado apresenta como principal componente o oxigênio e é constituído por vestígios de enxofre.

O teor de nitrogênio é alto comparado com teores da casca de arroz: 0,93% (TENG

et al., 1997), do talo de mostarda: 0,76% (MAITI et al., 2007) e do bagaço de sorgo: 0,08% (CARDOSO et al., 2011). Quanto mais elevados os teores de carbono e hidrogênio, melhor a eficiência da queima na liberação de energia, além disso, quanto maior o teor de carbono, mais elevado o poder calorífico do material (YU et al., 2002).

Tabela 4.5: Resultados de análise elementar para o resíduo de tabaco.

Elemento	Porcentagem [%]
C	$40,91 \pm 2,04$
H	$6,38 \pm 0,41$
N	$2,49 \pm 0,11$
O	$49,96 \pm 2,54$
S	$0,26 \pm 0,03$

#### 4.1.6 Análise imediata

Os resultados para a análise imediata do resíduo de tabaco estudado são apresentados na Tabela 4.6. Como as análises foram realizadas em réplica, amostras distintas foram empregadas, assim, valores médios e desvios são referentes às diferenças entre amostras do mesmo material.

O material apresenta alto teor de cinzas, comparado a outras biomassas como o talo de mostarda: 6,70% (MAITI et al., 2007), a casca de arroz: 13% (TENG et al., 1997) e o bagaço de sorgo: 9,5% (CARDOSO et al., 2011).

Tabela 4.6: Resultados de análise imediata para o resíduo de tabaco.

Análise imediata	Porcentagem [%]
Teor de voláteis	$65,39 \pm 0,21$
Cinzas	$17,04 \pm 0,11$
Umidade (base úmida)	$16,18 \pm 0,10$
Carbono fixo	$1,39 \pm 0,08$

#### 4.1.7 Composição química

As porcentagens de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos para o resíduo de tabaco são apresentadas na Tabela 4.7. Valores médios e de desvios padrão apresentados para a composição química do resíduo de tabaco são referentes às análises de duas amostras de biomassa, portanto, estão relacionados aos diferentes resultados obtidos para as mesmas.

Os resultados encontrados são comuns para biomassa. A composição de materiais fibrosos é variável e teores de celulose, hemicelulose e lignina referentes à casca de arroz:

35-45%, 19-25% e 20%, respectivamente (YAO et al., 2008); são semelhante aos obtidos neste estudo.

Tabela 4.7: Resultados de composição química para o resíduo de tabaco.

Componente	Porcentagem [%]
Celulose	$30,30 \pm 1,77$
Hemicelulose	$13,03 \pm 1,35$
Lignina	$20,37 \pm 0,34$
Extrativos	$18,78 \pm 0,12$

## 4.2 Análises termogravimétricas

Para o cálculo dos parâmetros cinéticos da pirólise do resíduo de tabaco foram analisadas as curvas de perda de massa (TG) e derivada de perda de massa (DTG) obtidas experimentalmente para cada taxa de aquecimento empregada nos testes não-isotérmicos. As curvas TG e DTG são mostradas na Figura 4.7.

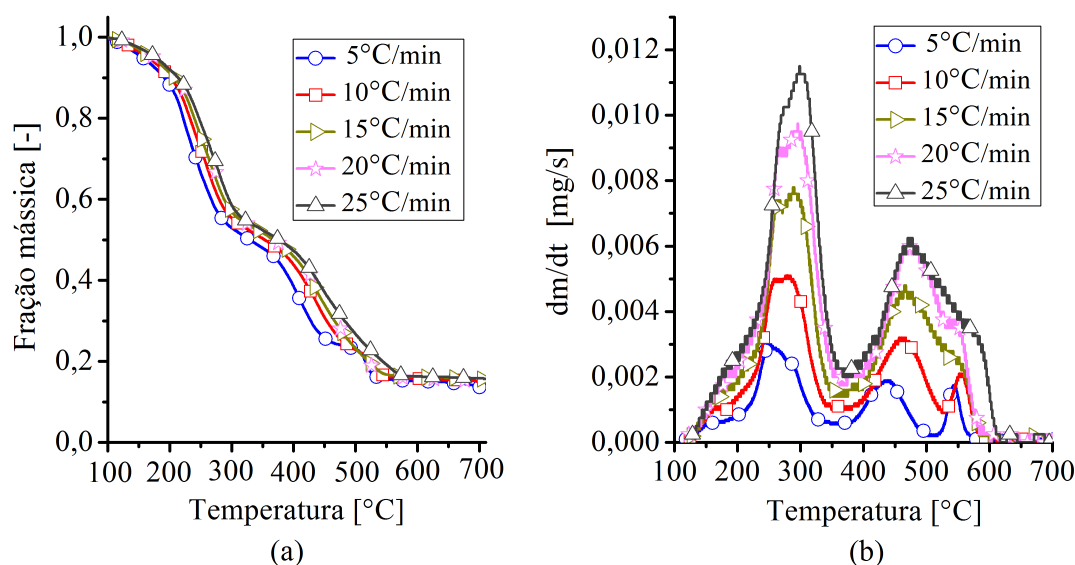


Figura 4.7: Curvas (a) TG e (b) DTG para o resíduo de tabaco.

### 4.2.1 Modelos de reação global

Os resultados para os modelos de Kissinger, Osawa, Kissinger-Akahira-Sunose, Starink e Friedman são apresentados a seguir. Para utilizar esses modelos foi necessário selecionar alguns valores de conversão, como definido na Equação 2.6. Como se sabe, cada taxa de

aquecimento gera uma reação diferente para o material, e esses modelos analisam as temperaturas distintas em que cada conversão é atingida, variando-se a taxa de aquecimento. Seis valores de conversão foram utilizados para o resíduo do tabaco, esses valores variaram entre 0,05 e 0,60. A regressão linear para o modelo de Kissinger é apresentada na Figura 4.8. As regressões lineares para os modelos de Ozawa e Kissinger-Akahira-Sunose são mostradas na Figura 4.9. As regressões lineares para os modelos de Starink e Friedman são expostas na Figura 4.10.

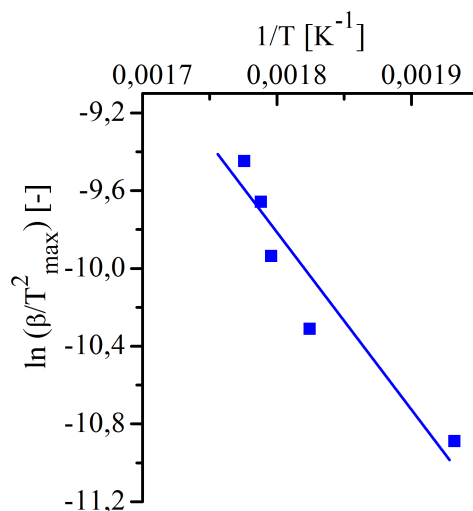


Figura 4.8: Regressão linear para identificação de parâmetros cinéticos: modelo de Kissinger.

O modelo de Kissinger resultou em uma regressão linear  $-8521,75a + 5,49$ , com  $R^2=0,89$ ; o valor de energia de ativação calculado foi  $E_a=70,8\text{kJ/mol}$ .

Quanto maior a temperatura, mais efetiva a presença de produtos gerados em reações primárias durante a análise de TGA e consequentemente, maior a ocorrência de reações secundárias. Esse fato é comprovado observando-se nas Figuras 4.9 e 4.10 tendências de não paralelismo para os valores de conversão mais altos; que podem ser atribuídas à decomposição significativa dos produtos das reações primárias, modificando o mecanismo de reação. No entanto, na biomassa existem compostos que reagem a altas temperaturas, como oxalatos e carbonatos (VASSILEV et al., 2010), assim os valores calculados para altas conversões foram considerados no valor médio de energia de ativação.

Os resultados de regressão linear obtidos para os modelos de Ozawa e Kissinger-Akahira-Sunose são apresentados nas Tabelas 4.8 e 4.9, respectivamente. Assim como os coeficientes de determinação e os valores de  $E_a$ . Os resultados de regressão linear encontrados para os modelos de Starink e Friedman são mostrados nas Tabelas 4.10 e 4.11, respectivamente. Também são apresentados os coeficientes de determinação e os valores de  $E_a$ .

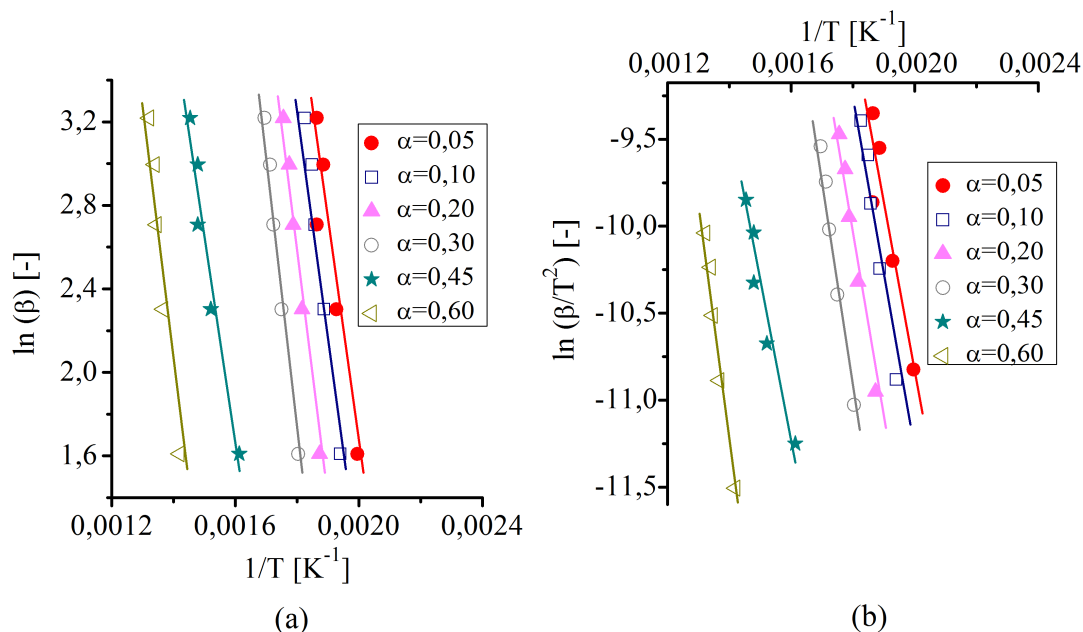


Figura 4.9: Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos: (a) modelo de Ozawa, (b) modelo de Kissinger-Akahira-Sunose.

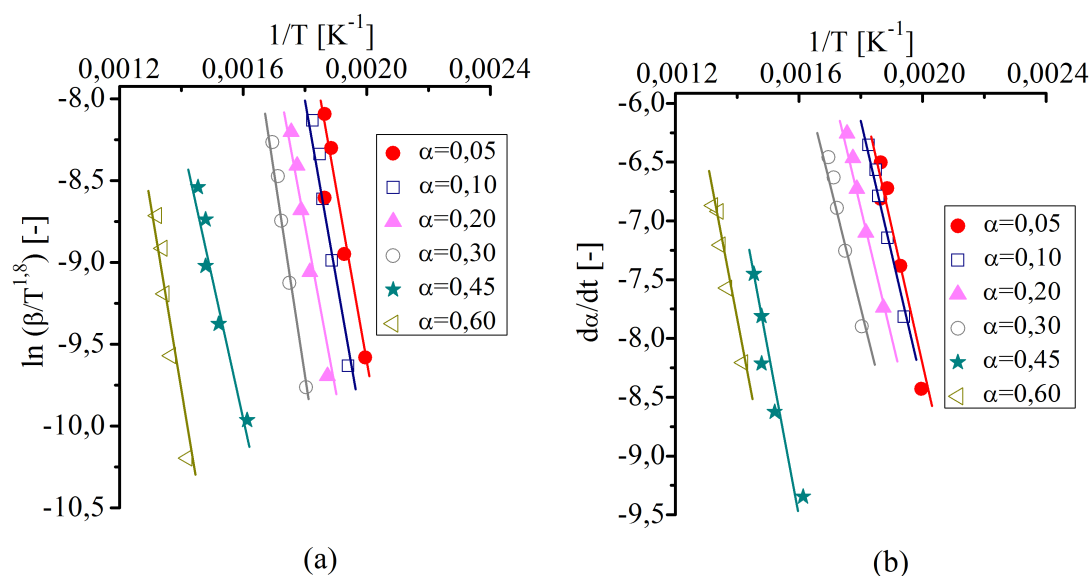


Figura 4.10: Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos: (a) modelo de Starink, (b) modelo de Friedman.

A resolução do modelo de Ozawa apresentou  $E_a$  média de 105,9kJ/mol; a do modelo de Kissinger-Akahira-Sunose 101,6kJ/mol; valores próximos. O modelo de Starink resultou em  $E_a$  média de 143,1kJ/mol, valor superior ao encontrado através do método de Ozawa. O resultado de  $E_a$  média obtido empregando-se o modelo de Friedman foi de 108,6kJ/mol.

Os resultados obtidos nesse estudo para os métodos isoconversionais aplicados à pirólise de resíduo de tabaco foram, de forma geral, inferiores aos encontrados em trabalhos

Tabela 4.8: Resultados para o modelo de Ozawa.

X	Linearização (c)	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> [kJ/mol]
0,05	$-10743,57a + 23,06$	0,88	84,8
0,10	$-14319,30a + 29,36$	0,99	113,1
0,20	$-13842,08a + 27,50$	0,99	109,3
0,30	$-14989,81a + 28,60$	0,99	118,4
0,45	$-9839,97a + 17,41$	0,95	77,7
0,60	$-16707,58a + 25,26$	0,98	132,0
<b>Média</b>			<b>105,9</b>

Tabela 4.9: Resultados para o modelo de Kissinger-Akahira-Sunose.

X	Linearização (c)	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> [kJ/mol]
0,05	$-9706,12a + 8,56$	0,86	80,7
0,10	$-13257,80a + 14,80$	0,99	110,2
0,20	$-2740,84a + 12,90$	0,99	105,9
0,30	$-13847,53a + 13,90$	0,99	115,1
0,45	$-8538,30a + 2,46$	0,94	70,9
0,60	$-15250,12a + 10,10$	0,97	126,7
<b>Média</b>			<b>101,6</b>

Tabela 4.10: Resultados para o modelo de Starink.

X	Linearização (c)	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> [kJ/mol]
0,05	$-9802,75a + 9,99$	0,86	134,4
0,10	$-13337,40a + 16,23$	0,99	146,8
0,20	$-12844,49a + 14,32$	0,99	145,2
0,30	$-13949,39a + 15,35$	0,99	148,8
0,45	$-8661,58a + 3,94$	0,94	130,0
0,60	$-15392,52a + 11,59$	0,97	153,4
<b>Média</b>			<b>143,1</b>

Tabela 4.11: Resultados para o modelo de Friedman.

X	Linearização (c)	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> [kJ/mol]
0,05	$-13646,42a + 18,90$	0,96	113,4
0,10	$-12933,50a + 17,38$	0,99	107,5
0,20	$-12712,03a + 16,06$	0,99	105,7
0,30	$-13503,92a + 16,47$	0,98	112,3
0,45	$-11156,45a + 8,53$	0,91	92,7
0,60	$-14446,81a + 12,32$	0,97	120,1
<b>Média</b>			<b>108,6</b>

anteriores referentes a outras biomassas. As diferenças dos resultados obtidos variando-se a biomassa são atribuídas à composição diversificada de cada material.

Riegel et al. (2008) encontraram  $E_a$  de 180kJ/mol para a reação isoconversional da Acácia negra, utilizando o modelo de Ozawa e 170kJ/mol empregando o modelo de

Kissinger. Yao et al. (2008) utilizaram os modelos de Kissinger e de Friedman para calcular a  $E_a$  de 11 biomassas fibrosas, como madeira, bambu, resíduos agrícolas, juta, linho; os resultados encontrados para o modelo de Kissinger variaram entre 146,0 e 176,2 kJ/mol; para o modelo de Friedman entre 161,5 e 197,6 kJ/mol.

### 4.2.2 Modelo de reações paralelas e independentes

Empregando-se os algoritmos apresentados no *Apêndice A*, as curvas TG e DTG para o resíduo de tabaco foram calculadas segundo o modelo de reações paralelas e independentes. As Figuras de 4.11 a 4.15 apresentam as comparações entre curvas experimentais e calculadas para a taxas de aquecimento de 5, 10, 15, 20 e 25°C/min.

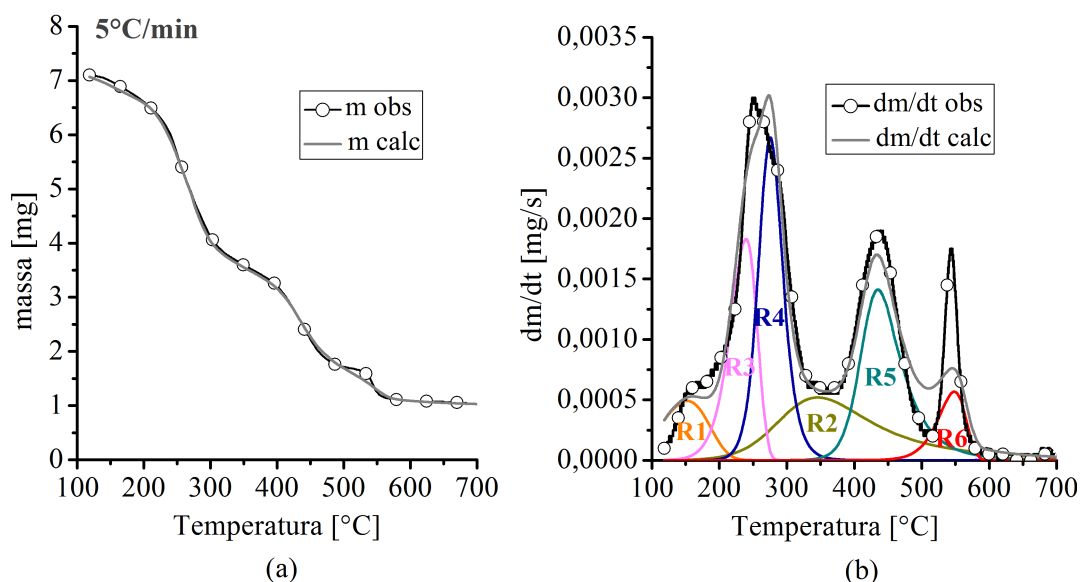


Figura 4.11: Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes, taxa de 5°C/min: (a) curvas TG, (b) curvas DTG.

A identificação dos picos em relação à composição não é simples devido à constituição complexa da biomassa. O primeiro pico (R1) para o resíduo do tabaco corresponde aos processos que ocorrem a baixas temperaturas, incluindo a decomposição térmica de açúcares e pectina, e a volatilização de espécies que reagem neste domínio (VASSILEV et al., 2010). A forma e a posição do segundo pico (R2) sugerem uma reação com a lignina como componente principal, uma vez que a lignina apresenta uma decomposição gradual ao longo de um amplo intervalo de temperatura de 200-850°C (VAMVUKA et al., 2003). O terceiro (R3) e o quarto (R4) picos apresentam características de decomposição de hemicelulose e celulose, respectivamente (VÁRHEGYI et al., 2009), pois a fração majoritária da hemicelulose se decompõe entre 160-360°C e da celulose entre 240-390°C (VAMVUKA et al., 2003). O quinto (R5) e o sexto (R6) picos incluem a decomposição de espécies que são voláteis em altas temperaturas, como alguns oxalatos, carbonatos, sulfetos (BOKELMAN;



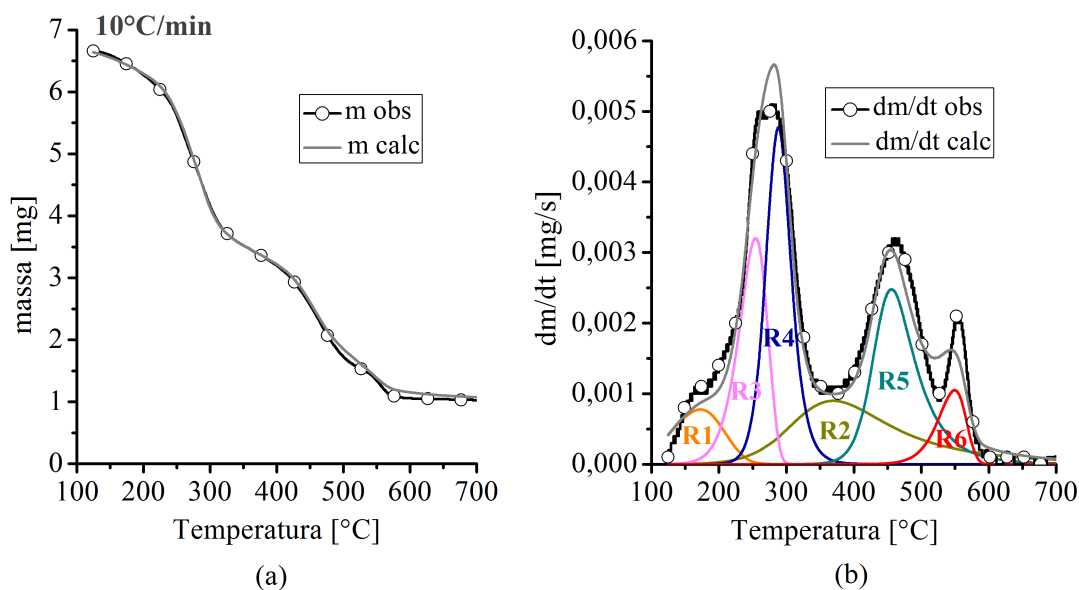


Figura 4.12: Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes, taxa de 10°C/min: (a) curvas TG, (b) curvas DTG.

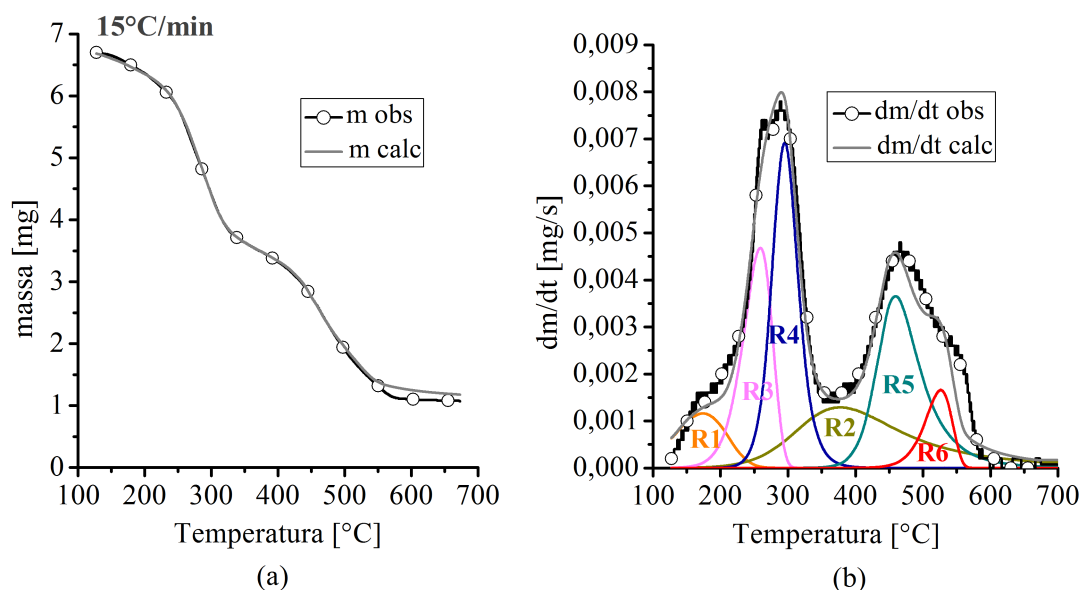


Figura 4.13: Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes, taxa de 15°C/min: (a) curvas TG, (b) curvas DTG.

RYAN, 1985; VASSILEV et al., 2010), fosfatos inorgânicos, cloretos e sulfatos, além de sílica (BOKELMAN; RYAN, 1985); estes compostos estão presentes em baixas quantidades na composições de biomassa (VASSILEV et al., 2010).

A degradação de *char* ocorre em altas temperaturas, como mencionado na *seção 2.4.4*. Por isso é razoável aceitar que as últimas reações (R5 e R6) envolvam a volatilização do *char* formado durante a reação primária de pirólise do resíduo do tabaco (FISHER et al., 2002).

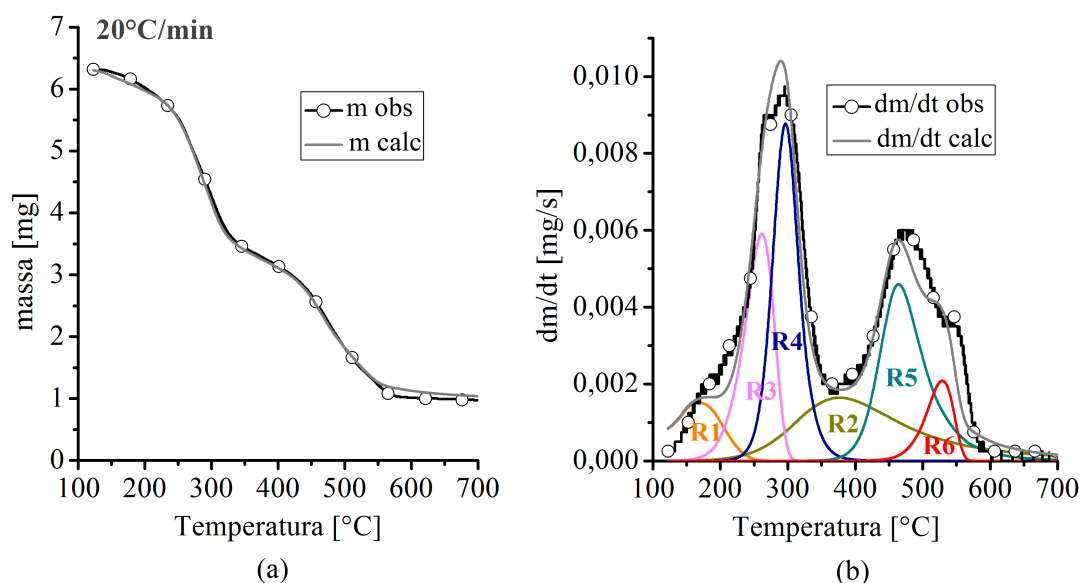


Figura 4.14: Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes, taxa de 20°C/min: (a) curvas TG, (b) curvas DTG.

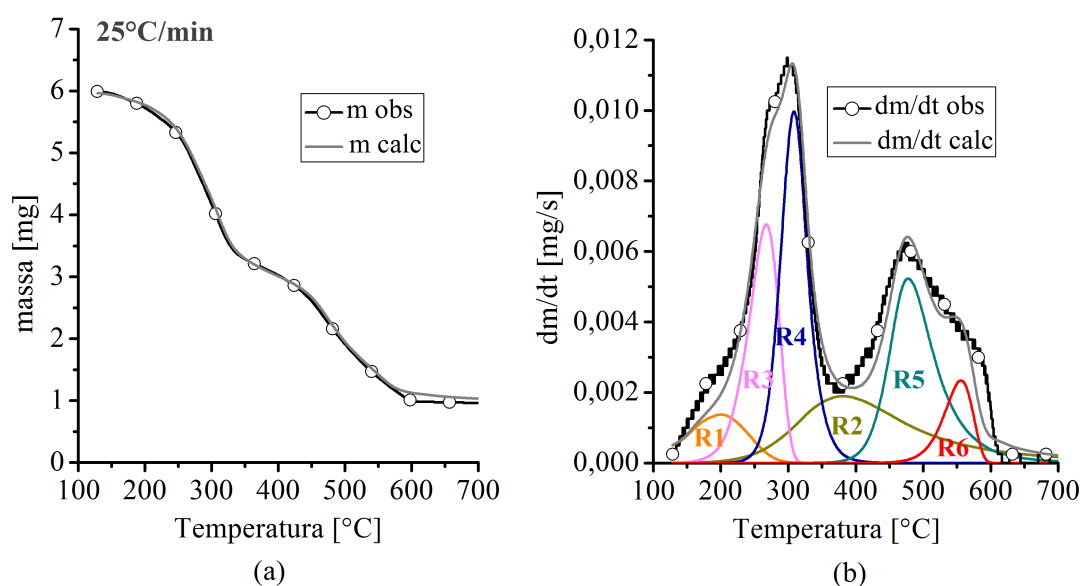


Figura 4.15: Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes, taxa de 25°C/min: (a) curvas TG, (b) curvas DTG.

As reações pirolíticas ocorrem simultaneamente, mas a maior parte da decomposição térmica de um componente pode ser identificada em um determinado intervalo de temperatura; assim, cada reação, R1, R2, R3 e R4, representa a decomposição de um componente majoritário e supõe-se que volatilizações de outros constituintes menos significativos, em termos de massa, também possam ocorrer.

A Tabela 4.12 apresenta os parâmetros ajustados para a decomposição do resíduo de tabaco, calculados para as taxas de aquecimento empregadas. A análise da Tabela 4.12 indica que os valores das energias de ativação das reações que ocorrem durante a

decomposição do resíduo de tabaco não apresentaram variação significativa em relação à taxa de aquecimento.

Tabela 4.12: Resultados do modelo de reações paralelas e independentes para o resíduo de tabaco:  $\beta$  em [ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ],  $E_a$  em [ $\text{kJ}/\text{mol}$ ] e  $k_0$  dependente da ordem da reação.

$\beta$	Parâmetros	R1	R2	R3	R4	R5	R6
	$n_i$	1	3	1	2	3	1
5	$E_a$	40,1	71,8	110,0	200,9	248,2	268,3
	$k_0$	$1,8 \cdot 10^2$	$1,8 \cdot 10^3$	$6,9 \cdot 10^8$	$8,9 \cdot 10^{16}$	$9,9 \cdot 10^{15}$	$4,9 \cdot 10^{14}$
10	$E_a$	39,8	72,3	110,5	203,0	250,2	269,3
	$k_0$	$1,8 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^3$	$6,9 \cdot 10^8$	$9,5 \cdot 10^{16}$	$7,9 \cdot 10^{15}$	$1,1 \cdot 10^{15}$
15	$E_a$	39,8	71,3	110,5	203,0	250,2	270,3
	$k_0$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^3$	$7,9 \cdot 10^8$	$7,9 \cdot 10^{16}$	$9,5 \cdot 10^{15}$	$6,2 \cdot 10^{15}$
20	$E_a$	39,8	71,3	110,5	203,0	250,2	269,3
	$k_0$	$4,0 \cdot 10^2$	$3,0 \cdot 10^3$	$9,5 \cdot 10^8$	$9,9 \cdot 10^{16}$	$9,9 \cdot 10^{15}$	$6,2 \cdot 10^{15}$
25	$E_a$	39,4	71,3	111,0	206,0	253,2	276,3
	$k_0$	$1,8 \cdot 10^2$	$3,2 \cdot 10^3$	$8,9 \cdot 10^8$	$7,9 \cdot 10^{16}$	$7,9 \cdot 10^{15}$	$5,0 \cdot 10^{15}$

O fator de frequência e a energia de ativação indicam a rapidez e a facilidade para a reação ocorrer. Quanto maior o fator de frequência e menor a energia de ativação, mais rápido e fácil para a reação de pirólise acontecer (LUANGKIATTIKHUN et al., 2008).

A Tabela 4.13 lista os coeficientes de determinação e desvios para as curvas TG e DTG, obtidos nos ajustes para a decomposição térmica do resíduo de tabaco.

Tabela 4.13: Coeficientes de determinação e desvios para os ajustes do modelo de reações paralelas e independentes.

$\beta$ [ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ]	$R^2$ para TG	Desvio para TG [%]	$R^2$ para DTG	Desvio para DTG [%]
5	0,999	0,758	0,926	7,151
10	0,999	0,872	0,969	4,771
15	0,998	1,001	0,968	4,751
20	0,999	0,997	0,957	5,663
25	0,998	1,065	0,969	4,540

Observa-se que os modelos de reação global descrevem bem as reações principais do modelo de reações paralelas e independentes para o resíduo do tabaco, R2 e R4 (lignina e celulose, respectivamente). O mecanismo de pirólise de determinada biomassa é semelhante ao mecanismo de volatilização de seus constituintes majoritários, portanto os mecanismos de degradação de uma biomassa com altos teores de lignina e celulose são

semelhantes aos mecanismos referentes aos padrões de lignina e celulose (BLASI; BRANCA, 2001; WHITE et al., 2011).

A interpretação mais razoável para a cinética global de primeira ordem é admitir a representação da energia de ativação de uma etapa determinante de um complexo mecanismo (VÁRHEGYI et al., 1997). Assim, como esperado, os modelos de única etapa de reação descreveram a reação global de degradação e os resultados foram influenciados principalmente pelos componentes majoritários em massa.

Fisher et al. (2002) relataram valores de  $E_a=210\text{kJ/mol}$  e  $k_0=1,25\cdot 10^{16}\text{s}^{-1}$  para a decomposição de celulose, considerando-se uma reação única de primeira ordem. Para a hemicelulose, uma reação de primeira ordem com duas etapas consecutivas foi identificada, as energias de ativação estimadas e os fatores pré-exponenciais para essas duas etapas foram  $E_{a1}=168\text{kJ/mol}$  e  $k_{01}=2,51\cdot 10^{15}\text{s}^{-1}$ ;  $E_{a2}=104\text{kJ/mol}$  e  $k_{02}=1,99\cdot 10^7\text{s}^{-1}$ . As energias de ativação para as reações secundárias (*char*) foram 151 e 244kJ/mol para a celulose e hemicelulose, respectivamente.

Várhegyi et al. (2009) identificaram valores de ativação de energia de 196, 203 e 251kJ/mol para reações com predomínio de hemicelulose, celulose e componentes minoritários do tabaco, respectivamente. Os valores de  $k_0$  foram de  $8,12\cdot 10^{16}\text{s}^{-1}$ ;  $7,41\cdot 10^{15}\text{s}^{-1}$  e  $4,07\cdot 10^{18}\text{s}^{-1}$ . As amostras de tabaco apresentaram baixos teores de lignina, cerca de 4%, assim a decomposição da lignina foi considerada como parte de outras reações com predominância de componentes majoritários.

Manyà et al. (2003) estudaram a decomposição do bagaço de cana e encontraram valores de 194,0; 243,3 e 53,6kJ/mol para energias de ativação de reações com predomínio de hemicelulose, celulose e lignina, respectivamente.

Para biomassas distintas, em uma determinada faixa de temperatura, a decomposição de diferentes compostos minoritários e a ação catalítica de minerais presentes na biomassa provavelmente ocorrem, modificando a cinética das reações principais. Portanto, a comparação dos parâmetros cinéticos para os componentes de biomassas distintas é limitada.

### 4.2.3 Testes isotérmicos

Parâmetros cinéticos e a volatilização da biomassa analisada foram avaliados por meio de testes isotérmicos de termogravimetria. Análises isotérmicas (temperatura estável por tempo determinado) foram executadas, mas não apresentaram resultados consistentes.

É necessário um aquecimento dinâmico para se atingir a temperatura desejada

para a realização do teste isotérmico. Em outras palavras, é necessário aquecer a amostra da temperatura ambiente até uma temperatura específica (geralmente entre 200 e 600°C) para que o teste isotérmico seja realizado.

A biomassa é constituída de vários componentes que apresentam diferentes faixas de degradação, de modo que o aquecimento dinâmico para permitir cada ensaio isotérmico faz com que a volatilização de uma parte diferente da biomassa ocorra.

Analisando a Figura 4.16 pode-se observar que um teste isotérmico para o resíduo do tabaco realizado a 200°C desconsidera a presença da maioria dos açúcares e pectina; assim como um teste a 500°C desconsidera a presença da maioria dos açúcares, pectina, celulose, hemicelulose e uma considerável fração de lignina (CARDOSO et al., 2011). Observa-se que os testes isotérmicos para o resíduo de tabaco analisaram o material com degradações prévias e distintas para cada taxa de aquecimento. Assim, a composição do resíduo analisado em cada teste isotérmico era diferente, e esta provavelmente é a razão para a inconsistência dos resultados obtidos.

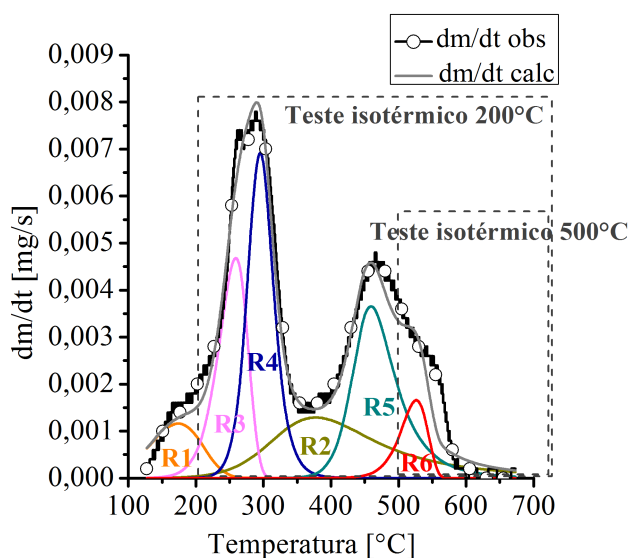


Figura 4.16: Representação da degradação precedente aos testes isotérmicos para o resíduo de tabaco.

## 4.3 Pirólise analítica

Os resultados obtidos para a pirólise analítica do resíduo de tabaco puro e acrescido de sais inorgânicos são apresentados a seguir.

### 4.3.1 Análise de cromatogramas

Os cromatogramas referentes à pirólise analítica do resíduo de tabaco puro e adicionado de 10% de sais inorgânicos ( $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{MgCl}_2$ ) a 400, 500, 600 e 700°C são apresentados nas Figuras 4.17, 4.18 e 4.19.

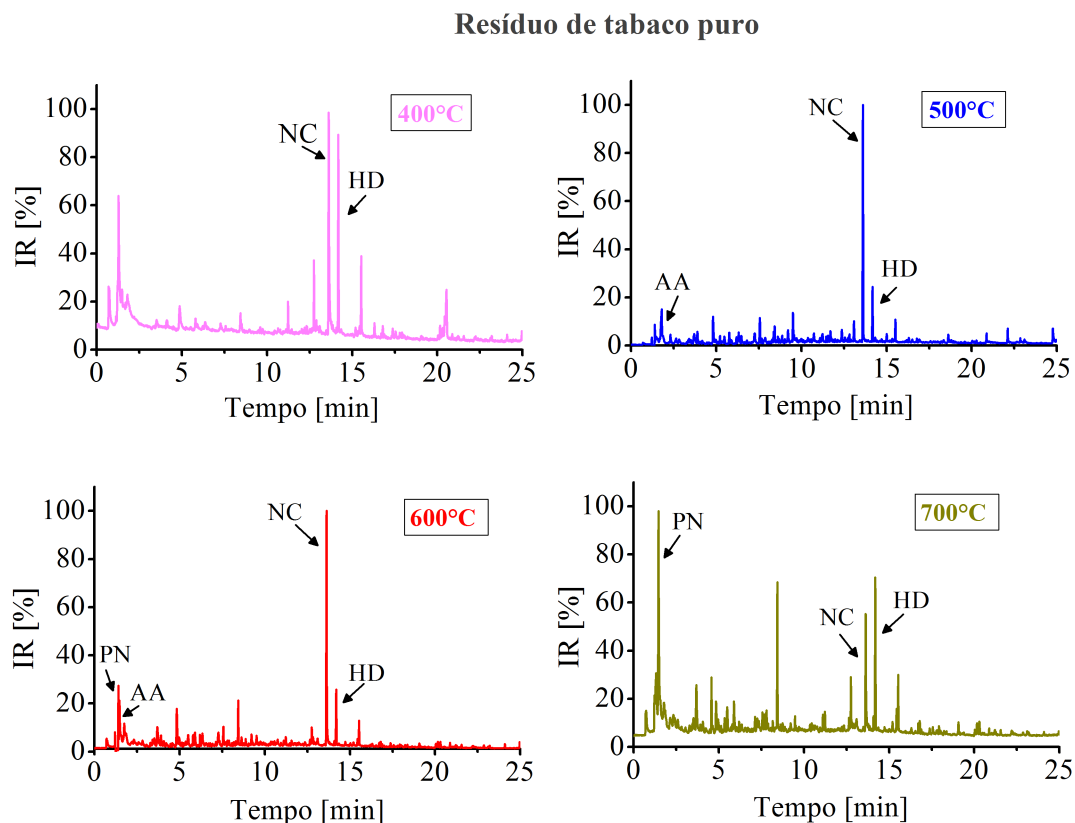


Figura 4.17: Cromatogramas referentes à pirólise analítica de resíduo de tabaco puro.

Na Figura 4.17 observa-se a variação na geração de compostos com relação à temperatura de pirólise do resíduo de tabaco puro. Os cromatogramas (incluindo réplicas) e a relação de compostos gerados na pirólise do resíduo puro estão disponíveis no *Apêndice B*. Foram identificados em cada análise os principais compostos (maiores áreas de pico) gerados pela reação pirolítica, assim, o número de compostos identificados variou com a temperatura de reação.

A separação de compostos presentes no bio-óleo é viável para compostos predominantes ou grupos funcionais que apresentem conteúdos significativos, já que as técnicas de separação são complexas e financeiramente onerosas (BRIDGWATER, 2004).

A 400°C os principais compostos detectados nos vapores da pirólise rápida do resíduo de tabaco puro foram nicotina (*Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)*), identificada como NC e hexadecano (HD), os outros compostos formados foram hidrocarbonetos de cadeia longa como dodecano e tridecano, além de um álcool 3,3-dimetilbutane-2-ol e

o limoneno (composto aromático). Acredita-se que a nicotina detectada nos vapores pirolíticos seja proveniente da volatilização desse composto que é característico do resíduo de tabaco, e não da geração através da reação térmica. A 400°C, dentre os principais compostos gerados, não foi identificada a formação de alguns produtos típicos da pirólise de biomassa, como aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e compostos fenólicos (PATTIYA et al., 2008; QIANG et al., 2009; AZEEZ et al., 2011; MIHALCIK et al., 2011), o que caracteriza a reação pirolítica incompleta da biomassa.

Na pirólise rápida de resíduo de tabaco puro a 500°C, o conteúdo de nicotina nos vapores foi acrescido, já que o pico referente a esse composto é bem mais significativo em termos de porcentagem de área que o pico observado a 400°C. Outros compostos identificados foram ácido acético (AA) e hexadecano. Hidrocarbonetos, cetonas, álcoois, aldeídos, aromáticos e derivados da nicotina, como piridina e pirrol, também foram detectados.

Hidrocarbonetos, cetonas, álcoois, aldeídos, ácidos carboxílicos, aromáticos e derivados da nicotina também foram identificados como produtos da reação pirolítica de resíduo de tabaco puro realizada a 600°C. Nessa temperatura, nicotina como principal composto, ácido acético e hexadecano também foram detectados, além do álcool insaturado 4-penten-1-ol (PN), que apresentou formação significativa.

O álcool 4-penten-1-ol é o principal produto gerado a 700°C na pirólise rápida de resíduo de tabaco puro, o pico referente à nicotina é menos expressivo comparado aos picos desse composto identificados nas reações pirolíticas a 500 e 600°C. O hexadecano também foi identificado nessa temperatura, além de outros produtos como hidrocarbonetos, cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, aromáticos e derivados da nicotina.

Na Figura 4.18 observa-se os cromatogramas referentes à pirólise do resíduo de tabaco adicionado de 10% em massa de  $\text{ZnCl}_2$ , para as diferentes temperaturas empregadas. Os cromatogramas (incluindo réplicas) e a relação de compostos gerados na pirólise do resíduo de tabaco adicionado de 10% de  $\text{ZnCl}_2$  estão disponíveis no *Apêndice C*. Também para a biomassa adicionada de  $\text{ZnCl}_2$  foram identificados os compostos com conteúdos mais significativos gerados pela reação pirolítica e o número de produtos identificados variou com a temperatura de reação.

A 400°C os principais compostos identificados na pirólise rápida do resíduo de tabaco adicionado de 10% de  $\text{ZnCl}_2$  foram nicotina e hexadecano, outros compostos formados foram ácido acético e furfural (FF). Em comparação com os resultados obtidos para a pirólise de resíduo de tabaco puro a 400°C, observou-se a formação de um número maior de produtos, ou seja, um número maior de picos cromatográficos. Além disso, produtos como aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e compostos fenólicos, que não foram identificados na pirólise de resíduo puro a 400°C foram detectados nos produtos da reação

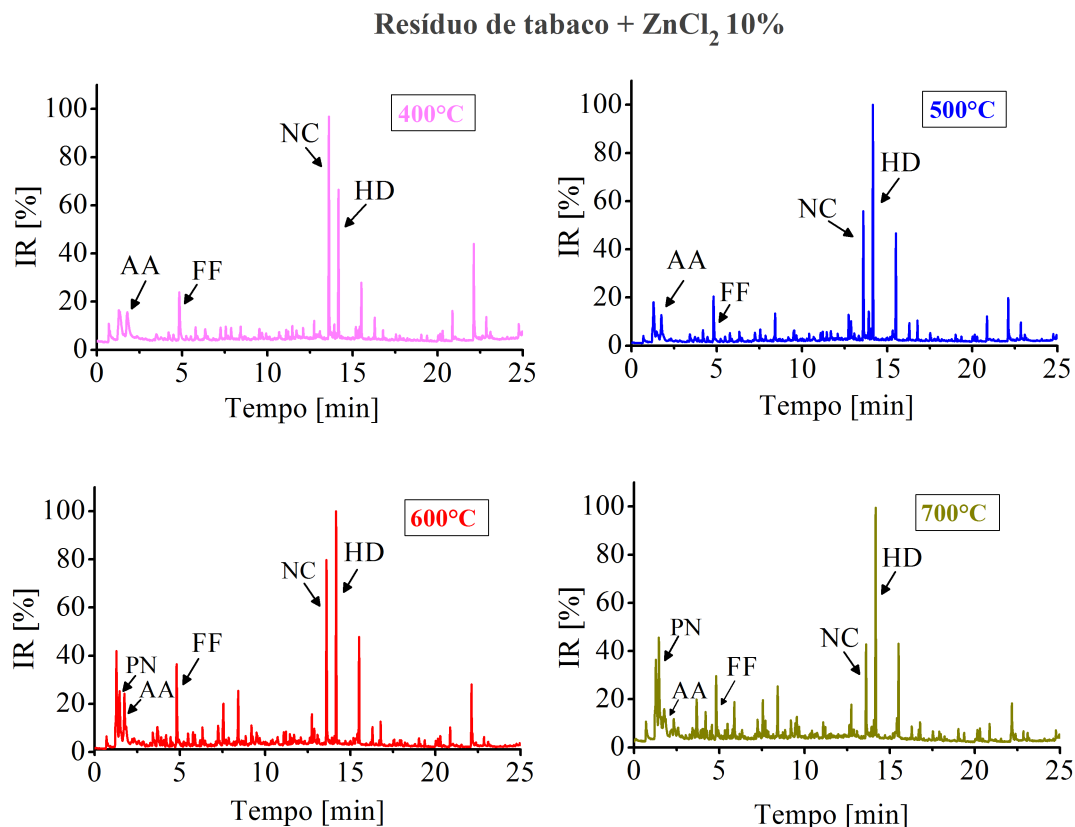


Figura 4.18: Cromatogramas referentes à pirólise analítica de resíduo de tabaco + 10% de  $\text{ZnCl}_2$ .

pirolítica do resíduo de tabaco adicionado de 10% de  $\text{ZnCl}_2$ ; evidenciando a ação catalítica do aditivo.

Na pirólise de resíduo de tabaco adicionado de 10% de  $\text{ZnCl}_2$  a 500°C a produção de hexadecano é a mais expressiva em termos de conteúdo, já que o pico referente a esse composto é o mais significativo no cromatograma. Também nessa temperatura foram identificados nicotina, ácido acético e furfural; além de hidrocarbonetos, cetonas, álcoois, aldeídos e aromáticos. A pirólise do resíduo de tabaco adicionado de 10% de  $\text{ZnCl}_2$  a 500°C também apresentou um número maior de picos cromatográficos, comparado ao cromatograma gerado na reação pirolítica do resíduo puro nessa temperatura.

A 600°C a reação pirolítica de resíduo de tabaco acrescido de 10% de  $\text{ZnCl}_2$  também apresentou o hexadecano como principal composto gerado. Além de ácido acético, furfural e nicotina, foi identificado o álcool insaturado 4-penten-1-ol, de forma similar ao que ocorreu para a pirólise de resíduo de tabaco puro a 600°C. Compostos típicos da pirólise de biomassa como hidrocarbonetos, cetonas, álcoois, aldeídos e aromáticos também foram detectados na reação realizada nessa temperatura.

O hexadecano foi o principal composto identificado também na reação pirolítica do resíduo de tabaco adicionado de 10% de  $\text{ZnCl}_2$  a 700°C. 4-penten-1-ol, ácido acético,



furfural e nicotina também foram detectados. Produtos típicos como hidrocarbonetos, cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos e aromáticos foram identificados no cromatograma.

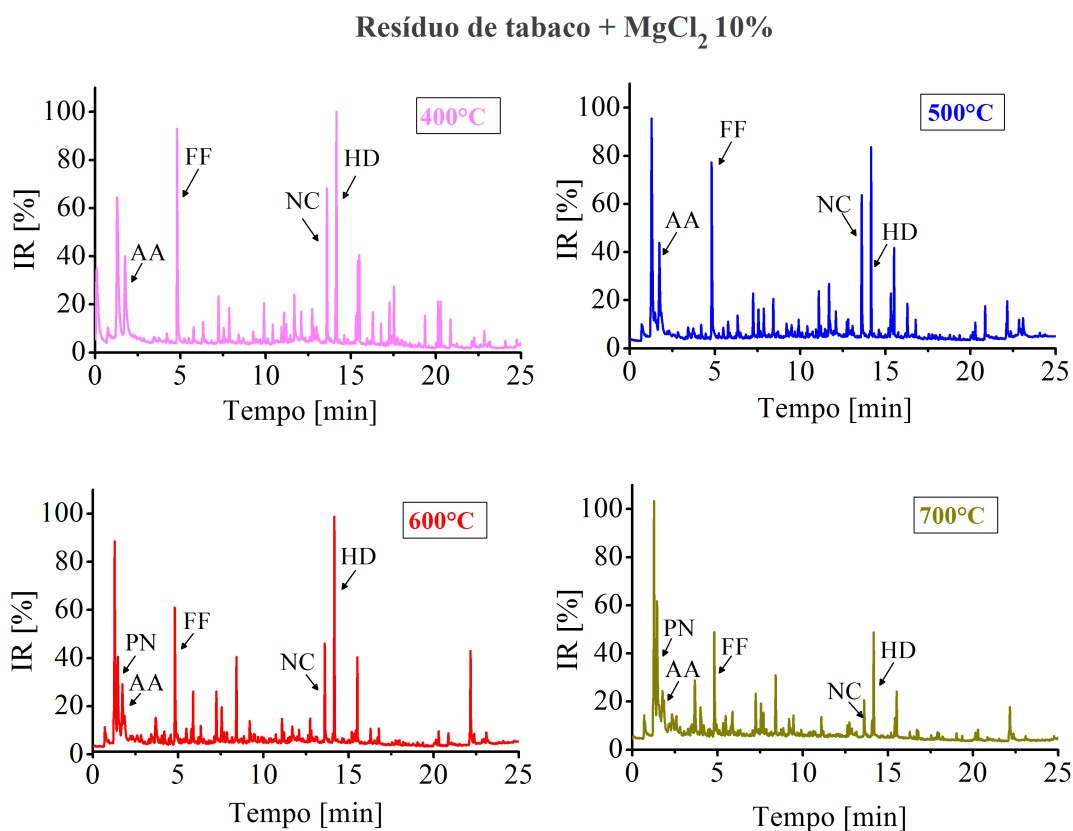


Figura 4.19: Cromatogramas referentes à pirólise analítica de resíduo de tabaco + 10% de  $\text{MgCl}_2$ .

Observa-se na Figura 4.19 os cromatogramas relacionados à pirólise do resíduo de tabaco adicionado de 10% em massa de  $\text{MgCl}_2$ , para as temperaturas estudadas. A relação de cromatogramas (incluindo réplicas) e de compostos gerados na pirólise do resíduo de tabaco adicionado de 10% de  $\text{MgCl}_2$  está disponível no *Apêndice D*. Também para a biomassa adicionada de  $\text{MgCl}_2$  foram identificados os compostos com conteúdos mais significativos gerados na pirólise, o número de compostos identificados variou com a temperatura de reação.

O principal composto gerado na pirólise rápida do resíduo de tabaco adicionado de 10% de  $\text{MgCl}_2$  a 400°C foi o hexadecano, outros compostos detectados foram ácido acético, furfural e nicotina. Comparando-se a reação do material adicionado de  $\text{MgCl}_2$  com a pirólise do material puro na mesma temperatura, observou-se a formação de um número maior de compostos; aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e compostos fenólicos não foram identificados na pirólise de resíduo puro a 400°C, mas foram detectados nos produtos gerados na pirólise de resíduo de tabaco adicionado de 10% de  $\text{MgCl}_2$ ; essas características evidenciam o efeito catalítico do aditivo, similar ao ocorrido para o material adicionado de  $\text{ZnCl}_2$ .

Ácido acético, furfural e nicotina são alguns compostos com conteúdos expressivos identificados para a pirólise de resíduo de tabaco adicionado de 10% de  $\text{MgCl}_2$  a  $500^\circ\text{C}$ ; também foram detectados hidrocarbonetos, cetonas, álcoois, aldeídos e aromáticos. O cromatograma referente a pirólise do resíduo de tabaco adicionado de 10% de  $\text{MgCl}_2$  a  $500^\circ\text{C}$  também apresentou um número maior de picos cromatográficos em comparação ao cromatograma gerado na reação pirolítica do resíduo puro.

A  $600^\circ\text{C}$  a reação pirolítica de resíduo de tabaco acrescido de 10% de  $\text{MgCl}_2$  apresentou o hexadecano como principal produto. Além de 4-penten-1-ol, ácido acético, furfural e nicotina foram identificados compostos característicos da pirólise de biomassa como hidrocarbonetos, cetonas, álcoois, aldeídos e aromáticos.

Alguns compostos importantes identificados na reação pirolítica do resíduo de tabaco adicionado de 10% de  $\text{MgCl}_2$  a  $700^\circ\text{C}$  foram 4-penten-1-ol, ácido acético, furfural, nicotina e hexadecano. Produtos típicos como hidrocarbonetos, cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos e aromáticos também foram detectados no cromatograma.

### 4.3.2 Compostos de interesse

Analisando-se os cromatogramas gerados para a pirólise analítica do resíduo de tabaco puro e adicionado de 10% de sais inorgânicos foram definidos alguns compostos de interesse, por possuírem valor agregado e por serem produzidos com conteúdos significativos. Os compostos selecionados para estudo da variação de seus conteúdos nos vapores pirolíticos considerando-se a influência da temperatura e da adição de 10% de sais inorgânicos foram ácido acético, furfural, nicotina, compostos fenólicos, limoneno e 4-penten-1-ol. A Figura 4.20 apresenta as estruturas químicas desses compostos.

O ácido acético é um ácido carboxílico utilizado como matéria-prima para a fabricação de acetato de vinila, precursor do ácido tereftálico, que é utilizado para produção de polietileno, empregado na fabricação de garrafas, fibras, etc (RASRENDRA et al., 2011). Ácidos carboxílicos podem ser isolados de líquidos pirolíticos através de destilação a vapor (GUO et al., 2010). Segundo Rasrendra et al. (2011), o ácido acético pode ser separado do bio-óleo por extração reativa líquido-líquido.

O furfural é um aldeído comum em vapores pirolíticos de biomassa. É um reagente orgânico para a produção de medicamentos, resinas, aditivos alimentares e aditivos de combustíveis (LU et al., 2011a). O furfural é identificado como um dos 30 mais valiosos compostos químicos derivados de biomassa (WERPY; PETERSEN, 2004). É também utilizado como solvente seletivo para o refino de óleos lubrificantes e combustíveis diesel, e como um intermediário químico na fabricação de solventes como o tetra-hidrofurano, metil-

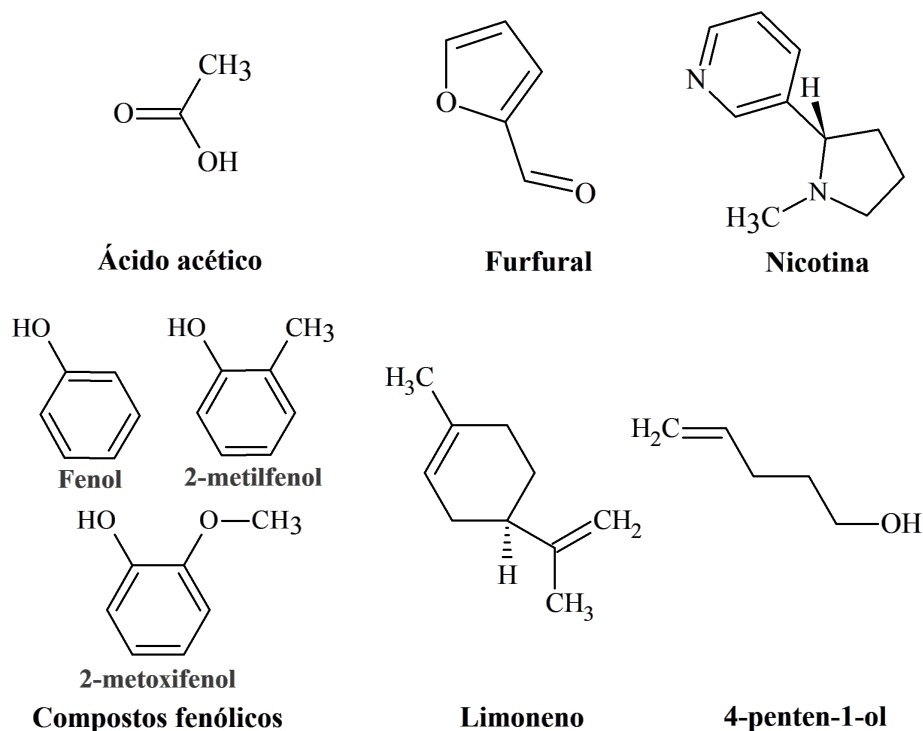


Figura 4.20: Compostos de interesse resultantes da pirólise do resíduo de tabaco.

tetra-hidrofurano e álcool furfurílico; além de ser empregado na fabricação de plásticos e agrotóxicos (YEMIS; MAZZA, 2011). A separação de aldeídos do bio-óleo pode ser realizada por destilação a vapor (GUO et al., 2010) e o furfural pode ser isolado através de separação por membranas de osmose reversa (SAGEHASHI et al., 2007).

A separação da nicotina do bio-óleo pode ser realizada juntamente com outros compostos através de destilação a vapor, gerando frações de bio-óleo (WANG et al., 2009), facilitando assim um posterior isolamento desse composto por outra técnica. A nicotina pode ser utilizada como reagente de laboratório; como precursora do ácido nicotínico, a denominada vitamina B3 (MADURO; AZNAR, 2007); ou como pesticida orgânico (BOOKER et al., 2010).

Os compostos fenólicos são aromáticos amplamente utilizados na produção de resinas e como aromatizantes na indústria alimentar (MCGRATH et al., 2009). Podem ser utilizados também na fabricação de adesivos e polímeros, além de serem intermediários na síntese de produtos farmacêuticos (ZILNIK; JAZBINSEK, 2012). Os compostos fenólicos podem ser separados do bio-óleo por técnicas como a destilação a vapor (GUO et al., 2010), separação por membranas de osmose reversa (SAGEHASHI et al., 2007) e extração por solvente (ZILNIK; JAZBINSEK, 2012).

O limoneno é o principal constituinte dos óleos cítricos (WANG et al., 2007). É usado como aromatizante na fabricação de alimentos e adicionado a produtos de limpeza para

proporcionar fragrância de limão e laranja (HAKIM et al., 2000). Altas doses de limoneno possuem atividade anti cancerígena e apresentam baixa toxicidade (MORSE; TOBUREM, 1996). Também pode ser separado do bio-óleo juntamente com outros compostos através de destilação a vapor, gerando frações de bio-óleo (WANG et al., 2009) e facilitando seu posterior isolamento.

De acordo com Sato et al. (2008), o 4-penten-1-ol é um álcool insaturado industrialmente importante por ser componente de aromatizantes, medicamentos, produtos agrícolas e polímeros. A destilação a vapor pode separar álcoois em conjunto com outros compostos em frações de bio-óleo (WANG et al., 2009) e assim facilitar o isolamento de um álcool específico.

### 4.3.3 Efeito da temperatura e de 10% de aditivos

Como discutido na *seção 4.3.1* a pirólise para o resíduo de tabaco puro a 400°C se mostrou incompleta. Os conteúdos de ácido acético, furfural, nicotina, compostos fenólicos, limoneno e 4-penten-1-ol identificados para essa temperatura (resíduo puro e adicionado de 10% de sais inorgânicos) são apresentados na Figura 4.21(a). Os conteúdos de compostos oxigenados, cetonas e aldeídos, ácidos carboxílicos e hexadecano são mostrados na Figura 4.21(b). Os motivos para o estudo da variação de conteúdo para os compostos presentes na Figura 4.21(b) serão apresentados na seção seguinte.

Como as análises foram realizadas em réplica, amostras distintas foram empregadas, assim, valores médios e desvios são relativos às diferenças entre amostras de resíduo de tabaco e não às medidas realizadas pelo CG/MS. Ressaltando que, por motivos apresentados na *seção 3.4.3*, as porcentagens de áreas de picos cromatográficos são mencionadas, mas a comparação em termos de conteúdos de compostos é relativa.

Percebe-se na Figura 4.21(a) que o composto que apresentou maior conteúdo nos vapores pirolíticos de resíduo de tabaco gerados a 400°C tanto para o material puro quanto para o adicionado de 10% de  $\text{ZnCl}_2$  foi a nicotina, com porcentagens de área de pico cromatográfico de cerca de 22%, já para o material adicionado de 10% de  $\text{MgCl}_2$  o composto mais significativo gerado a 400°C foi o furfural, com área de pico de aproximadamente 14%. O ácido acético foi produzido somente na pirólise do material acrescido de sais inorgânicos, assim como o furfural e os compostos fenólicos. O limoneno foi detectado, com baixas porcentagens de área, apenas para a pirólise do material puro.

Na Figura 4.21(b) observa-se que a pirólise de resíduo de tabaco +10% de  $\text{ZnCl}_2$  a 400°C produziu os vapores mais ricos em compostos oxigenados (cerca de 58% de área de pico cromatográfico) e ácido carboxílicos (aproximadamente 35% de área de pico).

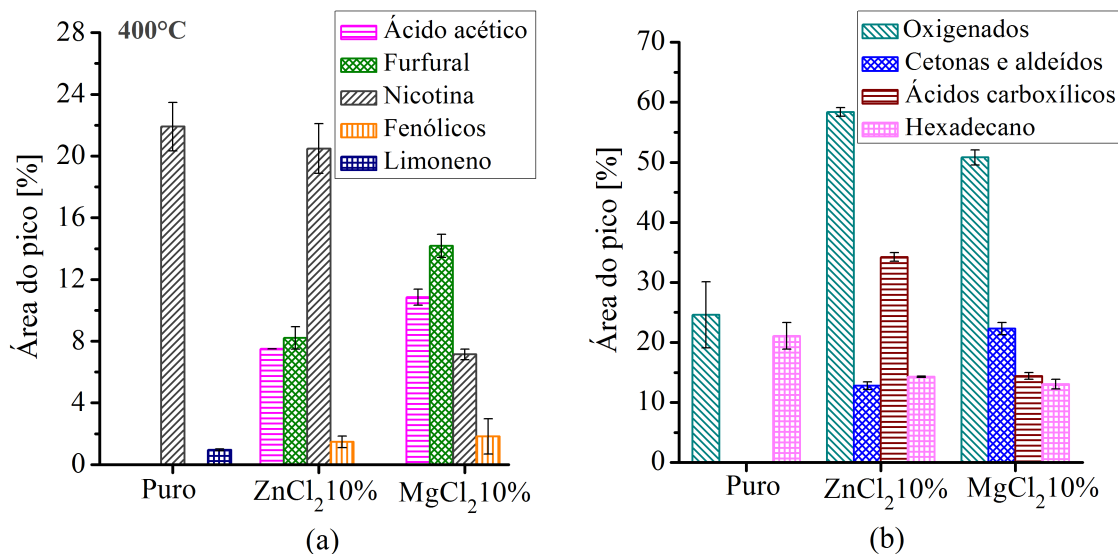


Figura 4.21: Porcentagens de área de pico cromatográfico para produtos da micro pirólise do resíduo de tabaco à 400°C.

Porcentagens de área de pico cromatográfico de compostos oxigenados de cerca de 25% foram detectadas na pirólise de resíduo puro, e para o material acrescido de 10% de MgCl<sub>2</sub> o valor foi de aproximadamente 53%.

A variação dos conteúdos de ácido acético, furfural, nicotina, compostos fenólicos, limoneno e 4-penten-1-ol foi avaliada para 500, 600 e 700°C, e é apresentada nas Figuras 4.22, 4.23 e 4.24.

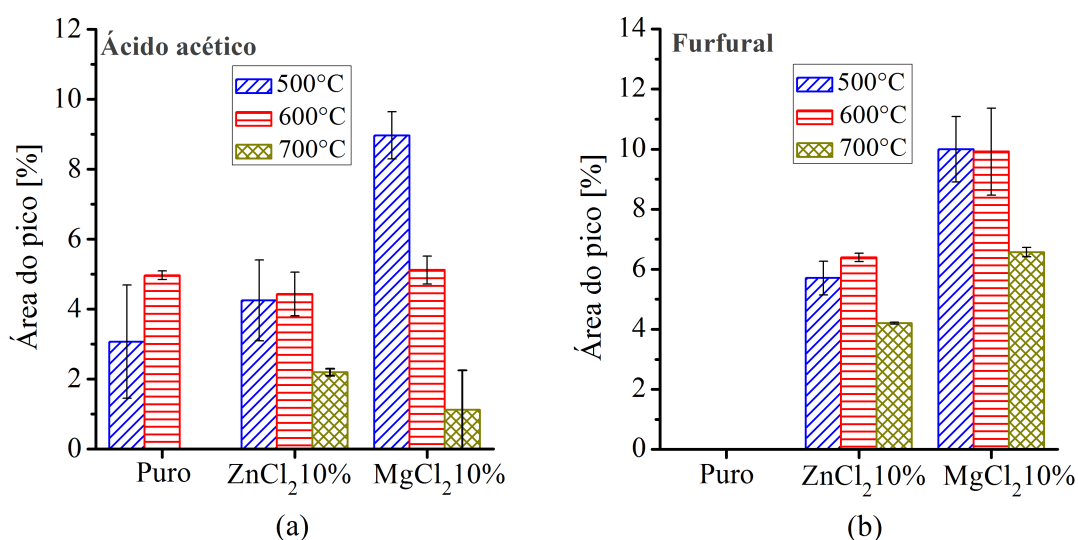


Figura 4.22: Porcentagens de área de pico cromatográfico para produtos da micro pirólise do resíduo de tabaco puro, + 10% ZnCl<sub>2</sub> e + 10% MgCl<sub>2</sub>: (a) ácido acético, (b) furfural.

A Figura 4.22(a) mostra que a produção (em termos de conteúdo) de ácido acético foi favorecida com a adição de 10% de MgCl<sub>2</sub> ao resíduo de tabaco; as porcentagens de área de pico cromatográfico desse composto detectadas nos vapores da reação a 500°C foram

de aproximadamente 9%. Os resultados mostraram que os vapores gerados na pirólise do resíduo de tabaco acrescido de  $\text{MgCl}_2$  a  $500^\circ\text{C}$  possuem conteúdos de ácido acético mais de três vezes maior que os produzidos na pirólise de resíduo puro e duas vezes maior que os gerados na pirólise do resíduo adicionado de 10% de  $\text{ZnCl}_2$ . As porcentagens de área de pico de ácido acético a  $600^\circ\text{C}$  se mostraram similares para as três condições analisadas, com valores em torno de 5%; a  $700^\circ\text{C}$  a produção desse ácido carboxílico não foi observada para a pirólise de resíduo puro e para o material adicionado de sais inorgânicos apresentou os menores teores dentre as temperaturas empregadas.

Patwardhan et al. (2009) estudaram o teor de ácido acético gerado através da pirólise analítica de polissacarídeos como celulose, maltose, glucose, amido de milho e outros a  $500^\circ\text{C}$ ; os valores de porcentagem de área de pico encontrados foram entre 0,02 e 0,07%. Azeez et al. (2011) investigaram a pirólise analítica de biomassas (quatro tipos de madeiras e espiga de milho) a temperaturas entre 400 e  $700^\circ\text{C}$ ; observaram, para algumas biomassas, uma tendência de redução do teor de ácido acético com o incremento gradual da temperatura. Além disso reportaram a variação das porcentagens de área de pico de ácido acético para as diferentes biomassas analisadas, entre 45,9 e 28,8% para a madeira de faia; 16,0 e 11,4% para madeira de abeto; 21,4 e 14,9% para a madeira “iroko”; 27,4 e 20,6% para a madeira “albizia”; e entre 26,8 e 19,4% para espiga de milho.

Na Figura 4.22(b) observa-se que para o resíduo puro, o furfural não foi detectado nos vapores pirolíticos. A catálise também ocasionada pela adição de 10% de  $\text{MgCl}_2$  pode ser observada, já que porcentagens de área de pico de furfural próximas de 10% foram identificadas para a pirólise de resíduo de tabaco acrescido de  $\text{MgCl}_2$  10% a  $500^\circ\text{C}$ . A pirólise de resíduo adicionado de  $\text{ZnCl}_2$  10% a  $500^\circ\text{C}$  produziu vapores em que áreas de picos cromatográficos de cerca de 6% foram detectadas, evidenciando também para o  $\text{ZnCl}_2$  a catálise relacionada ao teor de furfural. As reações realizadas a 600 e  $700^\circ\text{C}$  com o material acrescido de 10% de  $\text{MgCl}_2$  apresentaram porcentagens superiores de área de pico de furfural (cerca de 10% e 7%, respectivamente) aos encontrados para o resíduo adicionado de  $\text{ZnCl}_2$  10% nas mesmas temperaturas.

Lu et al. (2011a) investigaram as reações de micro pirólise de espiga de milho e madeira de álamo adicionados de cloreto de zinco, empregando temperaturas de reação distintas ( $350$ - $600^\circ\text{C}$ ) e diferentes concentrações mássicas de aditivo. Observaram pequenos decréscimos nos conteúdos desse aldeído com o aumento da temperatura para uma mesma concentração de aditivo. Marsman et al. (2007) analisaram a composição do bio-óleo produzido a partir de madeira de faia empregando cromatografia gasosa e espectrometria de massas, não identificaram furfural na composição do óleo.

Observa-se na Figura 4.23(a) que os vapores pirolíticos com maiores conteúdos de nicotina foram gerados para o resíduo de tabaco puro a  $500^\circ\text{C}$ , com porcentagens de área

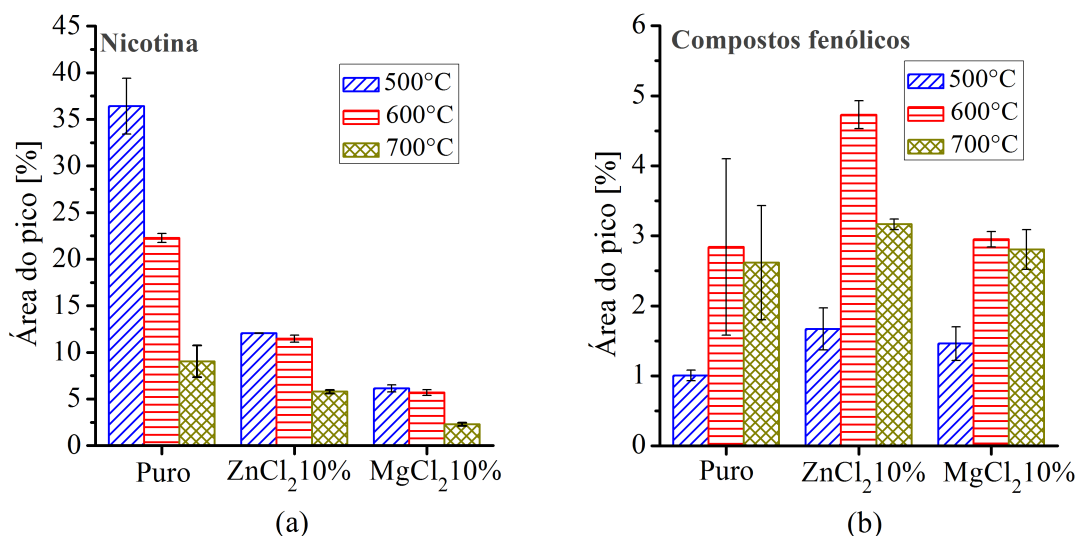


Figura 4.23: Porcentagens de área de pico cromatográfico para produtos da micro pirólise do resíduo de tabaco puro, + 10% ZnCl<sub>2</sub> e + 10% MgCl<sub>2</sub>: (a) nicotina, (b) compostos fenólicos.

de pico de cerca de 36%. Para o resíduo puro nota-se um decréscimo gradual da área de pico da nicotina, que chega a um valor próximo a 10% (700°C). A adição de 10% de sais inorgânicos diminuiu, de forma geral, o conteúdo de nicotina nos vapores pirolíticos. A 500°C os valores de porcentagem de área detectados foram próximos a 12% e 7% para o material acrescido de ZnCl<sub>2</sub> 10% e MgCl<sub>2</sub> 10%, respectivamente. Percebe-se uma redução do teor de nicotina com o aumento da temperatura, também para os materiais adicionados de sais inorgânicos. Esses decréscimos podem ser atribuídos à característica de degradação da nicotina a altas temperaturas (>600 °C) resultando em produtos como piridinas e pirróis (BAKER; BISHOP, 2004).

Na Figura 4.23(b) percebe-se que os maiores teores de produtos fenólicos foram detectados para o material acrescido de ZnCl<sub>2</sub> 10% a 600°C, com porcentagens de área de cerca de 5%. Apesar de inferiores quando comparados aos valores de porcentagem de área de pico identificados para outros compostos, valores entre 4 e 5% são considerados significantes compostos fenólicos em bio-óleo (PATTIYA et al., 2008). A 500 e 700°C valores de porcentagem de área de fenólicos levemente mais significativos (1,7 e 3,2%, respectivamente) também foram identificados para o material acrescido de ZnCl<sub>2</sub>, indicando que a adição de ZnCl<sub>2</sub> 10% aumenta o conteúdo de compostos fenólicos nos vapores pirolíticos.

Lu et al. (2011a) estudaram os vapores gerados nas reações pirolíticas de espiga de milho e madeira de álamo adicionados de ZnCl<sub>2</sub>, variando a temperatura de reação de 350 a 600°C, observaram aumentos dos conteúdos de compostos fenólicos com o incremento da temperatura para a mesma concentração de aditivo.

A variação do conteúdo de limoneno nos vapores pirolíticos pode ser observada

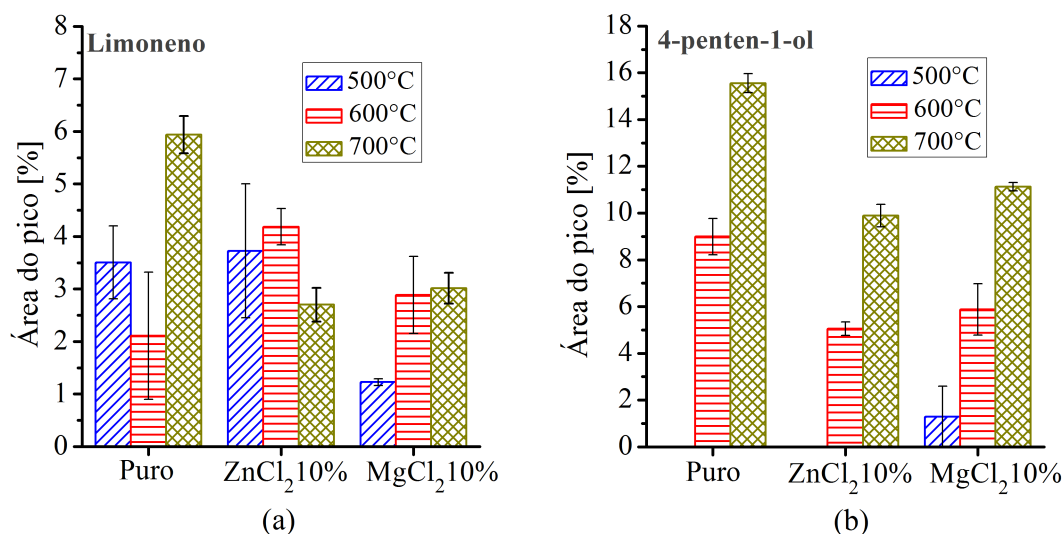


Figura 4.24: Porcentagens de área de pico cromatográfico para produtos da micro pirólise do resíduo de tabaco puro, + 10% ZnCl<sub>2</sub> e + 10% MgCl<sub>2</sub>: (a) limoneno, (b) 4-penten-1-ol.

na Figura 4.24(a). Vapores com porcentagens mais significativas de área de limoneno foram identificados na pirólise do resíduo de tabaco puro a 700°C, com valores próximos a 6%. Porém, analisando-se as temperaturas inferiores (500 e 600°C), a adição de ZnCl<sub>2</sub> 10% parece provocar um pequeno acréscimo na área de pico de limoneno detectado nos vapores pirolíticos, atingindo 4,5% para a reação a 600°C. Islam et al. (2008) identificaram o limoneno como o principal composto do bio-óleo resultante da pirólise rápida de pneus em algumas temperaturas 375-575°C, a porcentagem de área identificada foi de 21,46%; valor próximo ao encontrado por López et al. (2010) para pirólise de resíduos de pneus a 425°C; 19,3%.

Na Figura 4.24(b) pode-se observar que a produção do álcool insaturado 4-penten-1-ol apresentou teores expressivos nas temperaturas mais elevadas, 600 e 700°C. Os valores de porcentagem de área de pico mais expressivos foram encontrados para o resíduo de tabaco puro a 700°C, próximos a 16%. Foi observada uma tendência de acréscimo na produção de 4-penten-1-ol com o incremento da temperatura. Os rendimentos, em termos de conteúdo, para o resíduo acrescido de 10% de ZnCl<sub>2</sub> ou de 10% de MgCl<sub>2</sub> foram similares.

### Qualidade do bio-óleo como combustível

Em relação à qualidade do bio-óleo como combustível espera-se que os aditivos promovam reações gerando um produto menos oxigenado, menos viscoso e menos ácido, melhorando assim a estabilidade (reduzindo a reatividade), aumentando o poder calorífico e a qualidade de ignição, e diminuindo a acidez do bio-óleo (PATTIYA et al., 2008).



Normalmente, ocorre o aumento da viscosidade e do peso molecular do bio-óleo com o tempo. Os compostos indicados como responsáveis por essas reações de envelhecimento são cetonas e aldeídos. Já aos ácidos carboxílicos é atribuído o baixo pH do bio-óleo, característica que pode causar problemas de corrosão (PATTIYA et al., 2008).

Na avaliação de qualidade do óleo diesel, o hexadecano ( $C_{16}H_{34}$ ), também conhecido como cetano, é o composto que caracteriza a propensão para combustão do líquido durante a ignição por compressão (OUTCALT et al., 2010). Os combustíveis para motores diesel podem ser classificados pelo número de cetano (o hexadecano possui o mais alto valor: 100), com base no presente sistema de referência pela norma ASTM D975. Quanto maior a quantidade de hexadecano no bio diesel, melhor a qualidade de ignição do combustível (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2009). Apesar de o hexadecano ser uma molécula ligeiramente maior que as consideradas ideais para petrodiesel, é comumente usado para representar as frações mais pesadas do diesel na modelagem de processos (HUBER et al., 2008). No presente trabalho, o hexadecano foi o hidrocarboneto de cadeia longa que apresentou maiores rendimentos de conteúdo nos vapores pirolíticos de resíduo de tabaco.

Assim, as variações dos teores de compostos oxigenados, cetonas e aldeídos, ácidos carboxílicos e hexadecano com a temperatura e com aditivos também foram estudadas. A Figura 4.25 apresenta rendimentos de compostos oxigenados, cetonas e aldeídos. Os conteúdos de ácidos carboxílicos e hexadecano são mostrados na Figura 4.26.

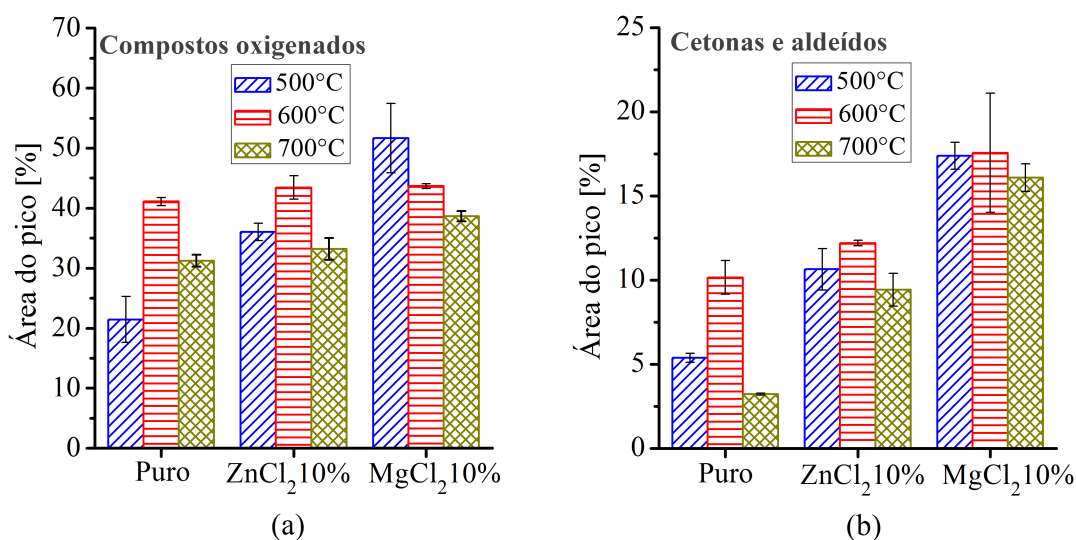


Figura 4.25: Porcentagens de área de pico cromatográfico para produtos da micro pirólise do resíduo de tabaco puro, +10% ZnCl<sub>2</sub> e +10% MgCl<sub>2</sub>: (a) compostos oxigenados, (b) cetonas e aldeídos.

A Figura 4.25(a) mostra que analisando-se a pirólise do resíduo puro e acrescido de 10% de sais inorgânicos, as porcentagens de área de pico de compostos oxigenados

mais elevadas foram observadas para o resíduo de tabaco adicionado de  $\text{MgCl}_2$  10% a  $500^\circ\text{C}$ , com valores próximos a 55%. As altas porcentagens de área de pico de ácido acético e furfural detectadas nessa condição de reação são possíveis justificativas para esse resultado. Para o resíduo puro as porcentagens de área detectadas na pirólise a  $500^\circ\text{C}$  foram menores (cerca de 22%) que para o material acrescido de  $\text{ZnCl}_2$  10% (cerca de 37%). Para a temperatura de  $600^\circ\text{C}$  as porcentagens de área de compostos oxigenados são similares para o material puro e com os aditivos (cerca de 44%). Para  $700^\circ\text{C}$  os vapores pirolíticos com porcentagens de área mais significativas para oxigenados foram observados para o material acrescido de  $\text{MgCl}_2$  10%. Os resultados indicaram que o bio-óleo gerado na pirólise de resíduo de tabaco adicionado de  $\text{MgCl}_2$  10% a  $500^\circ\text{C}$  apresentará reatividade mais expressiva, se comparado aos óleos gerados nas outras condições analisadas. Segundo Peng et al. (2008), o teor médio de compostos oxigenados em bio-óleos provenientes de biomassas sem adição de sais inorgânicos é geralmente significativo, entre 40 e 45 wt%.

Na Figura 4.25(b) observa-se que novamente para o resíduo acrescido de  $\text{MgCl}_2$  10%, os valores de porcentagem de área de pico cromatográfico de cetonas e aldeídos se mostraram superiores (cerca de 17% a  $500^\circ\text{C}$ ) aos observados para as outras condições estudadas, o que pode ser explicado pelas porcentagens de área de furfural expressivas detectadas com a adição de 10% desse sal inorgânico. De forma geral, porcentagens de área de pico de cetonas e aldeídos superiores foram identificadas para a pirólise de resíduo de tabaco adicionado de 10% de  $\text{ZnCl}_2$  (cerca de 11% a  $500^\circ\text{C}$ ), em comparação com o material puro (próximas a 5% a  $500^\circ\text{C}$ ). Assim, há indicações de que o bio-óleo gerado na pirólise de resíduo adicionado de  $\text{MgCl}_2$  10% apresentará maior valor de viscosidade, se comparado aos demais óleos gerados nas outras condições de reação analisadas.

Pattiya et al. (2008) estudaram a pirólise analítica de caule de mandioca puro e adicionado de catalisadores (uma zeólita e quatro silicatos de alumínio), identificaram acréscimos nos conteúdos de cetonas e aldeídos nos vapores gerados na pirólise do material acrescido de catalisadores.

Observa-se na Figura 4.26(a) que a pirólise de resíduo de tabaco acrescido de  $\text{ZnCl}_2$  10% ou  $\text{MgCl}_2$  10% gerou vapores pirolíticos com conteúdos de ácidos carboxílicos mais significativos, se comparados aos observados para a reação do resíduo puro. A  $500^\circ\text{C}$  as porcentagens de área de pico detectadas para o material acrescido de sais inorgânicos foram de cerca de 11%, enquanto que para o material puro os valores observados foram próximos a 4%. A 600 e  $700^\circ\text{C}$  as porcentagens mais elevadas de área de pico de ácidos carboxílicos foram identificadas para a pirólise de resíduo de tabaco acrescido de  $\text{ZnCl}_2$  10%, cerca de 13 e 5%, respectivamente. Os resultados indicaram que os bio-óleos gerados na pirólise rápida de resíduo de tabaco adicionado de  $\text{ZnCl}_2$  10% ou  $\text{MgCl}_2$  10% serão mais ácidos que o produzido na pirólise rápida de resíduo puro, e o teor mais elevado

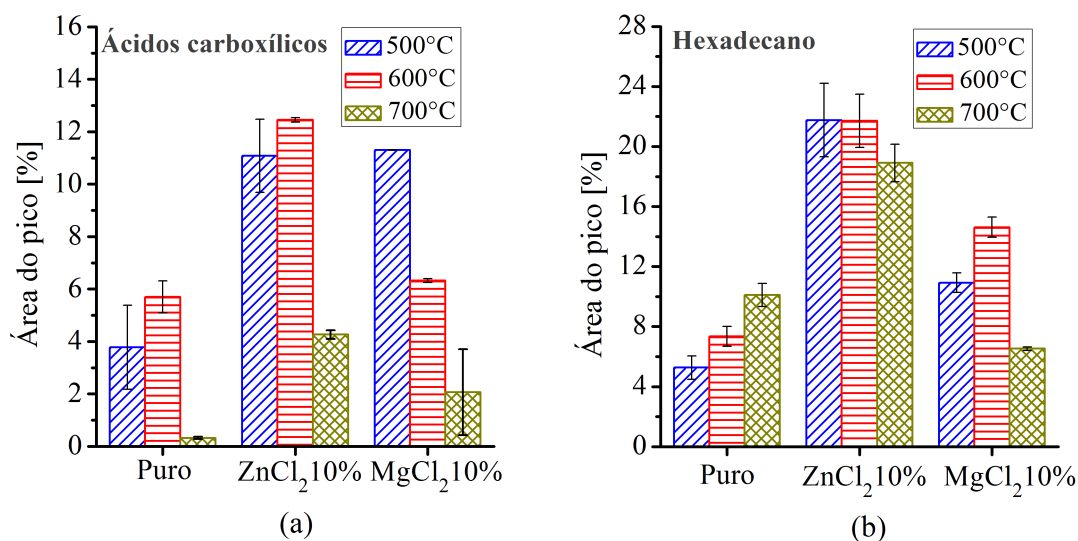


Figura 4.26: Porcentagens de área de pico cromatográfico para produtos da micro pirólise do resíduo de tabaco puro, +10% ZnCl<sub>2</sub> e +10% MgCl<sub>2</sub>: (a) ácidos carboxílicos, (b) hexadecano.

de ácidos carboxílicos em bio-óleo será observado para o resíduo de tabaco adicionado de ZnCl<sub>2</sub> 10% a 600°C.

Lu et al. (2011a) estudaram as pirólises analíticas de espiga de milho e madeira de álamo adicionados de cloreto de zinco, variando a temperatura de reação e as concentrações mássicas de sal inorgânico. Relataram pequenas variações (em torno de 3%) nas porcentagens de área de pico de ácidos carboxílicos detectadas nos vapores pirolíticos das duas biomassas, modificando-se temperatura e concentração de aditivo inorgânico. Patiya et al. (2008) investigaram a micro pirólise acoplada à CG/MS de caule de mandioca puro e adicionado de catalisadores, uma zeólita e quatro silicatos de alumínio, notaram acréscimos nos conteúdos de ácidos carboxílicos nos vapores pirolíticos da reação do material acrescido de catalisadores.

A Figura 4.26(b) apresenta a catálise dos vapores pirolíticos ocasionada pela adição de 10% de ZnCl<sub>2</sub> ao resíduo de tabaco, gerando vapores com elevados valores de porcentagem de área de hexadecano; as porcentagens de área de pico de hexadecano detectadas na pirólise do resíduo acrescido de 10% de ZnCl<sub>2</sub> a 500°C foram de aproximadamente 22%. Os resultados mostraram que os vapores gerados a partir de resíduo de tabaco adicionado de 10% de ZnCl<sub>2</sub> a 500°C possuem teores de hexadecano cerca de quatro vezes maiores que os produzidos na pirólise do resíduo puro e duas vezes maiores que os originados na reação do resíduo adicionado de 10% de MgCl<sub>2</sub>. Valores de porcentagem de área de hexadecano mais expressivos, no geral duas ou três vezes maiores, foram observados para o resíduo adicionado de 10% de ZnCl<sub>2</sub>, em todas as temperaturas analisadas. Assim, espera-se que a adição de 10% de ZnCl<sub>2</sub> ao resíduo de tabaco a ser pirolisado propicie a formação de

bio-óleo com qualidade de ignição consideravelmente superior, se comparado ao gerado pela pirólise de resíduo puro ou adicionado de 10% de  $\text{MgCl}_2$ .

Imam e Capareda (2012) investigaram a composição do bio-óleo gerado a partir da pirólise de grama a  $600^\circ\text{C}$  e encontraram valores de porcentagem de área de hexadecano de 8,5%. Marsman et al. (2007) estudaram a composição do bio-óleo proveniente de madeira de faia e não identificaram hexadecano como componente.

### Estimativas para o bio-óleo

Comparando-se os produtos da pirólise de resíduo de tabaco puro, adicionado de 10%  $\text{ZnCl}_2$  e de 10%  $\text{MgCl}_2$  observou-se que vapores pirolíticos com conteúdos mais expressivos de ácido acético e furfural (compostos de alto valor agregado) foram observados para o resíduo adicionado de  $\text{MgCl}_2$  10%; o que indica que dentre essas condições estudadas, o bio-óleo gerado na pirólise do resíduo de tabaco acrescido de 10% desse sal inorgânico será a melhor fonte desses compostos químicos. Assim como o bio-óleo gerado pela reação de resíduo de tabaco puro será a melhor fonte (dentre as condições analisadas) de nicotina e 4-penten-1-ol (a  $600$  e  $700^\circ\text{C}$ ). Espera-se que a adição de 10% de  $\text{ZnCl}_2$  ao resíduo de tabaco resulte em óleos com teores mais elevados de compostos fenólicos, se comparados aos óleos gerados na reação do resíduo puro ou acrescido de 10% de  $\text{MgCl}_2$ . Os resultados indicaram que para as temperaturas de  $500$  e  $600^\circ\text{C}$ , a adição de  $\text{ZnCl}_2$  10% promove um pequeno acréscimo no conteúdo de limoneno do bio-óleo.

Com relação à qualidade do bio-óleo como combustível, espera-se que a pirólise de resíduo de tabaco adicionado de 10% de  $\text{MgCl}_2$  resulte em um bio-óleo mais reativo e mais viscoso que o óleo gerado na reação do resíduo puro ou acrescido de 10% de  $\text{ZnCl}_2$ . Os resultados indicaram que o bio-óleo produzido na reação do resíduo adicionado de  $\text{ZnCl}_2$  10% apresentará maiores conteúdos de hexadecano do que o gerado nas demais condições, o que indica qualidade de ignição superior do combustível. A adição de 10% dos sais inorgânicos resultou em acréscimos nos conteúdos de ácidos carboxílicos dos vapores pirolíticos, especialmente a adição de 10% de  $\text{ZnCl}_2$ .

Logo, comparando-se os produtos da pirólise de resíduo de tabaco puro, adicionado de 10% de  $\text{ZnCl}_2$  e de 10% de  $\text{MgCl}_2$ , é razoável estimar que a pirólise de resíduo de tabaco puro e adicionado de 10% de  $\text{MgCl}_2$  gerará bio-óleos que poderão ser considerados fonte de compostos, e a reação pirolítica do resíduo de tabaco adicionado de 10% de  $\text{ZnCl}_2$  resultará em um óleo combustível com qualidade de ignição significativamente maior do que o originado a partir do resíduo puro.

#### 4.3.4 Efeito da concentração de aditivos na pirólise a 500°C

Para se avaliar a influência da concentração dos aditivos inorgânicos nos produtos pirólíticos de resíduo de tabaco gerados a 500°C, foram realizadas análises para concentrações de 5, 10 e 20% de  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{MgCl}_2$ . Os cromatogramas referentes às reações pirólíticas do resíduo de tabaco acrescido de 5 e 20% de  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{MgCl}_2$  estão disponíveis no *Apêndice E*.

A Figura 4.27 apresenta as variações de área de pico cromatográfico dos compostos de interesse mencionados na *seção 4.3.2*, referentes à pirólise de resíduo de tabaco adicionado de 5, 10 e 20% de  $\text{ZnCl}_2$ . A variação das porcentagens de área de pico do álcool 4-penten-1-ol não foi estudada para as diferentes concentrações, pois na reação a 500°C esse composto não foi detectado na maioria das análises. Nessa temperatura, pequenas porcentagens de área de pico cromatográfico (cerca de 1,7%) foram identificadas somente para a pirólise de resíduo de tabaco acrescido de 10% de  $\text{MgCl}_2$ .

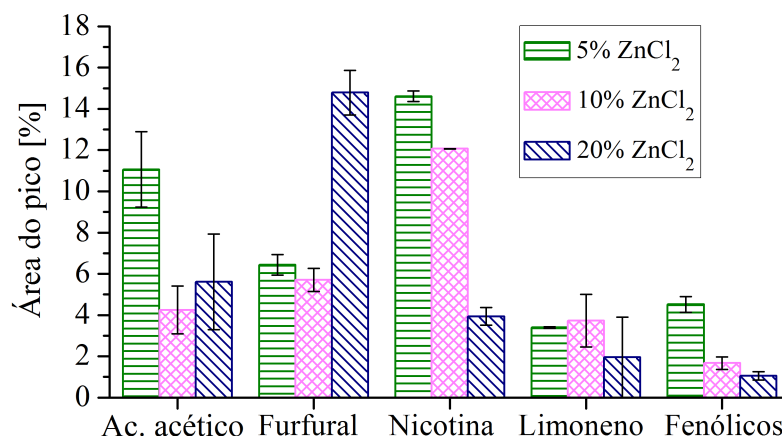


Figura 4.27: Porcentagens de área de pico cromatográfico de compostos de interesse para a micro pirólise do resíduo de tabaco +  $\text{ZnCl}_2$ ; 5, 10 e 20%, a 500°C.

Pode ser observado na Figura 4.27 que comparando-se os resultados relativos às diferentes concentrações de  $\text{ZnCl}_2$  a 500°C, as mais expressivas porcentagens de área de pico de ácido acético foram detectadas para a concentração de 5% de aditivo, cerca de 11%.

Para o furfural, dentre as concentrações de  $\text{ZnCl}_2$  analisadas, as maiores porcentagens de área foram identificadas para a maior concentração (20%), cerca de 15%. Como mencionado na *seção 4.3.3*, Lu et al. (2011a) investigaram as reações de micro pirólise de espiga de milho e madeira de álamo adicionados de cloreto de zinco, empregando temperaturas de reação entre 350 e 600°C e concentrações mássicas de aditivo entre 0-20,46% para espiga de milho e 0-42,24% para madeira. Identificaram incrementos significativos no conteúdo de furfural com o aumento da concentração de aditivo. Nas concentrações

mais elevadas, as porcentagens de área de furfural atingiram cerca de 75% para a madeira de álamo e 70% para a espiga de milho.

O conteúdo de nicotina se mostrou decrescente com o aumento da concentração de  $\text{ZnCl}_2$ , as porcentagens de área de pico variaram de cerca de 15% (5% de aditivo) a valores em torno de 4% (20% de aditivo). As maiores porcentagens de área de limoneno foram identificadas para a concentração de 10% de  $\text{ZnCl}_2$ , cerca de 4%.

As porcentagens de área de pico de compostos fenólicos apresentaram decréscimos com o incremento da concentração mássica de  $\text{ZnCl}_2$ , variando de cerca de 5% (5% de aditivo) a cerca de 1% (20% de aditivo). Lu et al. (2011a) também observaram decréscimos no teor de compostos fenólicos nos vapores pirolíticos de espiga de milho e madeira de álamo na medida em que a concentração de  $\text{ZnCl}_2$  era aumentada.

A Figura 4.28 mostra a variação de porcentagens de área de pico para compostos oxigenados, cetonas e aldeídos, ácidos carboxílicos e hexadecano referentes às reações pirolíticas de resíduo de tabaco adicionado de  $\text{ZnCl}_2$  5, 10 e 20% a 500°C.

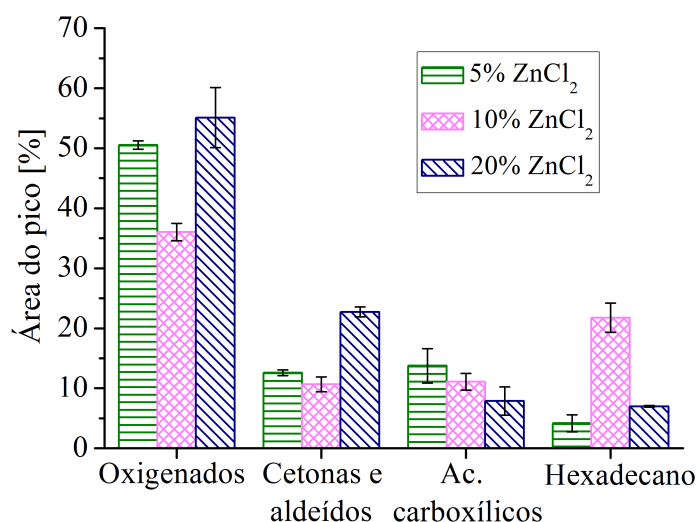


Figura 4.28: Porcentagens de área de pico cromatográfico para produtos da micro pirólise do resíduo de tabaco +  $\text{ZnCl}_2$ ; 5, 10 e 20%, a 500°C.

Para as reações de pirólise realizadas a 500°C, considerando as concentrações mássicas de  $\text{ZnCl}_2$  estudadas, menores porcentagens de área de pico de compostos oxigenados foram observadas para o resíduo de tabaco adicionado de 10% desse sal inorgânico, cerca de 35%, como mostra a Figura 4.28. O mesmo comportamento foi notado para cetonas e aldeídos, com valores em torno de 10% para o resíduo de tabaco adicionado de 10% de  $\text{ZnCl}_2$ .

As porcentagens de área de ácidos carboxílicos nos vapores de resíduo de tabaco adicionado de  $\text{ZnCl}_2$  apresentaram tendência de decaimento com o acréscimo da concentração desse aditivo, variando de cerca de 15% (5% de aditivo) a 8% (20% de aditivo). As

maiores porcentagens de área de hexadecano foram detectadas para a pirólise do resíduo adicionado de 10% de  $\text{ZnCl}_2$ , valores em torno de 22%.

Portanto, dentre as concentrações de  $\text{ZnCl}_2$  avaliadas em reações pirolíticas a  $500^\circ\text{C}$ , estima-se que o bio-óleo gerado na pirólise de resíduo de tabaco adicionado de 5% desse sal inorgânico apresentará maiores teores de ácido acético. O óleo produzido na pirólise de resíduo + 20% de  $\text{ZnCl}_2$  provavelmente apresentará maiores conteúdos de furfural. Estima-se também que o incremento da concentração mássica de  $\text{ZnCl}_2$  reduza os teores de nicotina e compostos fenólicos no bio-óleo.

Em relação à qualidade do bio-óleo (pirólise a  $500^\circ\text{C}$ ; 5, 10 e 20% de  $\text{ZnCl}_2$ ) como combustível, espera-se que um líquido menos oxigenado, menos viscoso, e com maior qualidade de ignição seja obtido na pirólise de resíduo de tabaco adicionado de 10% de  $\text{ZnCl}_2$ . Os resultados indicaram também que combustíveis menos ácidos serão obtidos para a pirólise de resíduo adicionado de 20% de  $\text{ZnCl}_2$ .

Na Figura 4.29 observa-se as variações de área de pico cromatográfico dos compostos de interesse, mencionados na *seção 4.3.2*, resultantes da pirólise de resíduo de tabaco adicionado de 5, 10 e 20% de  $\text{MgCl}_2$  a  $500^\circ\text{C}$ .

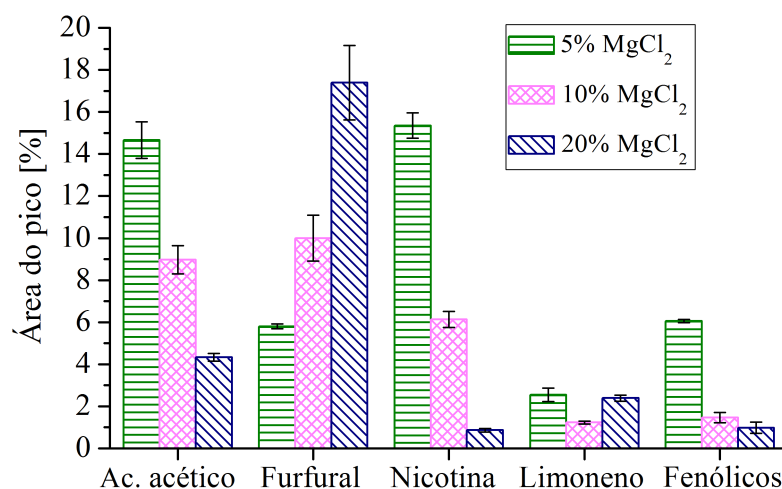


Figura 4.29: Porcentagens de área de pico cromatográfico de compostos de interesse para a micro pirólise do resíduo de tabaco +  $\text{MgCl}_2$ ; 5, 10 e 20%, a  $500^\circ\text{C}$ .

A Figura 4.29 mostra decaimentos significativos nos teores de ácido acético, nicotina e compostos fenólicos com o aumento da concentração mássica de  $\text{MgCl}_2$ . As porcentagens de área de pico de ácido acético variaram de cerca de 15% para o resíduo +  $\text{MgCl}_2$  5% a valores em torno de 4% para o resíduo acrescido de  $\text{MgCl}_2$  20%. As porcentagens detectadas para nicotina na pirólise da biomassa adicionada de 5% de  $\text{MgCl}_2$  a  $500^\circ\text{C}$  foram próximas a 16%, e para o material + 20% de  $\text{MgCl}_2$  em torno de 1%. As porcentagens de área de compostos fenólicos foram reduzidas de cerca de 6% para o resíduo de tabaco adicionado de 5% de  $\text{MgCl}_2$  a valores próximos a 1% para o material

+ 20% de  $\text{MgCl}_2$ .

As porcentagens de área de pico de furfural foram acrescidas com o aumento da concentração mássica de  $\text{MgCl}_2$ , apresentando valores em torno de 6% para o resíduo acrescido de 5% de  $\text{MgCl}_2$  e 18% para o resíduo + 20% de  $\text{MgCl}_2$ . As porcentagens de área de limoneno detectadas para a pirólise do resíduo de tabaco adicionado de 5 e 20% de  $\text{MgCl}_2$  a 500°C foram próximas a 3%.

Para o resíduo de tabaco adicionado de  $\text{MgCl}_2$  observa-se nos cromatogramas (500°C) dos *Apêndices D e E* maiores valores de porcentagens de área de pico de clorometano para concentrações mássicas de aditivo mais elevadas; cerca de  $17,81 \pm 0,57\%$  para 5% de aditivo;  $20,30 \pm 0,93\%$  para 10% de aditivo; e  $35,68 \pm 3,44\%$  para 20% aditivo; o que indica que a formação desse composto clorado está diretamente relacionada com a concentração de cloro no material pirolisado. Observando-se os cromatogramas (500°C) dos *Apêndices C e E* percebe-se que dentre as concentração mássicas de  $\text{ZnCl}_2$  analisadas, as porcentagens de área de clorometano são maiores para 20% de aditivo, cerca de  $20,89 \pm 1,72\%$ .

A Figura 4.30 mostra, para reações pirolíticas a 500°C, que os teores de compostos oxigenados e ácidos carboxílicos nos vapores pirolíticos apresentaram redução com o incremento da concentração de  $\text{MgCl}_2$ . Os valores de porcentagem de área de oxigenados variaram de cerca de 57% para 5% de  $\text{MgCl}_2$  a valores próximos a 45% para 20% desse aditivo. As porcentagens para ácidos carboxílicos foram de cerca de 15% para o resíduo acrescido de 5% de  $\text{MgCl}_2$  e em torno de 5% para o resíduo + 20%  $\text{MgCl}_2$ .

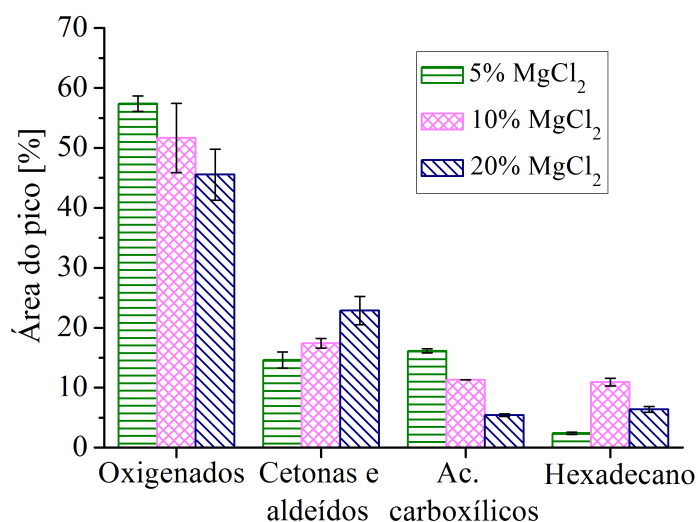


Figura 4.30: Porcentagens de área de pico cromatográfico para produtos da micro pirólise do resíduo de tabaco +  $\text{MgCl}_2$ ; 5, 10 e 20%, a 500 °C

As porcentagens de área de cetonas e aldeídos apresentaram tendência de acréscimo com o incremento da concentração mássica de  $\text{MgCl}_2$ , variando de cerca de 15% a valores



próximos a 25% para o resíduo adicionado de 5 e 20% desse sal inorgânico, respectivamente. Dentre as concentrações de  $\text{MgCl}_2$  empregadas, as maiores porcentagens de área de hexadecano (próximos de 11%) foram identificados para o resíduo de tabaco acrescido de 10% desse aditivo.

Comparando-se as concentrações de  $\text{MgCl}_2$  utilizadas nas reações pirolíticas a  $500^\circ\text{C}$  é esperado que o bio-óleo produzido na pirólise de resíduo de tabaco adicionado de 5% desse sal apresente maiores teores de ácido acético, nicotina e compostos fenólicos que o bio-óleo gerado na pirólise de resíduo de tabaco + 10% ou 20% de  $\text{MgCl}_2$ . Espera-se também que o combustível proveniente da pirólise de resíduo + 20% de  $\text{MgCl}_2$  apresente maiores conteúdos de furfural. Teores mais elevados de limoneno provavelmente serão detectados no bio-óleo de resíduo de tabaco adicionado de 5 ou 20% de  $\text{MgCl}_2$ .

Considerando-se a qualidade do bio-óleo (pirólise a  $500^\circ\text{C}$ ; 5, 10 e 20% de  $\text{MgCl}_2$ ) como combustível, os resultados indicaram que um líquido menos oxigenado e menos ácido será obtido na pirólise de resíduo de tabaco adicionado de 20% de  $\text{MgCl}_2$ . Porém, essa condição de reação geraria um bio-óleo mais viscoso. O combustível com maior qualidade de ignição provavelmente será obtido na pirólise de resíduo de tabaco + 10% de  $\text{MgCl}_2$ .

A influência da concentração de aditivos foi avaliada para a temperatura de  $500^\circ\text{C}$ . Os resultados são estimativas adequadas para a pirólise rápida do resíduo de tabaco, mas não poderiam ser generalizados sem a realização de análises em outras temperaturas, para se verificar se são influenciados de forma mais efetiva pela concentração do aditivo ou sofrem modificações significativas pela ação da temperatura.

#### 4.3.5 Melhores condições de pirólise

Considerando-se as análises realizadas para o desenvolvimento do presente trabalho, incluindo as reações de pirólise do resíduo de tabaco puro, adicionado de 10% de  $\text{ZnCl}_2$  e de 10% de  $\text{MgCl}_2$ , a 500, 600 e  $700^\circ\text{C}$ ; além das reações pirolíticas realizadas a  $500^\circ\text{C}$  com o resíduo adicionado de concentrações mássicas de 5 e 20% de  $\text{ZnCl}_2$ , e 5 e 20% de  $\text{MgCl}_2$ ; estima-se que as melhores condições de pirólise são:

- A. vapores com maiores conteúdos de ácido acético e compostos fenólicos: resíduo de tabaco acrescido de  $\text{MgCl}_2$  5% a  $500^\circ\text{C}$ .
- B. vapores com maiores teores de furfural: resíduo de tabaco acrescido de  $\text{MgCl}_2$  20% a  $500^\circ\text{C}$ .
- C. vapores com maiores conteúdos de nicotina: resíduo de tabaco puro a  $500^\circ\text{C}$ .

- D. vapores com maiores conteúdos de limoneno e 4-penten-1-ol: resíduo de tabaco puro a 700°C.
- E. vapores com menores conteúdos de compostos oxigenados: resíduo de tabaco puro a 500°C.
- F. vapores com menores conteúdos de cetonas e aldeídos: resíduo de tabaco puro a 700°C.
- G. vapores com menores conteúdos de ácidos carboxílicos: resíduo de tabaco puro a 700°C.
- H. vapores com maiores conteúdos de hexadecano: resíduo de tabaco acrescido de  $\text{ZnCl}_2$  10%, a 500 e 600°C.

As melhores condições de pirólise identificadas para geração de bio-óleos com conteúdos mais elevados de compostos específicos ou com propriedades como menor acidez e menor reatividade se mostraram distintas. Porém, ao se definir as características desejáveis para o bio-óleo a ser gerado, pode-se optar pela condição de reação mais adequada.

---

---

# CAPÍTULO 5

---

## Conclusões e Sugestões



ste capítulo descreve as conclusões obtidas sobre a caracterização do resíduo de tabaco, a cinética de reação de degradação e os vapores gerados na pirólise dessa biomassa. As sugestões para trabalhos futuros também são apresentadas.

### 5.1 Conclusões

As principais conclusões do presente estudo são descritas a seguir.

#### 5.1.1 Caracterização do resíduo de tabaco

O resíduo de tabaco foi caracterizado física e quimicamente. Essa biomassa se mostrou um material heterogêneo em relação à forma das partículas e à densidade real das mesmas.

O poder calorífico superior do resíduo de tabaco é de 12,28 MJ/kg, valor relativamente baixo se comparado à outras biomassas.

As características químicas que destacam essa biomassa, na comparação com outros materiais lignocelulósicos, são os altos teores de nitrogênio (2,49%) e cinzas (17,04%).

### 5.1.2 Análises termogravimétricas

A cinética de decomposição do resíduo de tabaco foi representada por modelos isoconversionais e pelo modelo de reações paralelas e independentes. Os modelos isoconversionais apresentaram valores de energia de ativação entre 70,8 e 143,1kJ/mol. O modelo de reações paralelas e independentes indicou que o processo de pirólise do resíduo de tabaco analisado consiste de seis reações com cinéticas distintas; os valores de energia de ativação calculados foram entre 39,4 e 276,3kJ/mol e de fatores pré-exponenciais entre  $1,8 \cdot 10^2 \text{s}^{-1}$  e  $9,9 \cdot 10^{16} \text{s}^{-1}$ .

Os dados experimentais apresentaram bons ajustes aos modelos cinéticos estudados.

Os modelos de reação global descreveram de forma eficaz as reações dos principais componentes do resíduo, lignina e celulose.

### 5.1.3 Pirólise analítica

Os vapores gerados na pirólise de resíduo de tabaco puro e adicionado de 10% de  $\text{ZnCl}_2$  e 10% de  $\text{MgCl}_2$  foram estudados empregando-se a técnica de pirólise analítica, variando-se a temperatura de reação de 400 a 700°C. A pirólise do resíduo de tabaco puro a 400°C se mostrou incompleta e assim a variação de conteúdos foi avaliada para as temperaturas de 500, 600 e 700°C.

Os vapores pirolíticos com conteúdos mais expressivos de ácido acético e furfural foram detectados para o resíduo adicionado de  $\text{MgCl}_2$  10%, com máximas porcentagens de área de pico próximas de 9 e 10% respectivamente. Os vapores gerados pela reação de resíduo de tabaco puro apresentaram teores significativos de nicotina e 4-penten-1-ol (a 600 e 700°C), com valores máximos de área de pico em torno de 36 e 16%, respectivamente.

Os vapores pirolíticos gerados na reação de resíduo de tabaco acrescido de 10% de  $\text{ZnCl}_2$  apresentaram teores mais elevados de compostos fenólicos, se comparados com os vapores gerados na reação do resíduo puro ou adicionado de  $\text{MgCl}_2$  10%.

Considerando-se a pirólise de resíduo de tabaco puro, adicionado de 10% de  $\text{ZnCl}_2$  e de 10% de  $\text{MgCl}_2$ , os conteúdos de limoneno nos vapores pirolíticos para o resíduo adicionado de  $\text{ZnCl}_2$  10% nas temperaturas de 500 e 600°C foram levemente superiores.

Com relação à qualidade do bio-óleo como combustível, a pirólise de resíduo de tabaco adicionado de 10% de  $\text{MgCl}_2$  resultou em vapores com conteúdos superiores de compostos oxigenados e cetonas e aldeídos, se comparados aos vapores gerados na pirólise

do resíduo puro ou acrescido de 10% de  $\text{ZnCl}_2$ ; esses compostos atribuem respectivamente reatividade e viscosidade ao bio-óleo.

Os vapores pirolíticos originados da reação do resíduo de tabaco adicionado de 10% de sais inorgânicos ( $\text{MgCl}_2$  e  $\text{ZnCl}_2$ ) apresentaram teores mais significativos de ácidos carboxílicos que os vapores gerados na reação do resíduo puro, o que indica que os óleos gerados nessas condições apresentarão maior corrosividade.

Foram identificados nos vapores da reação do resíduo acrescido de  $\text{ZnCl}_2$  10% os teores mais expressivos de hexadecano (hidrocarboneto relacionado à qualidade de ignição do combustível). Os resultados mostraram que o conteúdo de hexadecano detectado nos vapores gerados na pirólise do resíduo acrescido de 10% de  $\text{ZnCl}_2$  a  $500^\circ\text{C}$  foi cerca de quatro vezes maior (áreas de pico cromatográfico próximas de 22%) que na pirólise do resíduo puro.

Comparando-se os produtos pirolíticos gerados na reação térmica do resíduo de tabaco puro, acrescido de 10% de  $\text{ZnCl}_2$  e de 10% de  $\text{MgCl}_2$ , a 500, 600 e  $700^\circ\text{C}$ , é razoável estimar que a reação pirolítica desse resíduo puro ou adicionado de 10% de  $\text{MgCl}_2$  gerará bio-óleos que poderão ser tratados como fonte de químicos, e que a reação pirolítica desse material lignocelulósico acrescido de 10% de  $\text{ZnCl}_2$  resultará em um óleo combustível com qualidade de ignição significativamente superior ao óleo gerado pelo resíduo puro.

Avaliando-se a influência das concentrações mássicas (5, 10 e 20%) de  $\text{ZnCl}_2$  na pirólise de resíduo de tabaco a  $500^\circ\text{C}$ , os conteúdos de nicotina e compostos fenólicos foram reduzidos com o incremento da concentração desse aditivo. Menores teores de compostos oxigenados, cetonas e aldeídos e maiores conteúdos de hexadecano foram detectados para o resíduo de tabaco adicionado de 10% de  $\text{ZnCl}_2$ .

Considerando as concentrações de 5, 10 e 20% de  $\text{MgCl}_2$  em reações pirolíticas a  $500^\circ\text{C}$ , o acréscimo da concentração desse aditivo ocasionou redução nos teores de ácido acético, nicotina e compostos fenólicos, e incrementos nos teores de furfural; os conteúdos de compostos oxigenados e ácidos carboxílicos foram reduzidos e os de cetonas e aldeídos foram incrementados com o aumento da concentração de  $\text{MgCl}_2$ .

## 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

A seguir são apresentadas algumas sugestões para a continuidade do estudo sobre a pirólise do resíduo de tabaco.

- realizar análises termogravimétricas para o resíduo de tabaco acrescido de sais

inorgânicos,  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{MgCl}_2$  5, 10 e 20%, visando verificar o efeito dos aditivos nos parâmetros cinéticos;

- realizar análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para o resíduo de tabaco puro e adicionado de  $\text{ZnCl}_2$  5, 10 e 20% e  $\text{MgCl}_2$  5, 10 e 20%, empregando as condições analíticas utilizadas na termogravimetria, com o objetivo de quantificar a energia envolvida nas reações;
- investigar a pirólise analítica do resíduo puro e adicionado de sais inorgânicos realizando-se a pesagem prévia da amostra, para se avaliar a quantidade de produtos gerados;
- realizar planejamentos experimentais para análises de micro pirólise de resíduo de tabaco, variando temperatura e concentração de aditivos, com o objetivo de identificar as condições ótimas para obtenção dos melhores teores de compostos específicos;
- estudar a pirólise analítica do resíduo de tabaco adicionando outros sais inorgânicos e também materiais que promovam a deoxigenação dos vapores, como zeólitas, aluminas e catalisadores de FCC;
- realizar a micro pirólise pressurizada do resíduo de tabaco com os produtos passando por um leito catalítico (sais inorgânicos, FCC, zeólitas ou aluminas) para que se avalie além do efeito da temperatura e de aditivos, o efeito da pressão na distribuição dos produtos pirolíticos. É possível realizar modificação no pirolisador empregado no presente trabalho para operar nessas condições;
- promover a pirólise rápida do resíduo de tabaco puro e adicionado de sais inorgânicos (5, 10 e 20%) em uma unidade de pirólise, para que se avalie as diferenças entre os vapores primários identificados na pirólise analítica e o bio-óleo produzido.
- determinar o poder calorífico do bio-óleo, especialmente o produzido a partir do resíduo de tabaco com aditivos, para se avaliar o ganho de poder calorífico entre matéria-prima e produtos.

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. Trans. joint convention of four electrical institutes. *Research Report, Chiba Institute of Technology*, v. 246, p. 22–31, 1971.
- ALLEN, T. *Particle size measurement: powder sampling and particle size measurement*. Londres: Chapman & Hall, 1997.
- ALVARES, W. (Visita técnica Souza Cruz Uberlândia). Comunicação pessoal. 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Specification for diesel fuel oils*. 2009.
- AMIGO, J. M.; SKOV, T.; COELLO, J.; MASPOCH, S.; BRO, R. Solving GC-MS problems with PARAFAC2. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 27, p. 714–725, 2008.
- ANTAL, M.; VARHEGYI, G.; JAKAB, E. Cellulose pyrolysis kinetics: revisited. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 37, p. 1267–1275, 1998.
- ASADULLAH, M.; MIYAZAWA, T.; ITO, S.; K., K.; M., Y.; TOMISHIGE, K. Gasification of different biomasses in a dual-bed gasifier system combined with novel catalysts with high energy efficiency. *Applied Catalysis A*, v. 267, p. 95–102, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE FUMO. Disponível em: <http://www.abifumo.org.br/produ.htm>. Acesso em: 04 Nov. 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Carvão vegetal - Determinação do poder calorífico - método de ensaio*. 1984.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Papel, cartão, pastas celulósicas e madeira - Determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525° C*. 2003.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Madeira - Determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona*. 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Pasta celulósica e madeira - Determinação de lignina insolúvel em ácido*. 2010.
- ATKINS, P.; PAULA, J. *Physical Chemistry*. Nova Iorque: W. H. Freeman and Company, 2006.
- AZEEZ, A. M.; MEIER, D.; ODERMATT, J. Temperature dependence of fast pyrolysis volatile products from european and african biomasses. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 90, p. 81–92, 2011.
- BAKER, R. R.; BISHOP, L. J. The pyrolysis of tobacco ingredients. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 71, p. 223–311, 2004.
- BEDMUTHA, R.; BOOKER, C. J.; FERRANTE, L.; BRIENS, C.; BERRUTI, F.; YEUNG, K. K. C.; SCOTT, I.; CONN, K. Insecticidal and bactericidal characteristics of the bio-oil from the fast pyrolysis of coffee grounds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 90, p. 224–231, 2011.
- BLASI, C. D.; BRANCA, C. Kinetics of primary product formation from wood pyrolysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 40, p. 5547–5556, 2001.
- BOKELMAN, G. H.; RYAN, W. S. Analyses of bright and burley tobacco laminae and stems. *Beitrag zur Tabakforschung International*, v. 13, p. 29–36, 1985.
- BOOKER, C. J.; BEDMUTHA, R.; VOGEL, T.; GLOOR, A.; XU, R.; FERRANTE, L.; YEUNG, K. K. C.; SCOTT, I. M.; CONN, K. L.; BERRUTI, F.; BRIENS, C. Experimental investigations into the insecticidal, fungicidal, and bactericidal properties of pyrolysis bio-oil from tobacco leaves using a fluidized bed pilot plant. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 49, p. 10074–10079, 2010.
- BREN, G. Pyros technology for flash pyrolysis-integrated reactor and filter concept. Disponível em: <http://www.thermalnet.co.uk/docs>. Acesso em: 01 Mar. 2009.
- BRIDGWATER, A. V. Biomass fast pyrolysis. *Thermal Science*, v. 8, p. 21–49, 2004.
- BRIDGWATER, A. V.; CZERNIK, S.; PISKORZ, J. *Progress in thermochemical biomass conversion*. Londres: Blackwell Science Ltd, 2001.
- BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis process for biomass. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 4, p. 1–73, 2000.



- BROWN, A. L.; DAYTON, D. C.; DAILY, J. W. A study of cellulose pyrolysis chemistry and global kinetics at high heating rates. *Energy & Fuels*, v. 15, p. 1286–1294, 2001.
- BROWN, R. C. Thermochemical options for biorefines. In: RRB5. *International Conference on renewable resources and biorefinery*. Ghent, 2009.
- BROWN, R. C.; HOLMGREN, J. Fast pyrolysis and bio-oil upgrading. Disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/7141054>. Acesso em: 30 Mar. 2009.
- 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*, v. 92, p. 392–400, 2011.
- CHIANTORE, O.; RIEDO, C.; SCALARONE, D. Gas chromatography-mass spectrometric analysis of products from on-line pyrolysis-silylation of plant gums used as binding media. *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 284, p. 35–41, 2009.
- CHOI, H. S.; CHOI, Y. S.; PARK, H. C. Fast pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass with varying reaction conditions. *Renewable Energy*, v. 42, p. 131–135, 2012.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. *Fundamentos de cromatografia*. Campinas: Editora UNICAMP, 2007.
- CÓLON, L. A.; BAIRD, L. J. *Modern practice of gas chromatography: Detectors in modern gas chromatography*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.
- DEGER, G. From forensic science to biofuel. *Biofuels international*, v. 4, 2010.
- DEMIRBAS, A. Biomass resources for energy and chemical industry. *Energy Education Science and Technology*, v. 5, p. 21–45, 2000.
- EOM, I.; KIM, J.; KIM, T.; LEE, S.; CHOI, D.; CHOI, I.; CHOI, J. Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass. *Biore-source Technology*, v. 104, p. 687–694, 2012.
- FERDOUS, D.; DALAI, A. K.; BEJ, S. K.; TRHING, R. W. Pyrolysis of lignins: experimental and kinetic studies. *Energy & Fuels*, v. 16, p. 1405–1412, 2002.
- FIALKOV, A. B.; STEINER, U.; JONES, L.; AMIRAV, A. A new type of GC-MS with advanced capabilities. *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 251, p. 47–58, 2006.
- FISHER, T.; HAJALOGOL, M.; WAYMACK, B.; KELLOGG, D. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 62, p. 331–349, 2002.

- FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. application to phenolic plastic. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, v. 6, p. 183–195, 1964.
- GANESH, A.; RAVEENDRAN, K. *Progress in thermochemical biomass conversion*. Londres: Blackwell Science, 2001.
- GARCÍA, I.; SARABIA, L.; ORTIZ, M. C.; ALDAMA, J. M. Three-way models and detection capability of a gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of clenbuterol in several biological matrices: the 2002/657/EC European Decision. *Analytical Chimica Acta*, v. 515, p. 55–63, 2004.
- GARCÍA-PÉREZ, M.; CHAALA, A.; ROY, C. Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 65, p. 111–136, 2002.
- GARN, P. D. Kinetic parameters. *Journal of Thermal Analysis*, v. 13, p. 581–593, 1978.
- GIANESELLA, M. *Pyrolytic kinetics of ligno-cellulosic biomass*. Tese (Doutorado) — Universidade Politécnica de Turim, 2010.
- GÓMEZ, C. J.; VÁRHEGYI, G.; PUIGJANER, L. Slow pyrolysis of woody residues and an herbaceous biomass crop: a kinetic study. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 6650–6660, 2005.
- GONZÁLEZ, J. F.; ENCINAR, J. N.; CANITO, J. L.; SABIO, L.; CHACÓN, M. Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 67, p. 165–190, 2003.
- GROB, L. R.; BARRY, E. F. *Modern practice of gas chromatography*. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 2004.
- GUO, Z.; WANG, S.; GU, W.; XU, G.; LI, X.; LUO, Z. Separation characteristics of biomass pyrolysis oil in molecular distillation. *Separation and Purification Technology*, v. 76, p. 52–57, 2010.
- HAJALIGOL, M. R.; HOWARD, J. B.; LOGWELL, J. P.; PETERS, W. A. Product compositions and kinetics for rapid pyrolysis of cellulose. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 21, p. 457–465, 1982.
- HAKIM, I. A.; MCCLURE, T.; LIEBLER, D. Assessing dietary d-limonene intake for epidemiological studies. *Journal of food composition and analysis*, v. 13, p. 329–336, 2000.

- HERNÁNDEZ, M. R.; GÓMEZ, A.; GARCÍA, A. N.; AGULLÓ, J.; MARCILLA, A. Effect of the temperature in the nature and extension of the primary and secondary reactions in the thermal and HZSM-5 catalytic pyrolysis of HDPE. *Applied Catalysis A: General*, v. 317, p. 183–194, 2007.
- HU, S.; JESS, A.; XU, M. Kinetic study of chinese biomass slow pyrolysis: comparison of different kinetic models. *Fuel*, v. 86, p. 2778–2788, 2007.
- HUBER, M. L.; LEMMON, E. W.; DIKY, V.; SMITH, B. L.; BRUNO, T. J. Chemically authentic surrogate mixture model for the thermophysical properties of a coal-derived liquid fuel. *Energy and Fuels*, v. 22, p. 3249–3257, 2008.
- IMAM, T.; CAPAREDA, S. Characterization of bio-oil, syn-gas and bio-char from switch-grass pyrolysis at various temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 93, p. 170–177, 2012.
- IONASHIRO, M. *Giolito: Fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial*. São Paulo: Giz Editorial, 2005.
- ISLAM, M. R.; TUSHAR, M. S. H. K.; HANIU, H. Production of liquid fuels and chemicals from pyrolysis of bangladeshi bicycle rickshaw tire wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 82, p. 96–109, 2008.
- JI-LU, Z.; WEI-MING, Y.; NA-NA, W. Bio-oil production from cotton stalk. *Energy Conversion and Management*, v. 49, p. 1724–1730, 2008.
- JUNGHO, J.; TOMPSETT, G. A.; FOSTER, A. J.; HAMMOND, K. D.; AUERBACH, S. M.; LOBO, R. F.; HUBER, G. W. Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion. *Journal of Catalysis*, v. 279, p. 257–268, 2011.
- KASPARBAUER, R. D. *The effects of biomass pretreatments on the products of fast pyrolysis*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Iowa, 2009.
- KELLY, J.; MACKEY, M.; HELLEUR, R. J. Quantitative analysis of saccharides in wood pulps by quartz-tube pulse pyrolysis-polar phase gas chromatography. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 19, p. 105–117, 1995.
- KISSINGER, H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 57, p. 217–221, 1956.
- KLASS, D. L. *Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals*. San Diego: Academic Press, 1998.

- KLEEN, M.; GELLERSTEDT, G. Influence of inorganic species in the formation of polysaccharide and lignin degradation products in the analytical pyrolysis of pulps. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 35, p. 15–41, 1995.
- LAIDLER, K. J. The development of the Arrhenius equation. *Journal of Chemical Education*, v. 61, p. 494–498, 1984.
- LANDIM, R. Brasil já é o terceiro maior exportador agrícola do mundo. Disponível em: <http://www.estadao.com.br/noticias/economia,brasil-ja-e-o-terceiro-maior-exportador-agricola-do-mundo,520500,0.htm>. Acesso em: 04 Set. 2011.
- LEPLÉ, J. C.; DAUWE, R.; MORREEL, K.; STORME, V.; LAPIERRE, C.; POLLET, B.; NAUMANN, A.; KANG, K. Y.; KIM, H.; RUEL, K.; LEFÈBVRE, A.; JOSELEAU, J. P.; GRIMA-PETTENATI, J.; RYCKE, R.; ANDERSSON-GUNNERAS, S.; ERBAN, A.; FEHRLE, I.; PETIT-CONIL, M.; KOPKA, J.; POLLE, A.; MESSENS, E.; SUNDBERG, B.; MANSFIELD, S. D.; RALPH, J.; PILATE, G.; BOERJAN, W. Downregulation of cinnamoyl-coenzyme a reductase in poplar: multiple-level phenotyping reveals effects on cell wall polymer metabolism and structure. *The Plant Cell*, v. 19, p. 3669–3691, 2007.
- LIU, Z.; WANG, Q.; ZOU, Z.; TAN, G. Arrhenius parameters determination in non isothermal conditions for the uncatalyzed gasification of carbon by carbon dioxide. *Thermochimical Acta*, v. 512, p. 1–4, 2011.
- LÓPEZ, G.; OLAZAR, M.; AGUADO, R.; BILBAO, J. Continuous pyrolysis of waste tyres in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, v. 89, p. 1946–1952, 2010.
- LOU, R.; WU, S.; LV, G. Effect of conditions on fast pyrolysis of bamboo lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 89, p. 191–196, 2010.
- 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*, v. 90, p. 204–212, 2011.
- LU, Q.; YANG, X.; DONG, C.; ZHANG, Z.; ZHANG, X.; ZHU, X. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: analytical Py-GC/MS study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 92, p. 430–438, 2011.
- LUANGKIATTIKHUN, P.; TANGSATHITKULCHAI, C.; TANGSATHITKULCHAI, M. Non-isothermal thermogravimetric analysis of oil-palm solid wastes. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 986–997, 2008.
- MADURO, R. M.; AZNAR, M. Liquid-liquid equilibrium of ternary systems containing nicotine. *Fluid Phase Equilibria*, v. 259, p. 83–88, 2007.

- MAHALLAWY, F.; HABIK, S. *Fundamentals and technology of combustion*. Londres: Elsevier, 2002.
- MAITI, S.; PURAKAYASTHA, S.; GHOSH, B. Thermal characterization of mustard straw and stalk in nitrogen at different heating rates. *Fuel*, v. 86, p. 1513–1518, 2007.
- MANGUT, V.; SABIO, E.; GANÁN, J.; GONZÁLEZ, J. F.; RAMIRO, A.; GONZÁLEZ, C. M.; ROMÁN, S.; AL-KASSIR, A. Thermogravimetric study of the pyrolysis of biomass residues from tomato processing industry. *Fuel Processing Technology*, v. 87, p. 109–115, 2006.
- MANYÀ, J. J.; VELO, E.; PUIGJANER, L. Kinetics of biomass pyrolysis: a reformulated three-parallel-reactions model. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 42, p. 434–441, 2003.
- MARSMAN, J. H.; WILDSCHUT, J.; MAHFUD, F.; HEERES, H. J. Identification of components in fast pyrolysis oil and upgraded products by comprehensive two dimensional gas chromatography and flame ionisation detection. *Journal of Chromatography A*, v. 1150, p. 21–27, 2007.
- MCGRATH, T. E.; BROWN, A. P.; MERUVA, N. K.; CHAN, W. G. Phenolic compound formation from the low temperature pyrolysis of tobacco. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 84, p. 170–178, 2009.
- MIHALCIK, D. J.; MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 92, p. 224–232, 2011.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal>. Acesso em: 07 Mar. 2012.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. J.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & Fuels*, v. 20, p. 848–889, 2006.
- MORSE, M. A.; TOBUREM, A. L. Inhibition of metabolic activation of 4-(methylnitrosamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanone by limonene. *Cancer Letters*, v. 104, p. 211–217, 1996.
- MOURA, M. J.; FIGUEIREDO, M. M. Aplicação das técnicas de picnometria de gás e de porosimetria de mercúrio à caracterização da madeira de e. globulus. *Silva Lusitana*, v. 10, p. 207–216, 2002.

- NAIK, S.; GOUD, V. V.; ROUT, P. K.; JACOBSON, K.; DALAI, A. K. Characterization of canadian biomass for alternative renewable biofuel. *Renewable Energy*, v. 35, p. 1624–1631, 2010.
- NASSAR, M. M. Thermal analysis kinetics of bagasse and rice straw. *Energy Sources Part A*, v. 20, p. 831–837, 1998.
- NOKKOSMAKI, M. I.; KUOPPALA, E. T.; LEPPAMAKI, E. A.; KRAUSE, A. O. I. A novel test method for cracking catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 44, p. 193–204, 1998.
- NOWAKOWSKI, D. J.; JONES, J. M. Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 83, p. 12–25, 2008.
- OUTCALT, S.; LAESECKE, A.; FORTIN, T. J. Density and speed of sound measurements of hexadecane. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 42, p. 700–706, 2010.
- OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 38, p. 1881–1886, 1965.
- PATTIYA, A.; TITILOYE, J. O.; BRIDGWATER, A. V. Fast pyrolysis of cassava rhizome in the presence of catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 81, p. 72–79, 2008.
- PATWARDHAN, P. R.; SATRIO, J. A.; BROWN, R. B.; SHANKS, B. H. Product distribution from fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 86, p. 323–330, 2009.
- PENG, J.; CHEN, P.; LOU, H.; ZHENG, X. Upgrading of bio oil over aluminum silicate in supercritical ethanol. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 3489–3492, 2008.
- QIANG, L.; ZHI, L. W.; DONG, Z.; FENG, Z. X. Analytical pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) of sawdust with Al/SBA-15 catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 84, p. 131–138, 2009.
- RASRENDRA, C. B.; GIRISUTA, B.; BOVENKAMP, H. H.; WINKELMAN, J. G. M.; LEIJENHORST, E. J.; VENDERBOSCH, R. H.; WINDT, M.; MEIER, D.; HEERES, H. J. Recovery of acetic acid from an aqueous pyrolysis oil phase by reactive extraction using tri-n-octylamine. *Chemical Engineering Journal*, v. 176–177, p. 244–252, 2011.
- RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. *Fuel*, v. 75, p. 987–998, 1996.

- REVERTE, C.; DIRION, J. L.; CABASSUD, M. Kinetic model identification and parameters estimation from TGA experiments. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 79, p. 297–305, 2007.
- RIEGEL, I.; MOURA, A. B. D.; MORISSO, F. D. P.; MELLO, F. S. Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acácia mearnsii* de Wild.) cultivada no rio grande do sul brasil. *Revista Árvore*, v. 32, p. 533–543, 2008.
- SAGEHASHI, M.; NOMURA, T.; SHISHIDO, H.; SAKODA, A. Separation of phenols and furfural by pervaporation and reverse osmosis membranes from biomass–superheated steam pyrolysis-derived aqueous solution. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2018–2016, 2007.
- SANCHEZ, M. E.; OTERO, M.; GÓMEZ, X.; MORÁN, A. Thermogravimetric kinetic analysis of the combustion of biowastes. *Renewable Energy*, v. 34, p. 1622–1627, 2009.
- SATO, S.; TAKAHASHI, R.; YAMAMOTO, N.; KANEKO, E.; INOUE, H. Vapor-phase dehydration of 1,5-pentanediol into 4-penten-1-ol. *Applied Catalysis A: General*, v. 334, p. 84–91, 2008.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Spectrometric identification of organic compounds*. Estados Unidos: John Wiley & Sons, 2005.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. São Paulo: Thomson, 2005.
- SNEDDON, J.; MASURAM, S.; RICHERT, J. C. Gas chromatography-mass spectrometry-basic principles, instrumentation and selected applications for detection of organic compounds. *Analytical Letters*, v. 40, p. 1003–1012, 2007.
- STARINK, M. J. A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate. *Thermochimical Acta*, v. 288, p. 97–104, 1996.
- SUUBERG, E. M.; MILOSAVLJEVIC, I.; OJA, V. Two-regime global kinetics of cellulose pyrolysis: the role of tar evaporation. *Symposium (International) on Combustion*, v. 26, p. 1515–1521, 1996.
- TENG, H.; LIN, H. C.; HO, J. H. Thermogravimetric analysis on global mass loss kinetics of rice hull pyrolysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 36, p. 3974–3977, 1997.
- VAMVUKA, D.; KAKARAS, E.; KASTANAKI, E.; RAMMELIS, P. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. *Fuel*, v. 82, p. 1949–1960, 2003.

- VÁRHEGYI, G.; ANTAL, M. J.; JAKAB, E.; SZABÓ, P. Kinetic modeling of biomass pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 42, p. 73–87, 1997.
- VÁRHEGYI, G.; CZÉGÉNY, Z.; JAKAB, E.; MCADAM, K.; LIU, C. Tobacco pyrolysis: kinetic evaluation of thermogravimetric-mass spectrometric experiments. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 86, p. 310–322, 2009.
- VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, v. 89, p. 913–933, 2010.
- WANG, S.; CHEN, Y.; GAO, Z.; XIONG, M.; ZHONG, Z.; YE, L. Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of d-limonene in human plasma. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 44, p. 1095–1099, 2007.
- WANG, S.; GU, Y.; LIU, Q.; YAO, Y.; GUO, Z.; LUO, Z.; CEN, K. Separation of bio-oil by molecular distillation. *Fuel Processing Technology*, v. 90, p. 738–745, 2009.
- WERPY, T.; PETERSEN, G. *Top value added chemicals from biomass. Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas*. Estados Unidos, 2004.
- 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*, v. 91, p. 1–33, 2011.
- YAO, F.; WU, Q.; LEI, Y.; GUO, W.; XU, Y. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, p. 90–98, 2008.
- YEMIS, O.; MAZZA, G. Acid-catalyzed conversion of xylose, xylan and straw into furfural by microwave-assisted reaction. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 7371–7378, 2011.
- YU, Y. H.; KIM, S. D.; LEE, J. M.; LEE, K. H. Kinetic studies of dehydration, pyrolysis and combustion of paper sludge. *Energy*, v. 27, p. 457–469, 2002.
- ZHANG, X.; XU, M.; SUN, L. Study on biomass pyrolysis kinetics. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power Transactions of the ASME*, v. 128, p. 493–496, 2006.
- ZILNIK, L. F.; JAZBINSEK, A. Recovery of renewable phenolic fraction from pyrolysis oil. *Separation and Purification Technology*, v. 86, p. 157–170, 2012.
- ZSAKÓ, J. Kinetic analyses of thermogravimetric data XXIX. Remarks on the many curves methods. *Journal of Thermal Analysis*, v. 46, p. 1845–1864, 1996.



---

## Apêndice A

Algoritmos: modelo  
de reações paralelas e independentes



## Descrição dos algoritmos

As análises termogravimétricas fornecem medidas de tempo, temperatura e massa. As amostras de biomassa eram da ordem de  $10^{-3}$ g e a balança analítica presente no equipamento de TGA é capaz de medir  $10^{-6}$ g, ou seja, fornece medidas de massa em mg, com sensibilidade de 0,001mg.

As medições foram realizadas a cada segundo e o decréscimo de massa não foi registrado como constante; já que em alguns instantes a redução da massa da amostra foi pequena o suficiente para não ser registrada na balança sensível a 0,001mg. Em alguns breves intervalos de tempo a massa da amostra permanecia constante e em seguida era levemente reduzida.

Assim, a derivada da curva de perda de massa é nula em breves intervalos e sofre variações quando é registrado o decréscimo na massa da amostra. A Figura 1 mostra a derivada de perda de massa para o resíduo de tabaco a  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

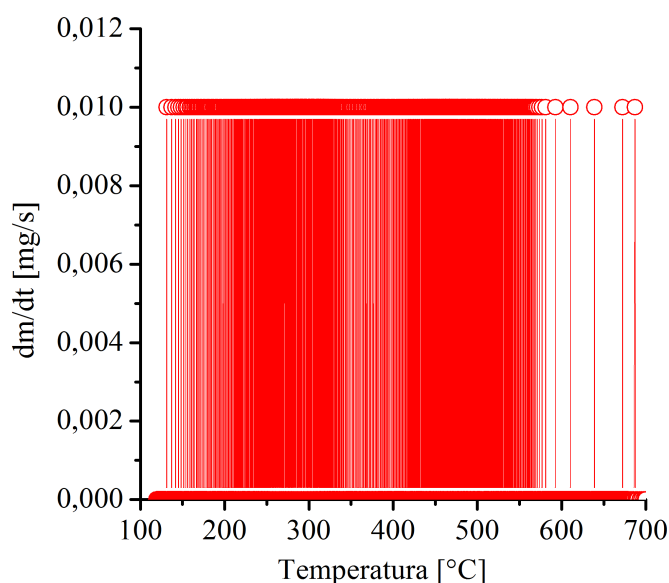


Figura 1: Derivada de perda de massa para a taxa de  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Para se observar os diferentes picos na derivada de perda de massa (referentes às diferentes cinéticas e reações), como apresentado na *seção 4.2.2*, foi necessário o emprego de média móvel nos dados de derivada de perda de massa. A Figura 2 mostra curvas DTG para o resíduo de tabaco a  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , para algumas quantidades de pontos de média móvel.

Observa-se na Figura 2 que as curvas DTG são distintas para cada número de pontos de média móvel. Nota-se também que para números menores de pontos como 5 e

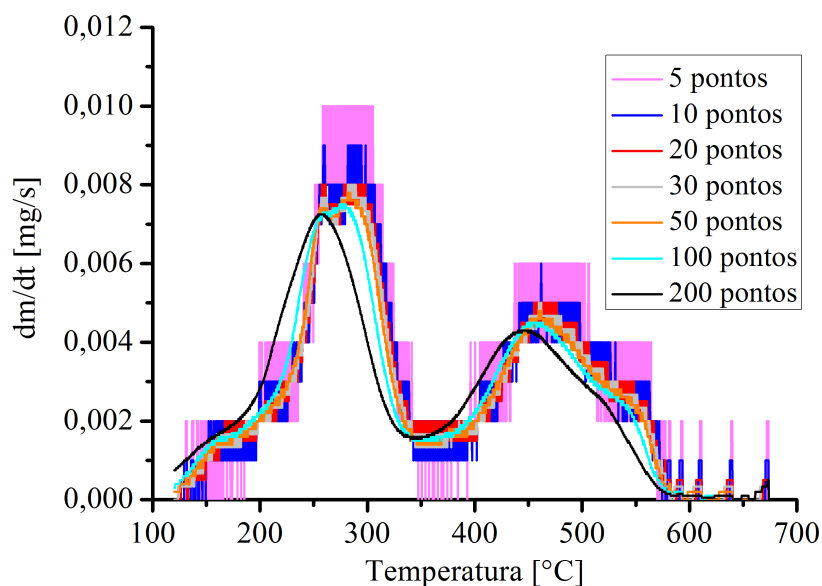


Figura 2: Derivadas de perda de massa para a taxa de  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para 5, 10, 20, 30, 50, 100 e 200 pontos de média móvel.

10 há oscilações significativas nas curvas, que se assemelham à curva DTG sem emprego de média móvel. Para números de pontos mais elevados como 100 e 200, as oscilações são consideravelmente reduzidas e há um deslocamento da curva para a esquerda.

Portanto, para a resolução do modelo de reações paralelas e independentes foi empregada a média móvel nas curvas de derivada de perda de massa. Utilizou-se um número de pontos constante para toda a curva DTG, já que as curvas se mostraram distintas para diferentes quantidades de pontos empregadas. Além disso, evitou-se a utilização de números de pontos elevados o suficiente para causar o deslocamento da curva para a esquerda, o que implicaria no estudo de reações ocorrendo a temperaturas mais baixas que as reais.

No presente trabalho, para a taxa de aquecimento de  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , foi adotado um número de 50 pontos. Essa avaliação foi realizada para cada taxa de aquecimento, já que o comportamento da curva DTG após aplicação da média móvel é variável com o número total de pontos medidos. Para as taxas de 5, 10, 20 e  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  foram empregados respectivamente 200, 100, 45 e 40 pontos de média móvel para as curvas de derivada de perda de massa.

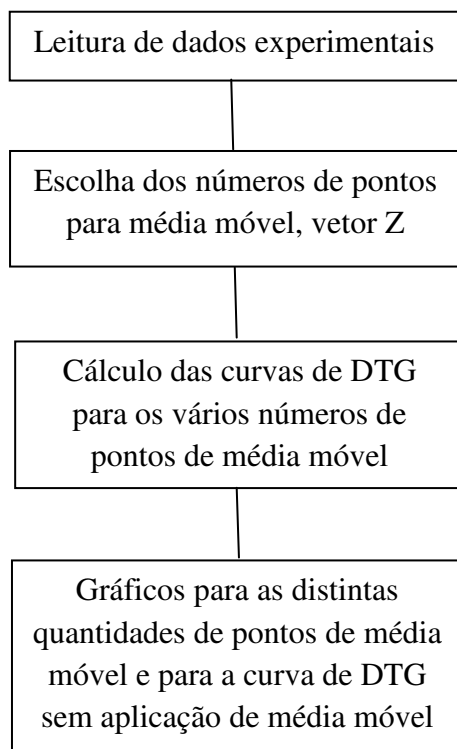
Foram necessárias estimas iniciais dos parâmetros cinéticos para resolução do modelo de reações paralelas e independentes. As estimativas foram escolhidas de forma a gerar curvas de perda de massa e derivada de perda de massa próximas às experimentais. As faixas de valores (física e quimicamente aceitáveis) de  $E_a$ ,  $k_0$  e ordem que solucionam o modelo de forma a gerar curvas similares às experimentais se mostraram estreitas. Foi realizado um estudo literário referente aos parâmetros cinéticos dos componentes ma-

oritários do resíduo de tabaco para se escolher os primeiros valores empregados como estimativas iniciais.

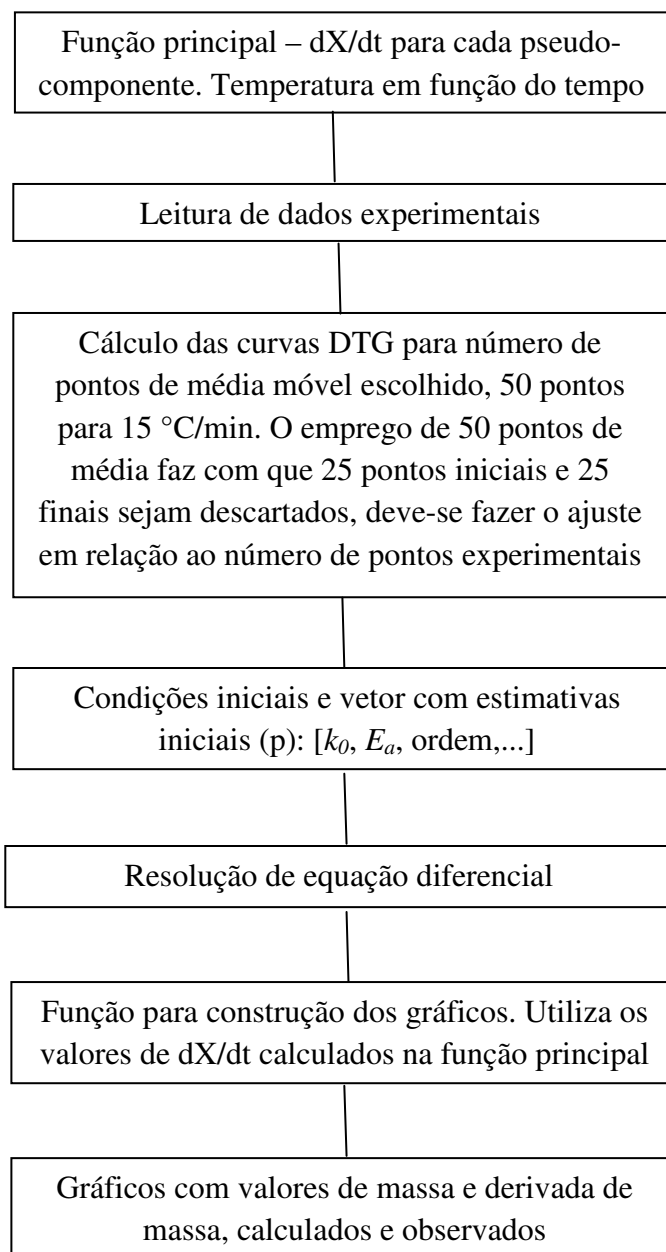
A otimização dos valores de parâmetros cinéticos foi feita empregando-se evolução diferencial, através do algoritmo desenvolvido por Rainer Storn, com Ken Price, Arnold Neumaier e Jim Van Zandt como colaboradores. O código foi implementado no Scilab por Walter Di Carlo em 1999 e modificado por Helmut Jarausch em 2006.

A seguir estão fluxogramas para o esclarecimento dos algoritmos empregados para a resolução do modelo de reações paralelas e independentes. Após os fluxogramas são apresentados os algoritmos implementados para a taxa de aquecimento de 15°C/min.

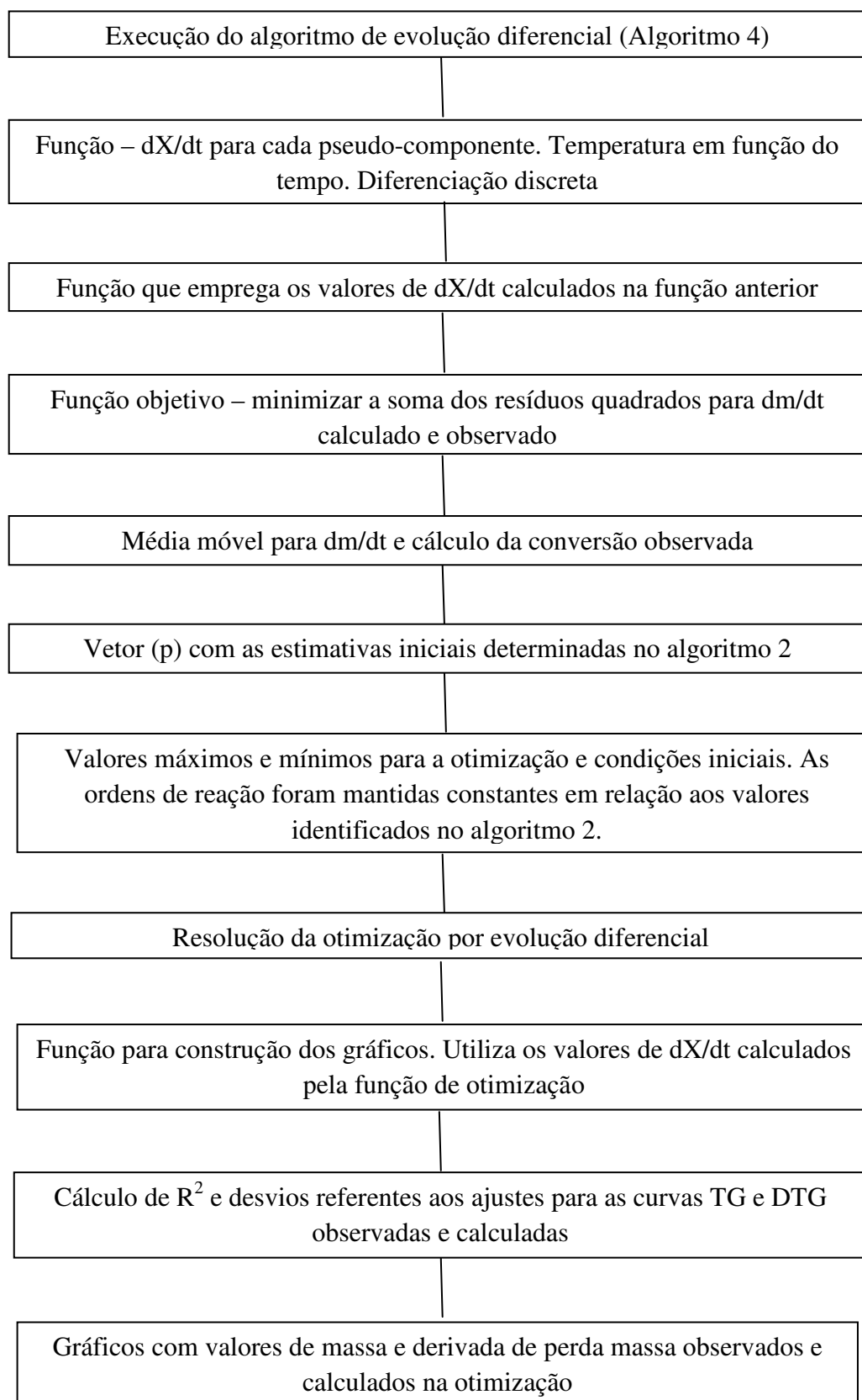
**Fluxograma para algoritmo 1**  
**Escolha do número de pontos para aplicação da média móvel**



**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('fumo15.xls')
dados=sheets(1)
t_obs=dados(2:2225,1)';
Temp_obs=dados(2:2225,2)';
M_obs=dados(2:2225,3)';
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=0:length(DM_obs)-Z(j)-1
    a(i+1)=sum(DM_obs(1+i:i+1+Z(j)))/Z(j);
end
M(j)=a;
scf(0)
plot(-M(j)',cor(j));
end
scf(1)
plot(-DM_obs,'mo-')
```

## Algoritmo 2

### Determinação das estimativas iniciais para os parâmetros cinéticos

```

clc
clear
lines(0)
mode(-1)

//-----Função principal-----
function
[X]=fun1(t_obs,x,p,c,m)
xA=x(1);
xL=x(2);
xH=x(3);
xC=x(4);
xN=x(5);
xB=x(6);
X(1)=p(1)*exp(-p(2)/(8.314*(395+15/60*t_obs)))*((1-xA)^p(3))
X(2)=p(4)*exp(-p(5)/(8.314*(395+15/60*t_obs)))*((1-xL)^p(6))
X(3)=p(7)*exp(-p(8)/(8.314*(395+15/60*t_obs)))*((1-xH)^p(9))
X(4)=p(10)*exp(-p(11)/(8.314*(395+15/60*t_obs)))*((1-xC)^p(12))
X(5)=p(13)*exp(-p(14)/(8.314*(395+15/60*t_obs)))*((1-xN)^p(15))
X(6)=p(16)*exp(-p(17)/(8.314*(395+15/60*t_obs)))*((1-xB)^p(18))
endfunction

//-----Leitura de dados experimentais-----
sheets=readxls('fumo15.xls')
dados=sheets(1)
t_obs=dados(2:2225,1)';
Temp_obs=dados(2:2225,2)';
M_obs=dados(2:2225,3)';
c=[0.07;0.21;0.18;0.25;0.23;0.06];
m=[6.7;1.08];

//----- Média móvel para dm/dt-----
DM=list();
DM_obs=diff(M_obs);
Z=[50];
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(6,1); X0=[0.0]; t0=0;

//-----Vetor de estimativas iniciais-----
p=[2.5e+2;3.96e+04;1;2.2e+3;7.1e+04;3;8e+8;1.1e+5;1;8e+16;2.02e+5;2;9.6e+15;
2.49e+5;3;6.2e+15;2.69e+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);
    yC=Xcal(4,i);
    yN=Xcal(5,i);
    yB=Xcal(6,i);
    dm1(i)=p(1)*exp(-p(2)/(8.314*(395+15/60*t_obs(i))))*((1-yA)^p(3))*c(1)*(m(1)-m(2))
    dm2(i)=p(4)*exp(-p(5)/(8.314*(395+15/60*t_obs(i))))*((1-yL)^p(6))*c(2)*(m(1)-m(2))
    dm3(i)=p(7)*exp(-p(8)/(8.314*(395+15/60*t_obs(i))))*((1-yH)^p(9))*c(3)*(m(1)-m(2))
    dm4(i)=p(10)*exp(-p(11)/(8.314*(395+15/60*t_obs(i))))*((1-yC)^p(12))*c(4)*(m(1)-m(2))
    dm5(i)=p(13)*exp(-p(14)/(8.314*(395+15/60*t_obs(i))))*((1-yN)^p(15))*c(5)*(m(1)-m(2))
    dm6(i)=p(16)*exp(-p(17)/(8.314*(395+15/60*t_obs(i))))*((1-yB)^p(18))*c(6)*(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,dm4','k-.')
plot(Temp_obs,dm5','m-.')
plot(Temp_obs,dm6','c-.')
plot(Temp_obs(2:2224),dMcalc','m-')
plot(Temp_obs(28:2200),dmdt_obs','k-')
subplot(1,2,2)
plot(Temp_obs,M_obs,'b')
plot(Temp_obs,Mcalc,'r-.')
T=395+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)

//-----Funções-----
stacksize('max') 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);
    xC=x(4);
    xN=x(5);
    xB=x(6);
    f(1)=(p(1)*10^3)*exp((-p(2)*10^5)/(8.314*(395+15/60*t(i))))*(1-xA)^(p(3)*10)
    f(2)=(p(4)*10^4)*exp((-p(5)*10^5)/(8.314*(395+15/60*t(i))))*(1-xL)^(p(6)*10)
    f(3)=(p(7)*10^9)*exp((-p(8)*10^6)/(8.314*(395+15/60*t(i))))*(1-xH)^(p(9)*10)
    f(4)=(p(10)*10^17)*exp((-p(11)*10^6)/(8.314*(395+15/60*t(i))))*(1-xC)^(p(12)*10)
    f(5)=(p(13)*10^16)*exp((-p(14)*10^6)/(8.314*(395+15/60*t(i))))*(1-xN)^(p(15)*10)
    f(6)=(p(16)*10^16)*exp((-p(17)*10^6)/(8.314*(395+15/60*t(i))))*(1-xB)^(p(18)*10)
    x=x+f*dt(i)
    xv=[xv x];
    M=[M;c'*x*(m(1)-m(2))];
end
M=M(28:2200);
endfunction

function[f]=funX(t,ycalc,p) yA=ycalc(1); yL=ycalc(2); yH=ycalc(3);
yC=ycalc(4); yN=ycalc(5); yB=ycalc(6);
f(1)=(p(1)*10^3)*exp((-p(2)*10^5)/(8.314*(395+15/60*t)))*(1-yA)^(p(3)*10)
f(2)=(p(4)*10^4)*exp((-p(5)*10^5)/(8.314*(395+15/60*t)))*(1-yL)^(p(6)*10)
f(3)=(p(7)*10^9)*exp((-p(8)*10^6)/(8.314*(395+15/60*t)))*(1-yH)^(p(9)*10)
f(4)=(p(10)*10^17)*exp((-p(11)*10^6)/(8.314*(395+15/60*t)))*(1-yC)^(p(12)*10)
f(5)=(p(13)*10^16)*exp((-p(14)*10^6)/(8.314*(395+15/60*t)))*(1-yN)^(p(15)*10)
f(6)=(p(16)*10^16)*exp((-p(17)*10^6)/(8.314*(395+15/60*t)))*(1-yB)^(p(18)*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(6,1);
[dMcalc]=fdiscreto(x0,t,p,c,m)
for i=1:2173

```

---

```

    otim(i)=(dMcalc(i)-dMdt_obs(i))^2;
end
f_obj=sum(otim);
endfunction

//-----Programa principal-----
y=list();

//----Leitura de dados experimentais----
sheets=readxls('fumo15.xls')
dados=sheets(1)
t_obs=dados(2:2225,1)';
Temp_obs=dados(2:2225,2)';
M_obs=dados(2:2225,3)';
c=[0.07;0.21;0.18;0.25;0.23;0.06];
m=[6.7;1.08];

//----- Média móvel para dm/dt-----
DM=list();
DM_obs=diff(M_obs);
Z=[50];
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();
X_obs=(m(1)-M_obs)/(m(1)-m(2));
Xobservado=X_obs;

//-----
VTR = 1.e-2; D = 18;

//-----Estimativas iniciais-----
p=[2.5e+2;3.96e+04;1;2.2e+3;7.1e+04;3;8e+8;1.1e+5;1;8e+16;2.02e+5;2;9.6e+15;2.49e+5;
3;6.2e+15;2.69e+5;1];
v=[1e3,1e5,10,1e4,1e5,10,1e9,1e6,10,1e17,1e6,10,1e16,1e6,10,1e16,1e6,10];
for i=1:18
    p2(i)=p(i)/v(i);
end

//-----Valores máximos e mínimos-----
//-----XVmin-----
XVmin=p2*0.995;
//ordens de reação
XVmin(3)=p2(3);
XVmin(6)=p2(6);
XVmin(9)=p2(9);
XVmin(12)=p2(12);
XVmin(15)=p2(15);
XVmin(18)=p2(18);

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

```

---

```

//ordens de reação
XVmax(3)=p2(3);
XVmax(6)=p2(6);
XVmax(9)=p2(9);
XVmax(12)=p2(12);
XVmax(15)=p2(15);
XVmax(18)=p2(18);

//-----Condições iniciais-----
x0=zeros(6,1); 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);
    yC=xcalc_opt(4,i);
    yN=xcalc_opt(5,i);
    yB=xcalc_opt(6,i);
    dm1(i)=((p_opt(1)*10^3)*exp((-p_opt(2)*10^5)/(8.314*(395+15/60*t_obs(i))))*
    (1-yA)^(p_opt(3)*10))*c(1)*(m(1)-m(2))
    dm2(i)=((p_opt(4)*10^4)*exp((-p_opt(5)*10^5)/(8.314*(395+15/60*t_obs(i))))*
    (1-yL)^(p_opt(6)*10))*c(2)*(m(1)-m(2))
    dm3(i)=((p_opt(7)*10^9)*exp((-p_opt(8)*10^6)/(8.314*(395+15/60*t_obs(i))))*
    (1-yH)^(p_opt(9)*10))*c(3)*(m(1)-m(2))
    dm4(i)=((p_opt(10)*10^17)*exp((-p_opt(11)*10^6)/(8.314*(395+15/60*t_obs(i))))*
    (1-yC)^(p_opt(12)*10))*c(4)*(m(1)-m(2))
    dm5(i)=((p_opt(13)*10^16)*exp((-p_opt(14)*10^6)/(8.314*(395+15/60*t_obs(i))))*
    (1-yN)^(p_opt(15)*10))*c(5)*(m(1)-m(2))
    dm6(i)=((p_opt(16)*10^16)*exp((-p_opt(17)*10^6)/(8.314*(395+15/60*t_obs(i))))*
    (1-yB)^(p_opt(18)*10))*c(6)*(m(1)-m(2))
end
dXcalc_opt=diff(Xcalc_opt);
dMcalc_opt=dXcalc_opt.*(m(1)-m(2));
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(28:2200);

//-----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(28:2200)'-dMdt_obs; S_Erro=sum(Erro1.*Erro1);
B=length(dMcalc_opt); Media_dM_obs=mean(dMdt_obs);
R21=1-((norm(dMcalc_opt(28:2200)'-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,dm4','k-.')
plot(Temp_obs,dm5','m-.')
plot(Temp_obs,dm6','c-.')
plot(Temp_obs(2:2224),dMcalc_opt','m-')
plot(Temp_obs(28:2200),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(28:2200)',M_obs(28:2200)',Mcalc_opt(28:2200),dMdt_obs'];
dM=[dm1(28:2200),dm2(28:2200),dm3(28:2200),dm4(28:2200),dm5(28:2200),
dm6(28:2200),dMcalc_opt(28:2200)];
fprintfMat('fumo15dM.dat',dM);
fprintfMat('fumo15M.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);

// Algoritmo de evolução diferencial de Rainer Storn
// (http://www.icsi.berkeley.edu/~storn/code.html)

// Colaboradores para o desenvolvimento do código: Ken Price and Arnold Neumaier.

// Estratégias com cruzamento exponencial, testes com variáveis de entrada e nome
// da função arbitrária implementadas por Jim Van Zandt <jrv@vanzandt.mv.com>, 12/97.

// Versão do Scilab de Walter Di Carlo <walter.dicarlo@jrc.it> 03/04/99
// modificada por Helmut Jarausch <jarausch@igpm.rwth-aachen.de> 01/03/06

mode(0);

//-----Checando variáveis de entrada-----
err=[];
nargin=argn(2);
if nargin<1, error('DiffEvol 1st argument
must be function name'); else
    if type(fct)~=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);

//-----Inicializar população e algumas matrizes-----
pop = zeros(D,NP);

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

popold=zeros(pop);
val=zeros(NP,1);
optarg=zeros(D,1);
optargit=zeros(D,1);
nfeval=0;

//-----Avaliar o melhor resultado-----
ibest=1;
    val(1)=fct(pop(:,ibest),y);

optval=val(1);
nfeval=nfeval + 1;
for i=2:NP
    val(i)=fct(pop(:,i),y);
    nfeval=nfeval + 1;
    if (val(i) < optval)
        ibest=i;
        optval=val(i);
    end;
end;
optargit=pop(:,ibest);
optvalit=optval;
optarg=optargit;

pm1=zeros(D,NP);
pm2=zeros(D,NP);
pm3=zeros(D,NP);
pm4=zeros(D,NP);
pm5=zeros(D,NP);
bm =zeros(D,NP);
ui=zeros(D,NP);

```

```
mui=zeros(D,NP);
mpo=zeros(D,NP);
rot=(0:1:NP-1)';
rotd=(0:1:D-1)';
rt=zeros(NP,1);
rtd=zeros(D,1);
a1=zeros(NP,1);
a2=zeros(NP,1);
a3 =zeros(NP,1);
a4=zeros(NP,1);
a5=zeros(NP,1);
ind=zeros(4,1);

iter=1;
while ((iter < itermax) & (optval > VTR))
    popold = pop;

    ind=grand(1,'prm',(1:4)');
    a1=grand(1,'prm',(1:NP)');
    rt=modulo(rot+ind(1),NP);
    a2=a1(rt+1);
    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);
    pm2=popold(:,a2);
    pm3=popold(:,a3);
    pm4=popold(:,a4);
    pm5=popold(:,a5);

// Melhor resultado obtido
    bm=optargit*ones(1,NP);
    mui=(rand(D,NP) < CR) * 1;

    if (strategy > 5)
        st=strategy-5;
    else
        st=strategy;
        mui=sort(mui);
        for i=1:NP
            n=floor(rand()*D);
            if n > 0
                rtd = modulo(rotd+n,D);
                mui(:,i) = mui(rtd+1,i);
            end;
        end;
    end;
    mpo = (mui < 0.5) * 1;

    select st
    case 1
        ui=bm + F*(pm1 - pm2);
        ui=popold.*mpo + ui.*mui;
    case 2
```

---

```

    ui=pm3 + F*(pm1 - pm2);
    ui=popold.*mpo + ui.*mui;
case 3
    ui=popold + Lam*(bm-popold) + F*(pm1 - pm2);
    ui=popold.*mpo + ui.*mui;
case 4
    ui=bm + F*(pm1 - pm2 + pm3 - pm4);
    ui=popold.*mpo + ui.*mui;
else
    ui=pm5 + F*(pm1 - pm2 + pm3 - pm4);
    ui=popold.*mpo + ui.*mui;
end;

//-----Modificação - Prof. Luis Cláudio Oliveira Lopes, 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

//-----Seleção de vetores que entraram na nova população-----
for i=1:NP
    tempval=fct(ui(:,i),y);
    nfeval=nfeval + 1;
    if (tempval<=val(i))
        pop(:,i)=ui(:,i);
        val(i)=tempval;
        if (tempval < optval)
            optval=tempval;
            optarg=ui(:,i);
        end;
    end;
end;
optargit=optarg;

//-----Saída de resultados-----
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;
endfunction

```



---

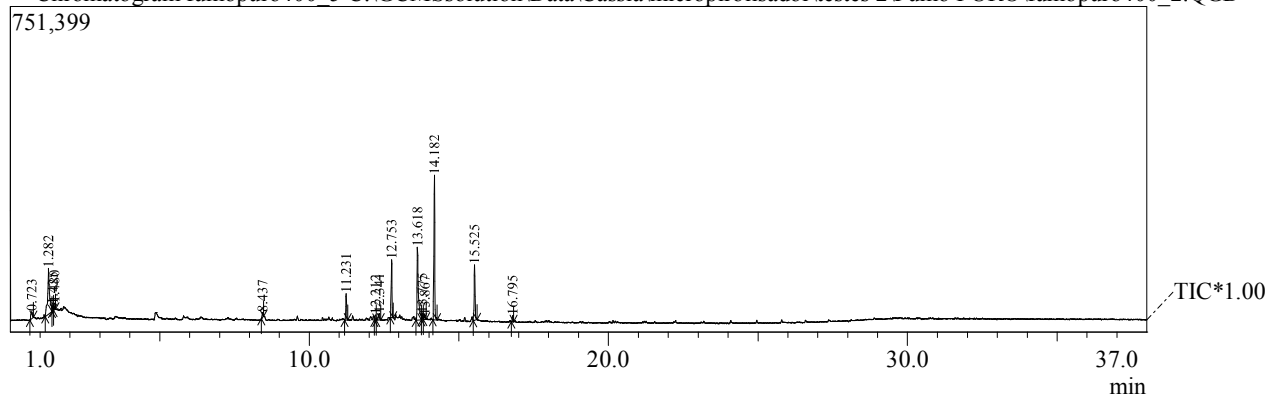
## Apêndice B

Cromatogramas: resíduo  
de tabaco puro



## Pirólise analítica de resíduo de tabaco 400°C

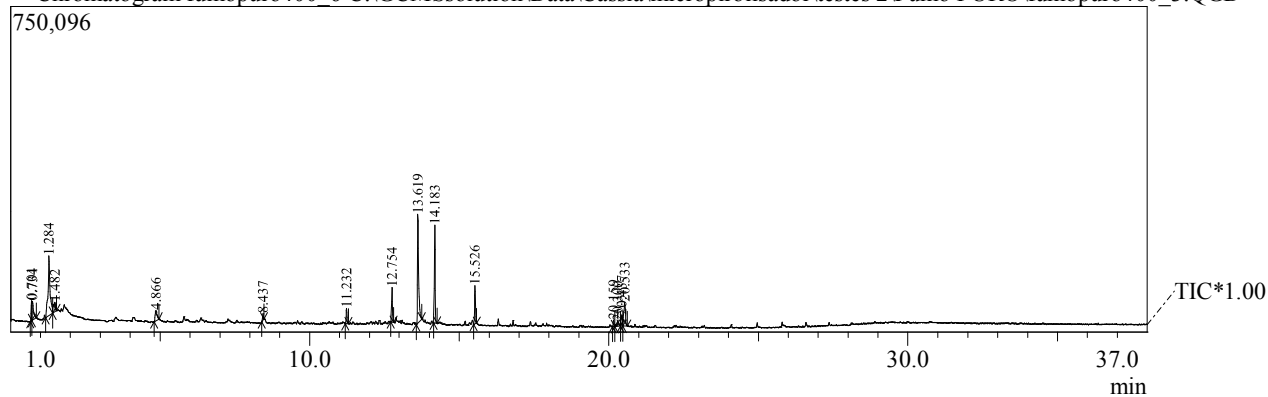
Chromatogram fumopuro400\_5 C:\GCMSsolution\Data\Cássia\micropirolisador\testes 2\Fumo PURO\fumopuro400\_2.QGD



Peak Report TIC						
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H Name
1	0.723	60175	2.36	15847	1.51	3.80 (IS<70%)
2	1.282	485707	19.07	105632	10.06	4.60 3,3-Dimethylbutane-2-ol
3	1.425	32663	1.28	14109	1.34	2.32 Pentane, 2,2-dimethyl-
4	1.480	39900	1.57	15186	1.45	2.63 1-Decene, 2-methyl-
5	8.437	22683	0.89	10399	0.99	2.18 Limonene
6	11.231	120442	4.73	60733	5.78	1.98 Dodecane
7	12.212	25459	1.00	11440	1.09	2.23 Tridecane
8	12.341	55032	2.16	15043	1.43	3.66 Heptadecane, 2,6-dimethyl-
9	12.753	238843	9.38	134256	12.78	1.78 Tridecane
10	13.618	517659	20.33	168515	16.05	3.07 Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
11	13.775	38087	1.50	14551	1.39	2.62 1-Iodo-2-methylundecane
12	13.867	27753	1.09	8708	0.83	3.19 Decane, 2-methyl-
13	14.182	593067	23.29	333683	31.77	1.78 Hexadecane
14	15.525	262200	10.30	127694	12.16	2.05 Undecane
15	16.795	26839	1.05	14412	1.37	1.86 Eicosane
		2546509	100.00	1050208	100.00	

## Pirólise analítica de resíduo de tabaco 400°C (réplica)

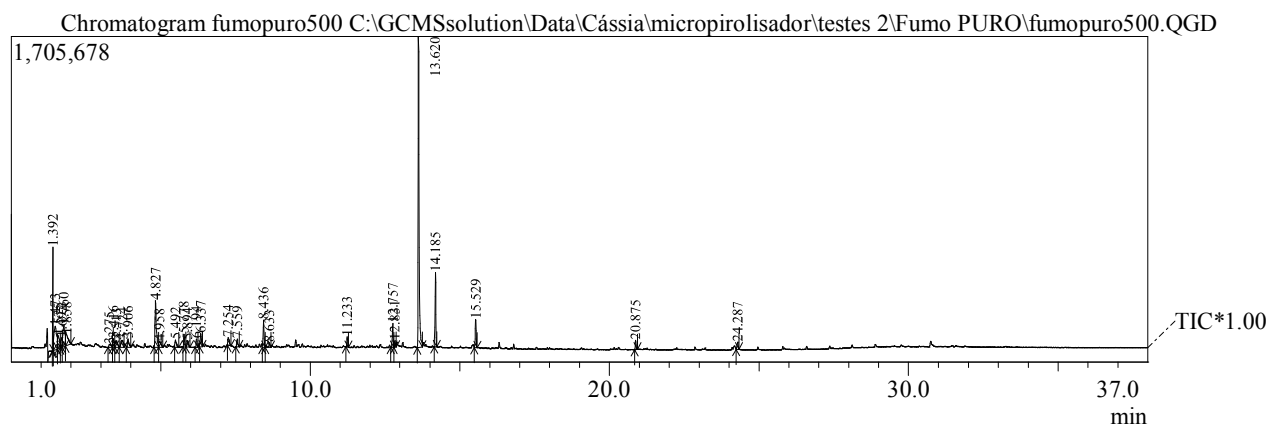
Chromatogram fumopuro400\_6 C:\GCMSsolution\Data\Cássia\micropirolisador\testes 2\Fumo PURO\fumopuro400\_3.QGD



Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Peak Report TIC A/H Name
1	0.701	91626	3.09	46211	4.31	1.98 Phosphine, methyl-
2	0.734	140666	4.74	43295	4.04	3.25 Bicyclo[2.1.1]hexan-2-ol, 2-ethenyl-
3	1.284	643656	21.68	137844	12.86	4.67 3,3-Dimethylbutane-2-ol
4	1.482	104012	3.50	21811	2.04	4.77 Cyclopentane, (1,1-dimethylethyl)-
5	4.866	109730	3.70	23325	2.18	4.70 Furan, 2,5-dimethyl-
6	8.437	30151	1.02	14414	1.34	2.09 Limonene
7	11.232	69522	2.34	35474	3.31	1.96 Dodecane
8	12.754	149834	5.05	79468	7.41	1.89 Tridecane
9	13.619	697098	23.48	251180	23.44	2.78 Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
10	14.183	389924	13.13	225385	21.03	1.73 Hexadecane
11	15.526	169811	5.72	88181	8.23	1.93 Hexadecane
12	20.159	29276	0.99	14372	1.34	2.04 Propan-2-ol, 1-(2-isopropyl-5-methylcyclohexyloxy)-3-(4-morpholyl)-
13	20.300	49827	1.68	11125	1.04	4.48 1-Nonadecanamine, N,N-dimethyl-
14	20.437	82306	2.77	24706	2.31	3.33 Hexane, 2,2,3-trimethyl-
15	20.533	211680	7.13	54978	5.13	3.85 Pentane, 2,2,3,4-tetramethyl-
		2969119	100.00	1071769	100.00	



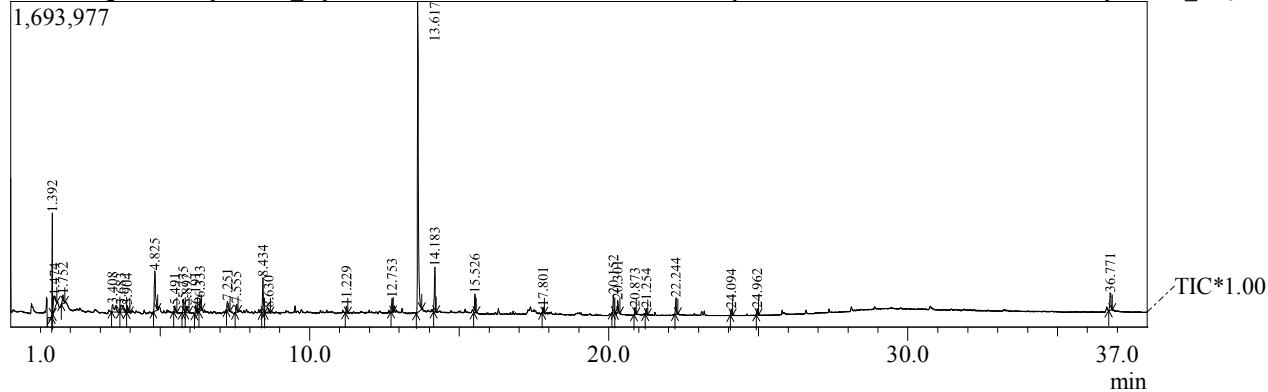
## Pirólise analítica de resíduo de tabaco 500°C



Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Peak Report TIC A/H Name
1	1.392	569186	5.01	557726	12.42	1.02 (IS<70%)
2	1.473	774397	6.82	127677	2.84	6.07 1-Methylcyclopropanemethanol
3	1.575	329788	2.90	70240	1.56	4.70 3-Penten-1-yne, (Z)-
4	1.692	178999	1.58	53174	1.18	3.37 Pentane, 3,3-dimethyl-
5	1.760	533136	4.69	115247	2.57	4.63 Acetic acid
6	1.858	344799	3.04	56820	1.27	6.07 Furan, 2-methyl-
7	3.275	87425	0.77	14230	0.32	6.14 1H-Pyrrole, 1-methyl-
8	3.416	173603	1.53	47296	1.05	3.67 Pyridine
9	3.513	160761	1.42	35073	0.78	4.58 Pyrrole
10	3.724	247792	2.18	38293	0.85	6.47 Toluene
11	3.906	161897	1.43	45157	1.01	3.59 Butanedial
12	4.827	816937	7.19	251106	5.59	3.25 Pyrazole, 1,4-dimethyl-
13	4.958	169419	1.49	31873	0.71	5.32 1H-Pyrrole, 3-methyl-
14	5.492	124895	1.10	39526	0.88	3.16 3-Azabutyl-1-ol, 4-cyclopropyl-3,3-dimethyl-, bromide
15	5.778	170465	1.50	69742	1.55	2.44 2-Cyclopentene-1,4-dione
16	5.894	113798	1.00	34299	0.76	3.32 1,3,5,7-Cyclooctatetraene
17	6.194	106403	0.94	45225	1.01	2.35 2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
18	6.337	216709	1.91	72229	1.61	3.00 2(5H)-Furanone
19	7.254	142463	1.25	42518	0.95	3.35 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
20	7.559	105121	0.93	42931	0.96	2.45 Carbamic acid, phenyl ester
21	8.436	319519	2.81	146246	3.26	2.18 Limonene
22	8.633	87959	0.77	24817	0.55	3.54 2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
23	11.233	101354	0.89	54642	1.22	1.85 Dodecane
24	12.757	238775	2.10	129213	2.88	1.85 Tridecane
25	12.831	84323	0.74	34702	0.77	2.43 5H-1-Pyridine
26	13.620	3796330	33.43	1670099	37.19	2.27 Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
27	14.185	686649	6.05	399296	8.89	1.72 Hexadecane
28	15.529	307063	2.70	152020	3.39	2.02 Undecane
29	20.875	99209	0.87	50088	1.12	1.98 n-Hexadecanoic acid
30	24.287	106394	0.94	38903	0.87	2.73 Pentane, 2,2,3,4-tetramethyl-
		1355568	100.00	4490408	100.00	

## Pirólise analítica de resíduo de tabaco 500°C (réplica)

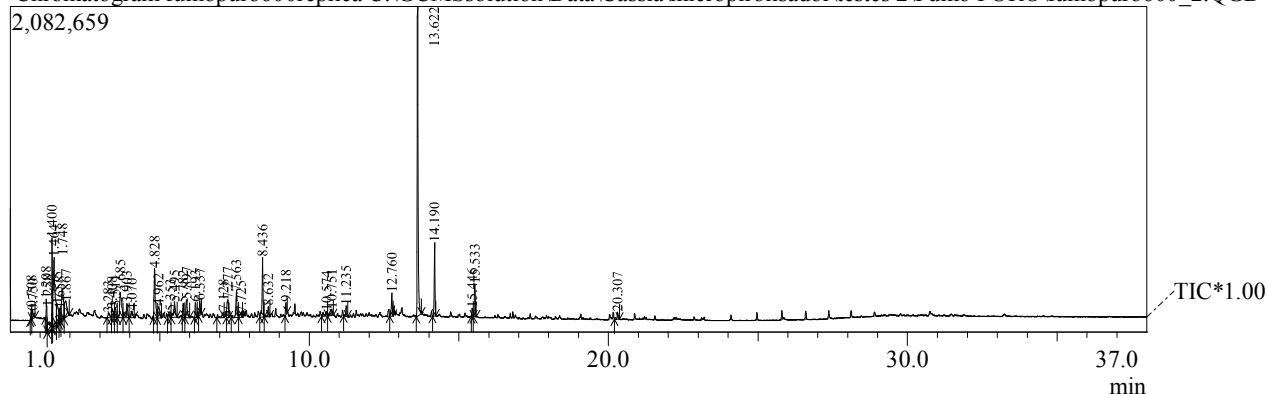
Chromatogram fumopuro500\_replica C:\GCMSsolution\Data\Cássia\micropirolisador\testes 2\Fumo PURO\fumopuro500\_2.QGD  
1,693,977



Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Peak Report TIC A/H Name
1	1.392	550848	6.03	548917	13.23	1.00 (IS<70%)
2	1.474	375331	4.11	66024	1.59	5.68 1-Methylcyclopropanemethanol
3	1.752	132957	1.45	45170	1.09	2.94 Acetic acid
4	3.408	258452	2.83	38132	0.92	6.78 Pyridine
5	3.683	236077	2.58	34548	0.83	6.83 1,3,5-Cycloheptatriene
6	3.904	105138	1.15	35537	0.86	2.96 Butanedial
7	4.825	643087	7.04	213240	5.14	3.02 Pyrazole, 1,4-dimethyl-
8	5.491	85700	0.94	31739	0.77	2.70 3-Azabutyl-1-ol, 4-cyclopropyl-3,3-dimethyl-, bromide
9	5.775	175192	1.92	73032	1.76	2.40 2-Cyclopentene-1,4-dione
10	5.892	116167	1.27	35317	0.85	3.29 1,3,5,7-Cyclooctatetraene
11	6.191	99847	1.09	44179	1.07	2.26 2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
12	6.333	166831	1.83	66481	1.60	2.51 2(5H)-Furanone
13	7.251	155263	1.70	49308	1.19	3.15 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
14	7.555	98484	1.08	43316	1.04	2.27 Phenol
15	8.434	384278	4.20	187928	4.53	2.04 Limonene
16	8.630	74394	0.81	24987	0.60	2.98 2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
17	11.229	67267	0.74	36298	0.88	1.85 Dodecane
18	12.753	131116	1.43	71607	1.73	1.83 Tridecane
19	13.617	3601073	39.40	1657551	39.96	2.17 Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
20	14.183	410565	4.49	237921	5.74	1.73 Hexadecane
21	15.526	196617	2.15	100647	2.43	1.95 Undecane
22	17.801	60476	0.66	31946	0.77	1.89 4-Morpholineethanamine
23	20.152	195941	2.14	94524	2.28	2.07 1H-[1,2,4]Triazole-3-carboxylic acid (2-morpholin-4-yl-ethyl)-amide
24	20.301	128065	1.40	67117	1.62	1.91 1-Nonadecanamine, N,N-dimethyl-
25	20.873	66737	0.73	36153	0.87	1.85 Tetradecanoic acid
26	21.254	61207	0.67	31531	0.76	1.94 Pentadecane
27	22.244	174235	1.91	87486	2.11	1.99 Octacosane
28	24.094	61743	0.68	32633	0.79	1.89 Eicosane
29	24.962	63797	0.70	32710	0.79	1.95 Octacosane
30	36.771	263390	2.88	92059	2.22	2.86 Pentane, 2,2,3,4-tetramethyl-
		9140275	100.00	4148038	100.00	

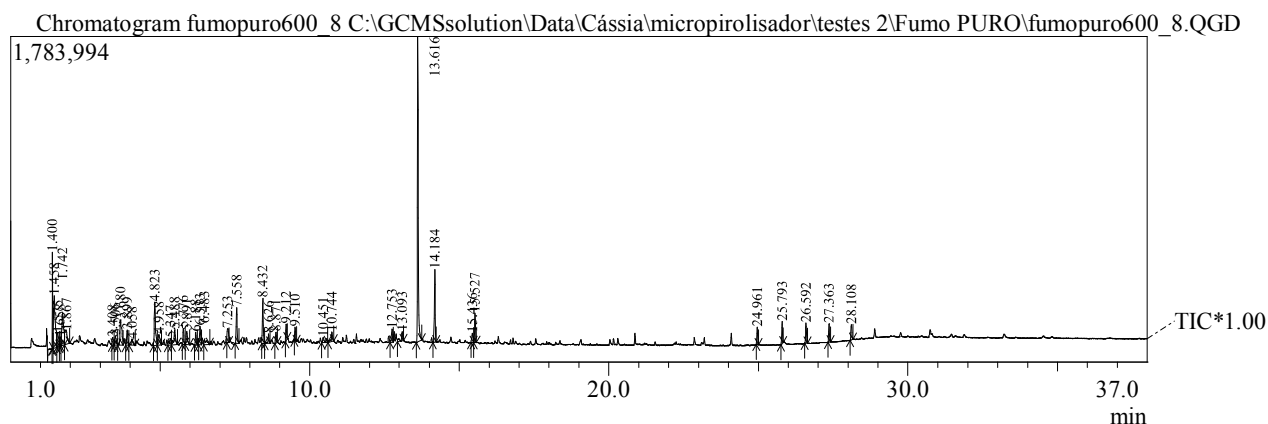
# Pirólise analítica de resíduo de tabaco 600°C

Chromatogram fumopuro600replica C:\GCMSsolution\Data\Cássia\micropirolisador\testes 2\Fumo PURO\fumopuro600\_2.QGD



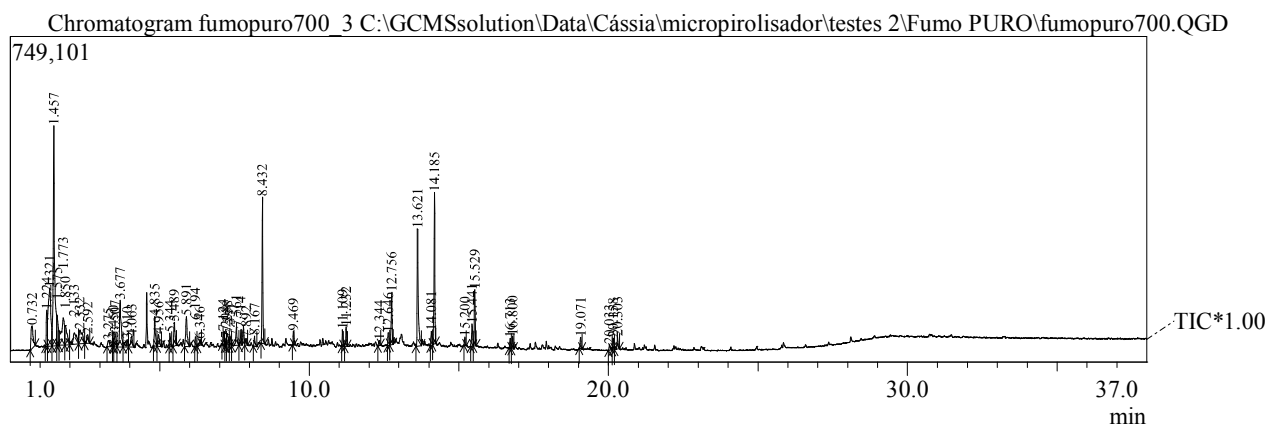
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Peak Report TIC
1	0.708	158127	0.79	74666	1.02	2.12 Phosphine, methyl-
2	0.750	154572	0.78	47432	0.65	3.26 3,4-Dimethyl-2-prop-2-enyl-2,5-dihydrothiophene 1,1-dioxide
3	1.208	290151	1.46	176943	2.42	1.64 Acetic acid, oxo-
4	1.258	400425	2.01	53134	0.73	7.54 (IS<70%)
5	1.400	671364	3.37	590343	8.08	1.14 (IS<70%)
6	1.464	1944795	9.76	453296	6.20	4.29 4-Penten-1-ol
7	1.575	524377	2.63	129081	1.77	4.06 1,3-Cyclopentadiene
8	1.658	287006	1.44	85768	1.17	3.35 (IS<70%)
9	1.748	965932	4.85	208704	2.85	4.63 Acetic acid
10	1.867	613615	3.08	100283	1.37	6.12 2-Butanone, 1-(2-furanyl)-
11	3.283	150672	0.76	30312	0.41	4.97 3-Methyl-6-hepten-1-yn-3-ol
12	3.408	242547	1.22	56714	0.78	4.28 Pyridine
13	3.511	219832	1.10	68978	0.94	3.19 Pyrrole
14	3.685	796116	4.00	167510	2.29	4.75 Toluene
15	3.903	388564	1.95	94373	1.29	4.12 Butanedial
16	4.070	179187	0.90	44462	0.61	4.03 2-Hexene, (E)-
17	4.828	985351	4.95	323914	4.43	3.04 Furan, 2,5-dimethyl-
18	4.962	334169	1.68	77901	1.07	4.29 1H-Pyrrole, 3-methyl-
19	5.353	176906	0.89	39636	0.54	4.46 Ethylbenzene
20	5.495	382142	1.92	93671	1.28	4.08 Bicyclo[2.1.1]hexan-2-ol, 2-ethenyl-
21	5.782	202221	1.01	91898	1.26	2.20 2-Cyclopentene-1,4-dione
22	5.897	371698	1.87	117684	1.61	3.16 1,3,5,7-Cyclooctatetraene
23	6.193	210423	1.06	97803	1.34	2.15 2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
24	6.337	233035	1.17	94968	1.30	2.45 2(5H)-Furanone
25	7.128	179426	0.90	34937	0.48	5.14 Limonene
26	7.277	414714	2.08	117378	1.61	3.53 2H-Pyran-2-one, 4,6-dimethyl-
27	7.563	478107	2.40	164561	2.25	2.91 Phenol
28	7.725	128938	0.65	26759	0.37	4.82 1-Decene
29	8.436	848529	4.26	388924	5.32	2.18 Limonene
30	8.632	162562	0.82	67557	0.92	2.41 2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
31	9.218	157103	0.79	79839	1.09	1.97 Phenol, 3-methyl-
32	10.574	161119	0.81	31652	0.43	5.09 Benzene, 1-ethenyl-4-methoxy-
33	10.751	156931	0.79	41262	0.56	3.80 Phenol, 3-ethyl-
34	11.235	155904	0.78	69164	0.95	2.25 Dodecane
35	12.760	340058	1.71	150634	2.06	2.26 Hexadecane
36	13.622	4339798	21.78	2023300	27.68	2.14 Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
37	14.190	841341	4.22	478209	6.54	1.76 Hexadecane
38	15.446	132147	0.66	55182	0.75	2.39 (IS<70%)
39	15.533	413641	2.08	214191	2.93	1.93 Hexadecane
40	20.307	132418	0.66	47353	0.65	2.80 Stearyltrimethylammonium chloride
		9925963	100.00	7310376	100.00	

## Pirólise analítica de resíduo de tabaco 600°C (réplica)



Peak Report TIC						
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H Name
1	1.400	590183	3.78	547011	8.68	1.08 (IS<70%)
2	1.458	1284175	8.22	296895	4.71	4.33 4-Penten-1-ol
3	1.575	290638	1.86	77521	1.23	3.75 1,3-Cyclopentadiene
4	1.658	138537	0.89	51098	0.81	2.71 2-Amino-1,3-propanediol
5	1.742	794558	5.09	184130	2.92	4.32 Acetic acid
6	1.867	427429	2.74	74300	1.18	5.75 Furan, 2-methyl-
7	3.408	166125	1.06	42693	0.68	3.89 Pyridine
8	3.506	171339	1.10	53091	0.84	3.23 Pyrrole
9	3.680	643428	4.12	144421	2.29	4.46 Toluene
10	3.899	236405	1.51	86673	1.38	2.73 Butanedial
11	4.058	132163	0.85	32485	0.52	4.07 2-Hexene
12	4.823	731303	4.68	246107	3.90	2.97 Furan, 2,5-dimethyl-
13	4.958	265399	1.70	61640	0.98	4.31 1H-Pyrrole, 3-methyl-
14	5.347	162556	1.04	37402	0.59	4.35 Ethylbenzene
15	5.488	330106	2.11	84469	1.34	3.91 Bicyclo[2.1.1]hexan-2-ol, 2-ethenyl-
16	5.776	189925	1.22	90796	1.44	2.09 2-Cyclopentene-1,4-dione
17	5.891	233704	1.50	74686	1.18	3.13 Styrene
18	6.188	156842	1.00	71122	1.13	2.21 2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
19	6.333	286696	1.84	104670	1.66	2.74 2(5H)-Furanone
20	6.483	156556	1.00	26698	0.42	5.86 6-Oxa-bicyclo[3.1.0]hexan-3-one
21	7.253	279711	1.79	79943	1.27	3.50 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
22	7.558	450222	2.88	201794	3.20	2.23 Phenol
23	8.432	518909	3.32	254937	4.04	2.04 Limonene
24	8.626	125549	0.80	52559	0.83	2.39 2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
25	8.871	130763	0.84	61672	0.98	2.12 Phenol, 2-methyl-
26	9.212	185864	1.19	92356	1.47	2.01 Phenol, 4-methyl-
27	9.510	126062	0.81	75840	1.20	1.66 Phenol, 2-methoxy-
28	10.451	151443	0.97	30590	0.49	4.95 Phenol, 2,5-dimethyl-
29	10.744	175678	1.13	54445	0.86	3.23 Phenol, 2-ethyl-
30	12.753	178289	1.14	75530	1.20	2.36 Tridecane
31	13.093	161737	1.04	51632	0.82	3.13 2-Methoxy-4-vinylphenol
32	13.616	3552513	22.75	1727237	27.40	2.06 Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
33	14.184	713430	4.57	409758	6.50	1.74 Hexadecane
34	15.436	135270	0.87	51503	0.82	2.63 (IS<70%)
35	15.527	329231	2.11	165010	2.62	2.00 Hexadecane
36	24.961	183541	1.18	98973	1.57	1.85 Heneicosane
37	25.793	221973	1.42	125449	1.99	1.77 Heneicosane
38	26.592	217068	1.39	114357	1.81	1.90 Heneicosane
39	27.363	203457	1.30	104457	1.66	1.95 Heneicosane
40	28.108	186437	1.19	87218	1.38	2.14 Tetratriacontane
		5615214	100.00	6303168	100.00	

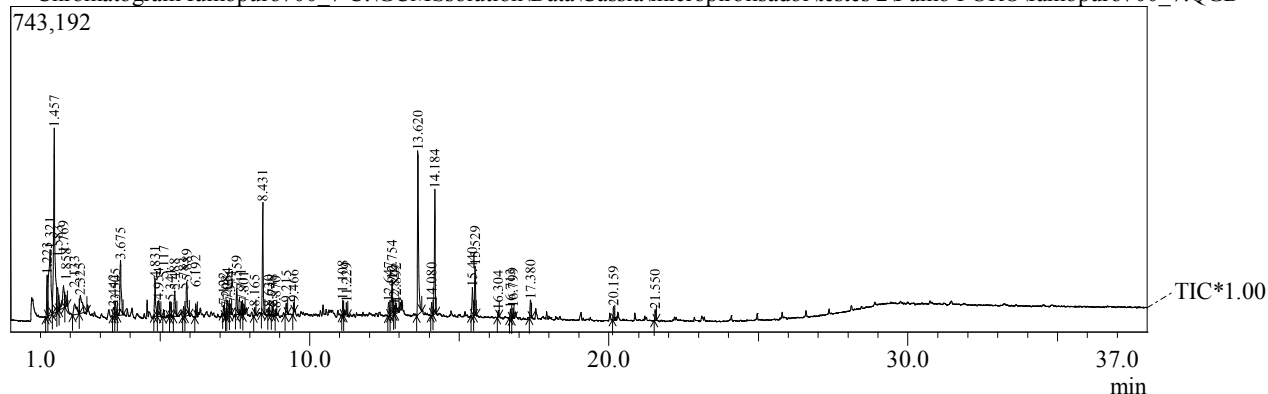
# Pirólise analítica de resíduo de tabaco 700°C



Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Peak Report TIC	
						A/H	Name
1	0.732	248654	2.51	51483	1.54	4.83	Methane, [(1-ethynylcyclohexyl)oxy]methoxy-
2	1.224	225460	2.28	83043	2.48	2.71	Ethyl alcohol
3	1.321	805775	8.13	133419	3.99	6.04	2-Butene, (E)-
4	1.457	1581358	15.96	505943	15.12	3.13	4-Penten-1-ol
5	1.575	223236	2.25	67330	2.01	3.32	1,3-Cyclopentadiene
6	1.773	470697	4.75	62886	1.88	7.48	2-Pentene
7	1.850	229152	2.31	44900	1.34	5.10	Furan, 2-methyl-
8	2.133	227092	2.29	25326	0.76	8.97	1,3-Cyclopentadiene, 1-methyl-
9	2.332	234263	2.36	31836	0.95	7.36	Benzene
10	2.592	82975	0.84	19442	0.58	4.27	1-Heptene, 3-methyl-
11	3.275	73715	0.74	13613	0.41	5.42	2-Cyclohexen-1-ol, 1-methyl-
12	3.450	46746	0.47	19312	0.58	2.42	Pyridine
13	3.507	102002	1.03	31410	0.94	3.25	Pyrrole
14	3.677	435598	4.40	107248	3.20	4.06	1,3,5-Cycloheptatriene
15	3.910	76319	0.77	17012	0.51	4.49	Heptanal, 2-methyl-
16	4.063	99747	1.01	23558	0.70	4.23	2-Octene, (E)-
17	4.835	186666	1.88	67749	2.02	2.76	Furan, 2,5-dimethyl-
18	4.956	100930	1.02	26981	0.81	3.74	1H-Pyrrole, 3-methyl-
19	5.344	72366	0.73	31536	0.94	2.29	Ethylbenzene
20	5.489	162999	1.65	54773	1.64	2.98	o-Xylene
21	5.891	237640	2.40	69058	2.06	3.44	1,3,5,7-Cyclooctatetraene
22	6.194	43244	0.44	23199	0.69	1.86	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
23	6.346	43977	0.44	12899	0.39	3.41	2-Hexene
24	7.124	54987	0.56	30683	0.92	1.79	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, (S)-
25	7.208	40173	0.41	16317	0.49	2.46	Acetophenone
26	7.258	103283	1.04	28976	0.87	3.56	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
27	7.351	61228	0.62	22699	0.68	2.70	Pyridine, 3-ethenyl-
28	7.561	139789	1.41	41749	1.25	3.35	Phenol
29	7.714	86825	0.88	36340	1.09	2.39	1-Decene
30	7.892	38269	0.39	14678	0.44	2.61	3-Oxaspiro[5.5]undecane-1,5-dione, 4-methyl-3-phenyl-
31	8.167	52435	0.53	22820	0.68	2.30	1,5-Hexadiene, 2,5-dimethyl-3-methylene-
32	8.432	623479	6.29	336778	10.06	1.85	Limonene
33	9.469	56496	0.57	31774	0.95	1.78	Cyclopropane, nonyl-
34	11.109	67918	0.69	38035	1.14	1.79	Cyclopropane, nonyl-
35	11.232	88298	0.89	44874	1.34	1.97	Dodecane
36	12.344	37460	0.38	11738	0.35	3.19	Octane, 2,3,7-trimethyl-
37	12.646	63870	0.64	29273	0.87	2.18	E-11,13-Tetradecadien-1-ol
38	12.756	244136	2.46	120759	3.61	2.02	Tridecane
39	13.621	727143	7.34	269761	8.06	2.70	Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
40	14.081	57973	0.59	32144	0.96	1.80	3-Hexadecene, (Z)-
41	14.185	616087	6.22	348871	10.42	1.77	Hexadecane
42	15.200	35467	0.36	19409	0.58	1.83	Dodecane, 1-chloro-
43	15.441	122880	1.24	51399	1.54	2.39	(IS<70%)
44	15.529	255450	2.58	128933	3.85	1.98	Hexadecane
45	16.713	46055	0.46	23342	0.70	1.97	9-Octadecene, (E)-
46	16.800	53988	0.54	28810	0.86	1.87	Hexadecane
47	19.071	58288	0.59	26515	0.79	2.20	E-14-Hexadecenal
48	20.033	35551	0.36	12246	0.37	2.90	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester
49	20.158	55648	0.56	26101	0.78	2.13	Propan-2-ol, 1-(2-isopropyl-5-methylcyclohexyloxy)-3-(4-morpholyl)-
50	20.303	73619	0.74	27843	0.83	2.64	1-Heptadecanamine, N,N-dimethyl-
		9907406	100.00	3346823	100.00		

## Pirólise analítica de resíduo de tabaco 700°C (réplica)

Chromatogram fumopuro700\_7 C:\GCMSSolution\Data\Cássia\micropirolisador\testes 2\Fumo PURO\fumopuro700\_7.QGD



Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Name
1	1.223	255473	2.97	95176	2.97	2.68	Ethyl alcohol
2	1.321	793154	9.24	149054	4.65	5.32	2-Butene, (Z)-
3	1.457	1301041	15.15	422028	13.16	3.08	4-Penten-1-ol
4	1.583	170372	1.98	47582	1.48	3.58	1,3-Cyclopentadiene
5	1.769	271635	3.16	50720	1.58	5.36	2-Pentene
6	1.858	76826	0.89	21144	0.66	3.63	Furan, 2-methyl-
7	2.133	180667	2.10	24173	0.75	7.47	1,3,5-Hexatriene, (Z)-
8	2.325	215060	2.50	40286	1.26	5.34	Benzene
9	3.442	63870	0.74	20411	0.64	3.13	N-Vinylpyridinium bromide
10	3.505	85100	0.99	33896	1.06	2.51	Pyrrole
11	3.675	400488	4.66	125127	3.90	3.20	1,3,5-Cycloheptatriene
12	4.831	224326	2.61	85698	2.67	2.62	Furan, 2,5-dimethyl-
13	4.954	116408	1.36	35696	1.11	3.26	1H-Pyrrole, 3-methyl-
14	5.117	41144	0.48	14064	0.44	2.93	1H-Pyrrole, 3-methyl-
15	5.341	71416	0.83	35134	1.10	2.03	Ethylbenzene
16	5.488	171259	1.99	58184	1.81	2.94	1,3-Cyclopentadiene, 5-(1-methylethylidene)-
17	5.783	49324	0.57	23463	0.73	2.10	2-Cyclopentene-1,4-dione
18	5.889	232573	2.71	77986	2.43	2.98	Styrene
19	6.192	56990	0.66	29959	0.93	1.90	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
20	7.122	36382	0.42	21791	0.68	1.67	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, (S)-
21	7.208	36627	0.43	15872	0.49	2.31	Acetophenone
22	7.254	101560	1.18	32956	1.03	3.08	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
23	7.344	54253	0.63	24066	0.75	2.25	Pyridine, 3-ethenyl-
24	7.559	135685	1.58	58460	1.82	2.32	Phenol
25	7.711	50196	0.58	28516	0.89	1.76	1-Decene
26	7.801	51028	0.59	23759	0.74	2.15	(IS<70%)
27	8.165	32284	0.38	18142	0.57	1.78	1,3,6-Heptatriene, 2,5,6-trimethyl-
28	8.431	479477	5.58	254051	7.92	1.89	Limonene
29	8.630	28155	0.33	16655	0.52	1.69	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
30	8.748	33636	0.39	18495	0.58	1.82	Indene
31	8.870	25235	0.29	14540	0.45	1.74	Phenol, 2-methyl-
32	9.215	58342	0.68	26057	0.81	2.24	Phenol, 3-methyl-
33	9.466	38825	0.45	24071	0.75	1.61	Cyclopropane, nonyl-
34	11.108	62093	0.72	34182	1.07	1.82	1-Dodecene
35	11.229	82806	0.96	29478	0.92	2.81	Dodecane
36	12.647	71324	0.83	31561	0.98	2.26	3-Trifluoroacetylpentadecane
37	12.754	184277	2.15	78967	2.46	2.33	Hexadecane
38	12.829	39805	0.46	19338	0.60	2.06	5H-1-Pyridine
39	12.892	78453	0.91	23199	0.72	3.38	Formamide, N,N-dibutyl-
40	13.620	921207	10.73	373838	11.66	2.46	Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
41	14.080	52722	0.61	29155	0.91	1.81	3-Hexadecene, (Z)-
42	14.184	489784	5.70	284980	8.89	1.72	Hexadecane
43	15.440	159360	1.86	65175	2.03	2.45	(IS<70%)
44	15.529	218421	2.54	112885	3.52	1.93	Hexadecane
45	16.304	24442	0.28	14497	0.45	1.69	Dodecanoic acid
46	16.713	39212	0.46	21839	0.68	1.80	9-Octadecene, (E)-
47	16.799	42152	0.49	23937	0.75	1.76	Hexadecane
48	17.380	75931	0.88	41084	1.28	1.85	2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-(1-oxopropyl)phenol
49	20.159	60365	0.70	30986	0.97	1.95	(IS<70%)
50	21.550	46903	0.55	24860	0.78	1.89	(IS<70%)
		8588068	100.00	3207173	100.00		

---

## Apêndice C

Cromatogramas: resíduo  
de tabaco +  $\text{ZnCl}_2$  10%

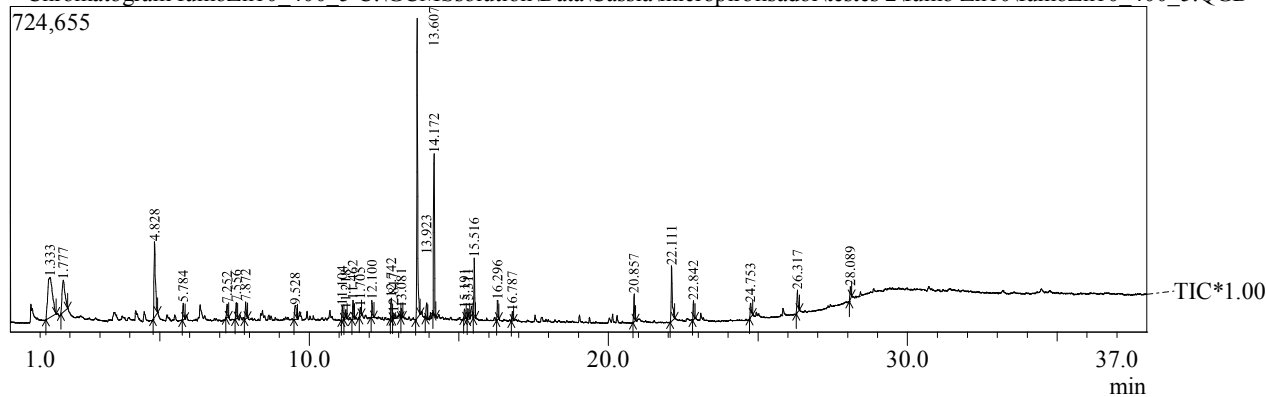




# Pirólise analítica de resíduo de tabaco

## ZnCl<sub>2</sub> 10% - 400°C

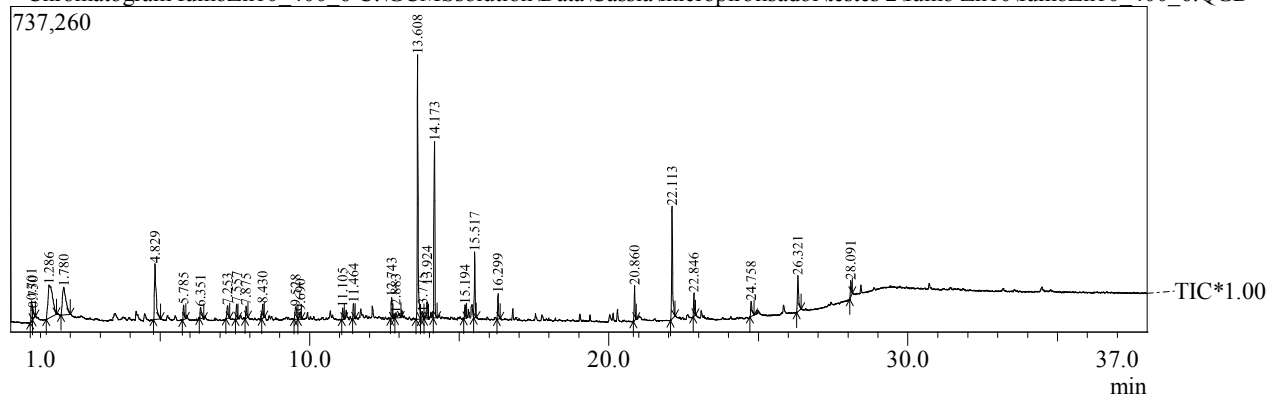
Chromatogram fumoZn10\_400\_5 C:\GCMSSolution\Data\Cássia\micropirolisador\testes 2\fumo Zn10\fumoZn10\_400\_5.QGD



Peak Report TIC						
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H Name
1	1.333	969419	15.06	89146	3.76	10.87 Acetic acid, chloro-
2	1.777	483515	7.51	70739	2.98	6.84 Acetic acid
3	4.828	575266	8.93	168664	7.11	3.41 Furfural
4	5.784	88772	1.38	36482	1.54	2.43 2-Cyclopentene-1,4-dione
5	7.252	77373	1.20	30245	1.27	2.56 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
6	7.556	76967	1.20	36259	1.53	2.12 Phenol
7	7.872	87180	1.35	37680	1.59	2.31 1,4-Butanediamine, 2,3-dimethoxy-N,N',N'-tetramethyl-, [S-(R*,R*)]-
8	9.528	122824	1.91	31475	1.33	3.90 Butane, 1,1,3,4-tetrachloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-
9	11.104	70560	1.10	30903	1.30	2.28 Oxirane, [(dodecyloxy)methyl]-
10	11.218	51030	0.79	20927	0.88	2.44 Tridecane
11	11.462	84304	1.31	41853	1.76	2.01 1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose
12	11.705	47860	0.74	19709	0.83	2.43 2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
13	12.100	81334	1.26	37815	1.59	2.15 1,3-Propanediol, 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-
14	12.742	81184	1.26	46439	1.96	1.75 Tridecane
15	12.817	79714	1.24	12533	0.53	6.36 Hexanoic acid, 3-hydroxy-, ethyl ester
16	13.081	41243	0.64	21461	0.90	1.92 2-Methoxy-4-vinylphenol
17	13.607	1422607	22.09	667770	28.14	2.13 Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
18	13.923	90545	1.41	34725	1.46	2.61 Butane, 1,1,3,4-tetrachloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-
19	14.172	631001	9.80	358730	15.12	1.76 Hexadecane
20	15.191	47375	0.74	21481	0.91	2.21 Dodecane, 1-chloro-
21	15.311	48677	0.76	23017	0.97	2.11 D-Allose
22	15.516	238977	3.71	133003	5.60	1.80 Hexadecane
23	16.296	84692	1.32	42881	1.81	1.98 Dodecanoic acid
24	16.787	41891	0.65	21473	0.90	1.95 Hexadecane
25	20.857	118859	1.85	62181	2.62	1.91 n-Hexadecanoic acid
26	22.111	341584	5.31	124114	5.23	2.75 1,2-Benzenedicarboxylic acid, dipentyl ester
27	22.842	78337	1.22	42211	1.78	1.86 Octadecanoic acid
28	24.753	85754	1.33	31688	1.34	2.71 9-Octadecenamide, (Z)-
29	26.317	125712	1.95	49454	2.08	2.54 Di-n-octyl phthalate
30	28.089	64311	1.00	27900	1.18	2.31 9-Octadecenamide, (Z)-
		6438867	100.00	2372958	100.00	

## Pirólise analítica de resíduo de tabaco ZnCl<sub>2</sub> 10% - 400°C (réplica)

Chromatogram fumoZn10\_400\_6 C:\GCMSsolution\Data\Cássia\micropirólizador\testes 2\fumo Zn10\fumoZn10\_400\_6.QGD

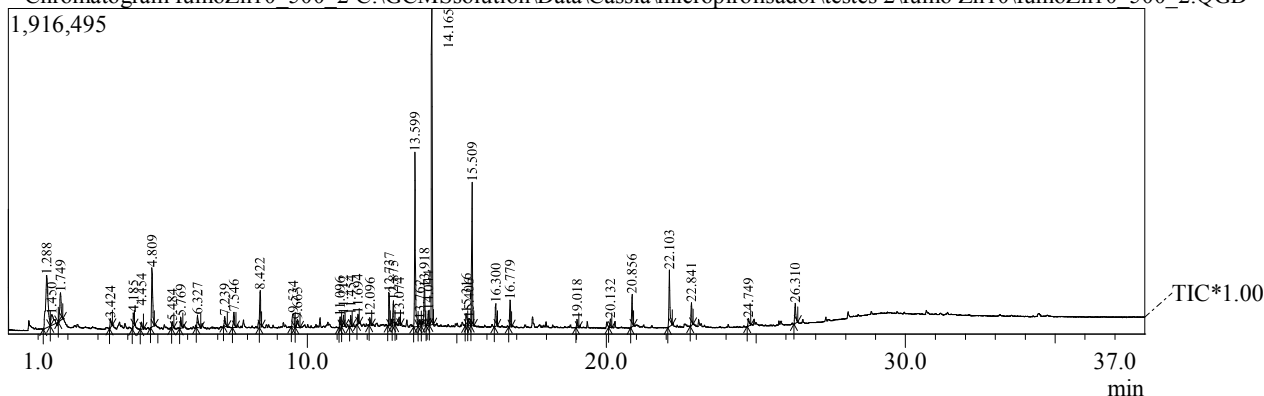


Peak Report TIC						
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H Name
1	0.701	120906	1.74	45660	1.83	2.65 Cysteic acid
2	0.750	62733	0.90	23181	0.93	2.71 (IS<70%)
3	1.286	792386	11.41	75274	3.01	10.53 Acetic acid, chloro-
4	1.780	520687	7.50	62684	2.51	8.31 Acetic acid
5	4.829	519913	7.48	126027	5.04	4.13 Furfural
6	5.785	79825	1.15	32660	1.31	2.44 2-Cyclopentene-1,4-dione
7	6.351	94771	1.36	24852	0.99	3.81 2(5H)-Furanone
8	7.253	84505	1.22	28723	1.15	2.94 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
9	7.557	75611	1.09	33322	1.33	2.27 Phenol
10	7.875	62126	0.89	27522	1.10	2.26 1,4-Butanediamine, 2,3-dimethoxy-N,N,N',N'-tetramethyl-, [S-(R*,R*)]-
11	8.430	73904	1.06	31858	1.27	2.32 Limonene
12	9.528	108269	1.56	27422	1.10	3.95 Butane, 1,1,3,4-tetrachloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-
13	9.690	63373	0.91	16874	0.67	3.76 Nonanal
14	11.105	58726	0.85	25790	1.03	2.28 2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol
15	11.464	67637	0.97	33843	1.35	2.00 1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose
16	12.743	85216	1.23	47955	1.92	1.78 Tridecane
17	12.883	69889	1.01	9908	0.40	7.05 Formamide, N,N-dibutyl-
18	13.608	1310716	18.87	599075	23.95	2.19 Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
19	13.775	69656	1.00	14476	0.58	4.81 1,6-Anhydro-.beta.-D-glucopyranose (levoglucosan)
20	13.924	124160	1.79	38717	1.55	3.21 Butane, 1,1,3,4-tetrachloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-
21	14.173	725844	10.45	400221	16.00	1.81 Hexadecane
22	15.194	76407	1.10	30593	1.22	2.50 Dodecane, 1-chloro-
23	15.517	272355	3.92	149058	5.96	1.83 Hexadecane
24	16.299	112957	1.63	57481	2.30	1.97 Dodecanoic acid
25	20.860	153367	2.21	78626	3.14	1.95 Pentadecanoic acid
26	22.113	624101	8.98	256090	10.24	2.44 1,2-Benzenedicarboxylic acid, dipentyl ester
27	22.846	101935	1.47	52511	2.10	1.94 Octadecanoic acid
28	24.758	109186	1.57	34150	1.37	3.20 9-Octadecenamide, (Z)-
29	26.321	240531	3.46	80845	3.23	2.98 Di-n-octyl phthalate
30	28.091	84924	1.22	36271	1.45	2.34 13-Docosenamide, (Z)-
		6946616	100.00	2501669	100.00	

# Pirólise analítica de resíduo de tabaco

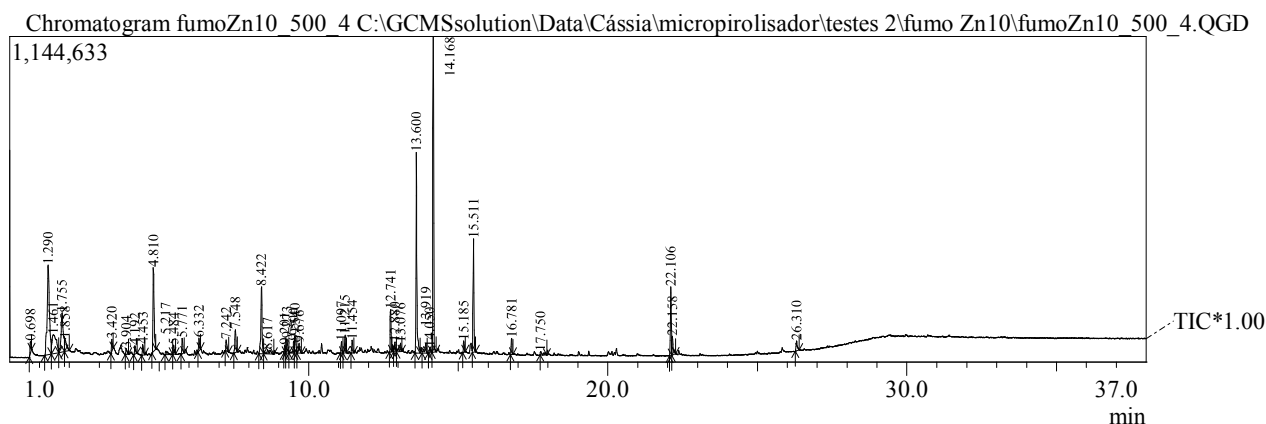
## ZnCl<sub>2</sub> 10% - 500°C

Chromatogram fumoZn10\_500\_2.C:\GCMSsolution\Data\Cássia\micropirolisador\testes 2\fumo Zn10\fumoZn10\_500\_2.QGD



Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Name
1	1.288	1761417	9.61	308730	3.95	5.71	Methane, chloro-
2	1.450	359521	1.96	60996	0.78	5.89	1-Methylcyclopropanemethanol
3	1.749	565535	3.09	163832	2.10	3.45	Acetic acid
4	3.424	136923	0.75	51031	0.65	2.68	Furan, 2-methyl-
5	4.185	169836	0.93	83643	1.07	2.03	Ethane, 1,1-dichloro-1,2,2,2-tetrafluoro-
6	4.454	111209	0.61	41369	0.53	2.69	3-Furaldehyde
7	4.809	942097	5.14	348410	4.46	2.70	Furfural
8	5.484	92808	0.51	38245	0.49	2.43	3-Azabutyl-1-ol, 4-cyclopropyl-3,3-dimethyl-, bromide
9	5.769	153938	0.84	66299	0.85	2.32	2-Cyclopentene-1,4-dione
10	6.327	242480	1.32	73194	0.94	3.31	2(5H)-Furanone
11	7.239	153832	0.84	57160	0.73	2.69	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
12	7.546	224388	1.22	88639	1.14	2.53	Phenol
13	8.422	449512	2.45	214774	2.75	2.09	Limonene
14	9.534	344370	1.88	80058	1.03	4.30	Butane, 1,1,3,4-tetrachloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-
15	9.665	174747	0.95	44184	0.57	3.95	Butane, 1,1,3,4-tetrachloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-
16	11.096	136139	0.74	59454	0.76	2.29	4-Methyl-2-oxopentanenitrile
17	11.212	147306	0.80	66858	0.86	2.20	Dodecane
18	11.454	123161	0.67	62924	0.81	1.96	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose
19	11.694	120492	0.66	58338	0.75	2.07	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
20	12.096	103076	0.56	44364	0.57	2.32	2-Vinyl-9-[.beta.-d-ribofuranosyl]hypoxanthine
21	12.737	355073	1.94	195271	2.50	1.82	Tridecane
22	12.875	355412	1.94	144719	1.85	2.46	Formamide, N,N-dibutyl-
23	13.074	137491	0.75	46156	0.59	2.98	2-Methoxy-4-vinylphenol
24	13.599	2212590	12.07	1027301	13.16	2.15	Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
25	13.762	129383	0.71	38162	0.49	3.39	2-Bromo dodecane
26	13.918	667923	3.64	223282	2.86	2.99	Butane, 1,1,3,4-tetrachloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-
27	14.044	183452	1.00	85824	1.10	2.14	Butane, 1,1,3,4-tetrachloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-
28	14.165	3241912	17.69	1860242	23.83	1.74	Hexadecane
29	15.316	217828	1.19	72051	0.92	3.02	1,6-Anhydro-.beta.-D-glucopyranose (levoglucosan)
30	15.406	171829	0.94	42906	0.55	4.00	(IS<70%)
31	15.509	1468034	8.01	843795	10.81	1.74	Pentadecane
32	16.300	275209	1.50	132909	1.70	2.07	Dodecanoic acid
33	16.779	296884	1.62	158782	2.03	1.87	Hexadecane
34	19.018	108593	0.59	49757	0.64	2.18	(IS<70%)
35	20.132	98880	0.54	50202	0.64	1.97	(IS<70%)
36	20.856	375305	2.05	191832	2.46	1.96	n-Hexadecanoic acid
37	22.103	812410	4.43	335324	4.30	2.42	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dipentyl ester
38	22.841	258548	1.41	133430	1.71	1.94	Octadecanoic acid
39	24.749	136331	0.74	44345	0.57	3.07	13-Docosenamide, (Z)-
40	26.310	310103	1.69	118034	1.51	2.63	Di-n-octyl phthalate
		8325977	100.00	7806826	100.00		

## Pirólise analítica de resíduo de tabaco ZnCl<sub>2</sub> 10% - 500°C (réplica)

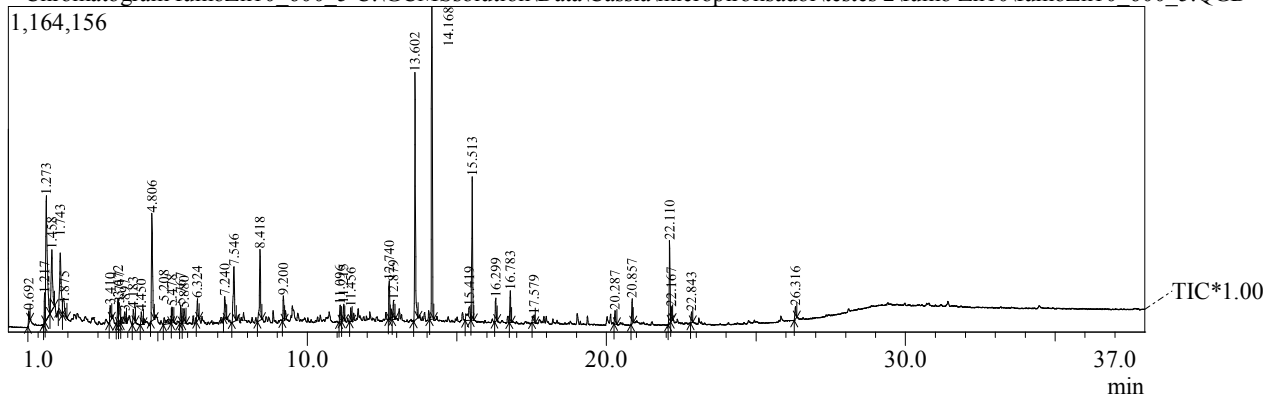


Peak Report TIC						
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H Name
1	0.698	89998	0.70	40667	0.84	2.21 Cysteic acid
2	1.290	1674386	13.05	315828	6.54	5.30 Methane, chloro-
3	1.461	657225	5.12	66745	1.38	9.85 1-Methylcyclopropanemethanol
4	1.755	693968	5.41	137644	2.85	5.04 Acetic acid
5	1.858	204989	1.60	43403	0.90	4.72 Furan, 2-methyl-
6	3.420	112657	0.88	44836	0.93	2.51 Furan, 3-methyl-
7	3.904	53414	0.42	19215	0.40	2.78 Butanedial
8	4.192	85678	0.67	30030	0.62	2.85 1-Pyrrolidineethanamine
9	4.453	98459	0.77	37045	0.77	2.66 3-Furaldehyde
10	4.810	803984	6.27	297423	6.16	2.70 Furfural
11	5.217	60464	0.47	11588	0.24	5.22 2-Furanmethanol
12	5.484	81997	0.64	30979	0.64	2.65 3-Azabutyl-1-ol, 4-cyclopropyl-3,3-dimethyl-, bromide
13	5.771	123988	0.97	53652	1.11	2.31 2-Cyclopentene-1,4-dione
14	6.332	97999	0.76	45631	0.94	2.15 2(5H)-Furanone
15	7.242	103666	0.81	39684	0.82	2.61 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
16	7.548	206280	1.61	80813	1.67	2.55 Phenol
17	8.422	641879	5.00	235662	4.88	2.72 Limonene
18	8.617	102446	0.80	11998	0.25	8.54 Spiro[2.4]heptan-5-one
19	9.201	58781	0.46	26601	0.55	2.21 Phenol, 3-methyl-
20	9.273	138762	1.08	48646	1.01	2.85 2,5-Furandicarboxaldehyde
21	9.500	116505	0.91	41797	0.87	2.79 Phenol, 2-methoxy-
22	9.540	195844	1.53	59794	1.24	3.28 Butane, 1,1,3,4-tetrachloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-
23	9.676	108074	0.84	34685	0.72	3.12 Butane, 1,1,3,4-tetrachloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-
24	11.097	94300	0.73	40588	0.84	2.32 2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol
25	11.215	134572	1.05	62513	1.29	2.15 Dodecane
26	11.454	103292	0.80	45229	0.94	2.28 1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose
27	12.741	259049	2.02	149343	3.09	1.73 Hexadecane
28	12.880	92287	0.72	33718	0.70	2.74 Formamide, N,N-dibutyl-
29	13.076	97800	0.76	29624	0.61	3.30 (IS<70%)
30	13.600	1547021	12.06	705608	14.61	2.19 Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
31	13.919	133201	1.04	34640	0.72	3.85 Butane, 1,1,3,4-tetrachloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-
32	14.050	59983	0.47	17973	0.37	3.34 Butane, 1,1,3,4-tetrachloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-
33	14.168	1949001	15.19	1109442	22.96	1.76 Hexadecane
34	15.185	85464	0.67	39793	0.82	2.15 Dodecane, 1-chloro-
35	15.511	785088	6.12	398378	8.25	1.97 Hexadecane
36	16.781	101527	0.79	56958	1.18	1.78 Hexadecane
37	17.750	65162	0.51	11688	0.24	5.58 Oxalic acid, allyl pentadecyl ester
38	22.106	547954	4.27	241810	5.01	2.27 1,2-Benzenedicarboxylic acid, dipentyl ester
39	22.158	168890	1.32	64968	1.34	2.60 Oleanitrile
40	26.310	95319	0.74	34435	0.71	2.77 Di-n-octyl phthalate
		2831353	100.00	4831074	100.00	

# Pirólise analítica de resíduo de tabaco

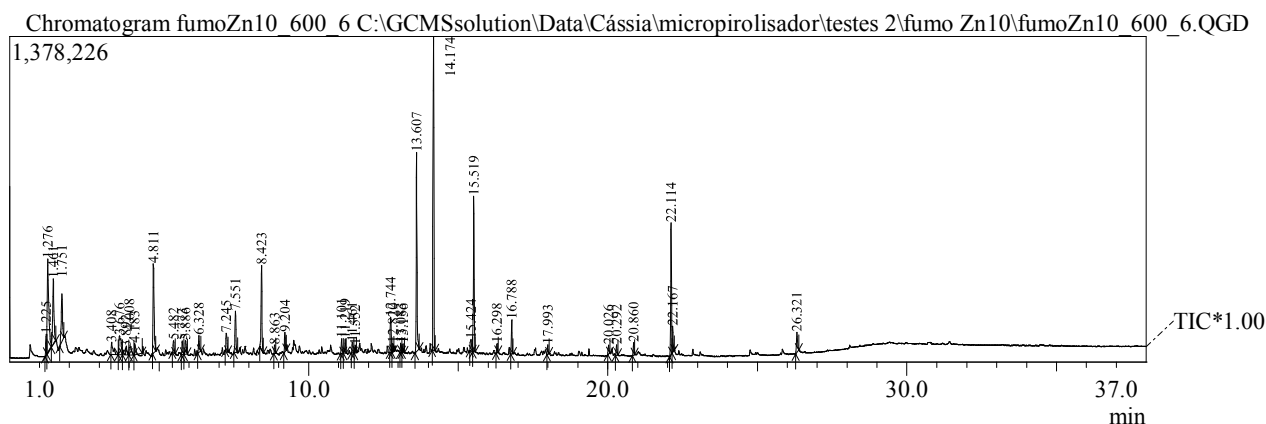
## ZnCl<sub>2</sub> 10% - 600°C

Chromatogram fumoZn10\_600\_5 C:\GCMSSolution\Data\Cássia\micropirolisador\testes 2\fumo Zn10\fumoZn10\_600\_5.QGD



Peak Report TIC							
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Name
1	0.692	107050	0.69	45975	0.72	2.33	Methanethiol
2	1.217	222302	1.43	104060	1.62	2.14	Ethyl alcohol
3	1.273	1614929	10.38	444798	6.92	3.63	Methane, chloro-
4	1.458	741276	4.76	216965	3.37	3.42	4-Penten-1-ol
5	1.743	787847	5.06	212728	3.31	3.70	Acetic acid
6	1.875	255327	1.64	43730	0.68	5.84	Furan, 2-methyl-
7	3.410	149167	0.96	56970	0.89	2.62	Furan, 3-methyl-
8	3.672	291521	1.87	91436	1.42	3.19	1,3,5-Cycloheptatriene
9	3.717	171158	1.10	70280	1.09	2.44	Silane, tetramethyl-
10	3.897	152912	0.98	39572	0.62	3.86	Butanedial
11	4.183	142216	0.91	51954	0.81	2.74	2-Methyl[1,3,4]oxadiazole
12	4.450	111317	0.72	45273	0.70	2.46	3-Furaldehyde
13	4.806	1016272	6.53	385145	5.99	2.64	Furfural
14	5.208	155177	1.00	21154	0.33	7.34	2-Furanmethanol
15	5.478	143897	0.92	56356	0.88	2.55	(IS<70%)
16	5.767	141140	0.91	66134	1.03	2.13	2-Cyclopentene-1,4-dione
17	5.880	155836	1.00	51554	0.80	3.02	1,3,5,7-Cyclooctatetraene
18	6.324	174471	1.12	78598	1.22	2.22	2(5H)-Furanone
19	7.240	201067	1.29	77215	1.20	2.60	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
20	7.546	576318	3.70	196002	3.05	2.94	Phenol
21	8.418	597133	3.84	253523	3.94	2.36	Limonene
22	9.200	191483	1.23	88944	1.38	2.15	Phenol, 3-methyl-
23	11.096	135797	0.87	58961	0.92	2.30	Pentafluoropropionic acid, dodecyl ester
24	11.215	128145	0.82	60115	0.94	2.13	Dodecane
25	11.456	100552	0.65	49136	0.76	2.05	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose
26	12.740	231700	1.49	137918	2.15	1.68	Tridecane
27	12.879	178193	1.14	68001	1.06	2.62	Formamide, N,N-dibutyl-
28	13.602	1844332	11.85	886106	13.78	2.08	Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
29	14.168	1951534	12.54	1117701	17.39	1.75	Hexadecane
30	15.419	271460	1.74	48768	0.76	5.57	1-Tridecanol
31	15.513	957681	6.15	513229	7.98	1.87	Hexadecane
32	16.299	164057	1.05	83182	1.29	1.97	Dodecanoic acid
33	16.783	194962	1.25	112929	1.76	1.73	Hexadecane
34	17.579	107123	0.69	28027	0.44	3.82	Cyclopentaneacetic acid, 3-oxo-2-pentyl-, methyl ester
35	20.287	107870	0.69	48129	0.75	2.24	Stearyltrimethylammonium chloride
36	20.857	166560	1.07	88986	1.38	1.87	n-Hexadecanoic acid
37	22.110	651899	4.19	295217	4.59	2.21	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dipentyl ester
38	22.167	89925	0.58	49855	0.78	1.80	9-Octadecenal, (Z)-
39	22.843	74998	0.48	39770	0.62	1.89	Eicosanoic acid
40	26.316	106391	0.68	44577	0.69	2.39	Di-n-octyl phthalate
		5562995	100.00	6428973	100.00		

## Pirólise analítica de resíduo de tabaco ZnCl<sub>2</sub> 10% - 600°C (réplica)

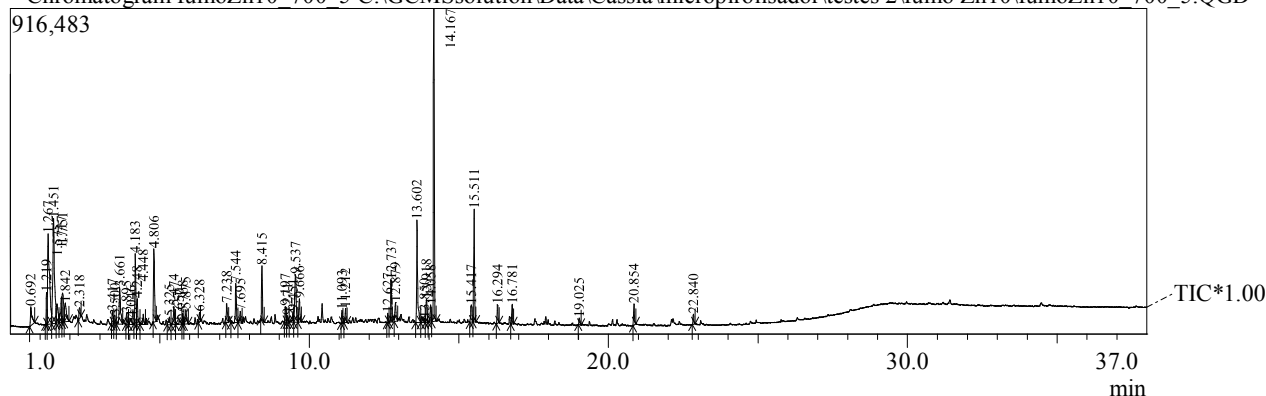


Peak Report TIC					
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%
1	1.225	207440	1.31	87108	1.24
2	1.276	1432321	9.07	396782	5.66
3	1.461	844045	5.34	279163	3.98
4	1.751	602144	3.81	201597	2.88
5	3.408	227984	1.44	48614	0.69
6	3.676	416711	2.64	80206	1.14
7	3.892	157491	1.00	30642	0.44
8	4.008	184938	1.17	31339	0.45
9	4.183	92625	0.59	48479	0.69
10	4.811	986848	6.25	378048	5.40
11	5.482	126782	0.80	51839	0.74
12	5.773	119487	0.76	57234	0.82
13	5.886	163300	1.03	57918	0.83
14	6.328	160774	1.02	71591	1.02
15	7.245	193262	1.22	75398	1.08
16	7.551	399001	2.53	174987	2.50
17	8.423	715390	4.53	356659	5.09
18	8.863	63504	0.40	34596	0.49
19	9.204	173724	1.10	81837	1.17
20	11.101	138063	0.87	62377	0.89
21	11.219	129701	0.82	61151	0.87
22	11.461	91427	0.58	45592	0.65
23	11.552	57972	0.37	32069	0.46
24	12.744	254766	1.61	149572	2.13
25	12.820	65680	0.42	35736	0.51
26	13.083	79146	0.50	39338	0.56
27	13.156	81649	0.52	37779	0.54
28	13.607	1750140	11.08	845241	12.06
29	14.174	2270568	14.37	1327875	18.95
30	15.424	133225	0.84	50346	0.72
31	15.519	1180691	7.47	659483	9.41
32	16.298	69357	0.44	39389	0.56
33	16.788	259109	1.64	143656	2.05
34	17.993	75682	0.48	39749	0.57
35	20.026	84253	0.53	38065	0.54
36	20.292	92264	0.58	44187	0.63
37	20.860	97560	0.62	54183	0.77
38	22.114	1184526	7.50	559412	7.98
39	22.167	214037	1.35	112432	1.60
40	26.321	218743	1.38	84720	1.21
		5796330	100.00	7006389	100.00
A/H Name					
2.38	Ethyl alcohol				
3.61	Methane, chloro-				
3.02	4-Penten-1-ol				
2.99	Acetic acid				
4.69	Furan, 3-methyl-				
5.20	Toluene				
5.14	Propanal				
5.90	Heptane, 3-methylene-				
1.91	2-Methyl[1,3,4]oxadiazole				
2.61	Furfural				
2.45	o-Xylene				
2.09	2-Cyclopentene-1,4-dione				
2.82	1,3,5,7-Cyclooctatetraene				
2.25	2(5H)-Furanone				
2.56	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-				
2.28	Phenol				
1.84	Phenol, 2-methyl-				
2.12	Phenol, 3-methyl-				
2.21	Pentafluoropropionic acid, dodecyl ester				
2.12	Dodecane				
2.01	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose				
1.81	Benzofuran, 2,3-dihydro-				
1.70	Tridecane				
1.84	5H-1-Pyridine				
2.01	2-Methoxy-4-vinylphenol				
2.16	Phthalic anhydride				
2.07	Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-				
1.71	Hexadecane				
2.65	1-Tridecanol				
1.79	Hexadecane				
1.76	Dodecanoic acid				
1.80	Hexadecane				
1.90	Octacosane				
2.21	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester				
2.09	Hexadecanal, 2-methyl-				
1.80	n-Hexadecanoic acid				
2.12	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dipentyl ester				
1.90	Oleanitrile				
2.58	Di-n-octyl phthalate				

# Pirólise analítica de resíduo de tabaco

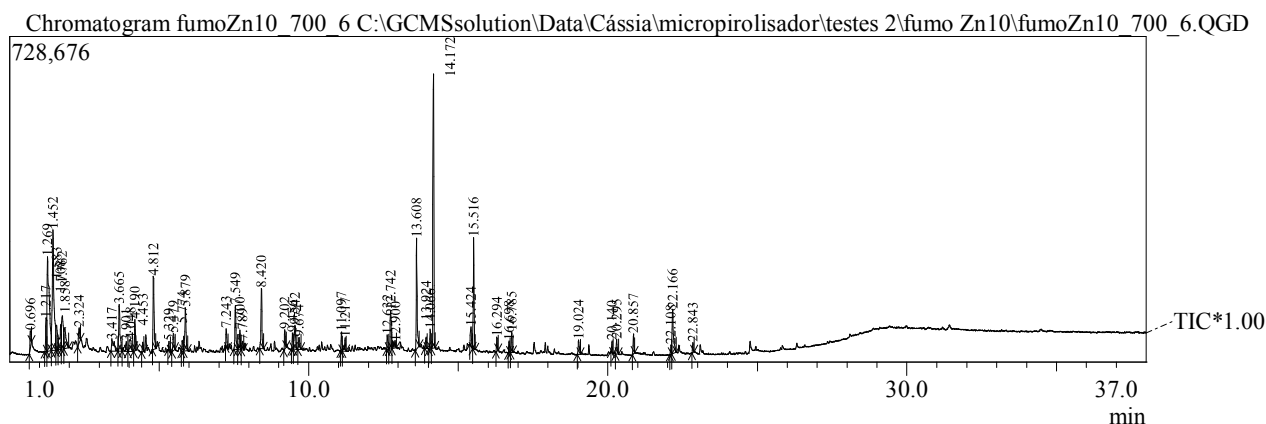
## ZnCl<sub>2</sub> 10% - 700°C

Chromatogram fumoZn10\_700\_5 C:\GCMSsolution\Data\Cássia\micropirolisador\testes 2\fumo Zn10\fumoZn10\_700\_5.QGD



Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Name
1	0.692	202139	1.67	52569	1.13	3.85	Methanethiol
2	1.219	191216	1.58	90258	1.94	2.12	Ethyl alcohol
3	1.267	1108598	9.14	254605	5.47	4.35	Methane, chloro-
4	1.451	1140446	9.41	295080	6.34	3.86	4-Penten-1-ol
5	1.575	223099	1.84	50109	1.08	4.45	1-Penten-3-yne
6	1.717	253106	2.09	71484	1.54	3.54	Acetic acid
7	1.751	275745	2.27	81326	1.75	3.39	1-Butene, 3-methyl-
8	1.842	226270	1.87	52434	1.13	4.32	Furan, 2-methyl-
9	2.318	93726	0.77	31224	0.67	3.00	2,4-Hexadiyne
10	3.417	101726	0.84	34438	0.74	2.95	N-Vinylpyridinium bromide
11	3.500	67355	0.56	21688	0.47	3.11	Pyrrole
12	3.661	356610	2.94	103150	2.22	3.46	1,3,5-Cycloheptatriene
13	3.895	73633	0.61	30581	0.66	2.41	Butanedial
14	4.046	77240	0.64	17466	0.38	4.42	2-Hexene, (E)-
15	4.183	433348	3.57	198026	4.25	2.19	Butane, 1,1,3,4-tetrachloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-
16	4.248	179346	1.48	71619	1.54	2.50	Butane, 1,1,3,4-tetrachloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-
17	4.448	73131	0.60	28689	0.62	2.55	3-Furaldehyde
18	4.806	512436	4.23	206499	4.44	2.48	Furfural
19	5.325	69988	0.58	21573	0.46	3.24	Ethylbenzene
20	5.474	144808	1.19	49775	1.07	2.91	o-Xylene
21	5.650	54979	0.45	8942	0.19	6.15	2-Cyclopentene-1,4-dione
22	5.768	63355	0.52	30331	0.65	2.09	2-Cyclopentene-1,4-dione
23	5.875	138313	1.14	40022	0.86	3.46	1,3,5,7-Cyclooctatetraene
24	6.328	57617	0.48	27091	0.58	2.13	2(5H)-Furanone
25	7.238	144279	1.19	53713	1.15	2.69	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
26	7.544	275863	2.28	111323	2.39	2.48	Phenol
27	7.695	84485	0.70	32394	0.70	2.61	1-Decene
28	8.415	288657	2.38	152510	3.28	1.89	Limonene
29	9.197	98676	0.81	43702	0.94	2.26	Phenol, 3-methyl-
30	9.271	46658	0.38	18210	0.39	2.56	2,5-Furandicarboxaldehyde
31	9.451	72629	0.60	29032	0.62	2.50	Cyclopropane, nonyl-
32	9.537	462097	3.81	133571	2.87	3.46	Butane, 1,1,3,4-tetrachloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-
33	9.666	152339	1.26	64654	1.39	2.36	Butane, 1,1,3,4-tetrachloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-
34	11.093	76818	0.63	36061	0.77	2.13	3-Tetradecene, (E)-
35	11.212	89960	0.74	41168	0.88	2.19	Tridecane
36	12.627	49966	0.41	25647	0.55	1.95	3-Dodecene, (E)-
37	12.737	218860	1.81	118144	2.54	1.85	Hexadecane
38	12.879	127740	1.42	52370	1.12	3.30	Formamide, N,N-dibutyl-
39	13.602	722208	5.96	288983	6.21	2.50	Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
40	13.850	77825	0.64	10859	0.23	7.17	Dodecane, 2,6,11-trimethyl-
41	13.918	169631	1.40	64931	1.39	2.61	Butane, 1,1,3,4-tetrachloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-

## Pirólise analítica de resíduo de tabaco ZnCl<sub>2</sub> 10% - 700°C (réplica)



Peak Report TIC							
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Name
1	0.696	90964	0.90	38425	1.02	2.37	Methanethiol
2	1.217	192901	1.91	74494	1.97	2.59	Ethyl alcohol
3	1.269	1043729	10.33	211863	5.61	4.93	Methane, chloro-
4	1.452	1047606	10.37	270114	7.15	3.88	4-Penten-1-ol
5	1.583	214873	2.13	49767	1.32	4.32	1-Penten-3-yne
6	1.708	232910	2.30	54261	1.44	4.29	Acetic acid
7	1.762	294443	2.91	74348	1.97	3.96	2H-Pyran-2-one, tetrahydro-4-methyl-
8	1.858	206062	2.04	42207	1.12	4.88	Furan, 2-methyl-
9	2.324	99413	0.98	34887	0.92	2.85	Benzene
10	3.417	154763	1.53	24377	0.65	6.35	Furan, 3-methyl-
11	3.665	347033	3.43	104790	2.77	3.31	1,3,5-Cycloheptatriene
12	3.901	73828	0.73	22028	0.58	3.35	Heptanal, 2-methyl-
13	4.048	137163	1.36	26150	0.69	5.25	2-Octene, (E)-
14	4.190	157017	1.55	70152	1.86	2.24	Butane, 1,1,3,4-tetrachloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-
15	4.453	49665	0.49	21949	0.58	2.26	3-Furaldehyde
16	4.812	421379	4.17	164076	4.34	2.57	Furfural
17	5.329	44895	0.44	20251	0.54	2.22	Ethylbenzene
18	5.479	100052	0.99	38093	1.01	2.63	o-Xylene
19	5.774	50291	0.50	24559	0.65	2.05	2-Cyclopentene-1,4-dione
20	5.879	275631	2.73	97223	2.57	2.84	1,3,5,7-Cyclooctatetraene
21	7.243	84168	0.83	40521	1.07	2.08	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
22	7.549	232500	2.30	98696	2.61	2.36	Phenol
23	7.700	98937	0.98	44498	1.18	2.22	1-Decene
24	7.789	41529	0.41	19219	0.51	2.16	(IS<70%)
25	8.420	304757	3.02	134728	3.57	2.26	Limonene
26	9.202	94574	0.94	43604	1.15	2.17	Phenol, 3-methyl-
27	9.456	66285	0.66	35960	0.95	1.84	Cyclopropane, nonyl-
28	9.542	184731	1.83	53821	1.42	3.43	Butane, 1,1,3,4-tetrachloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-
29	9.674	77263	0.76	27327	0.72	2.83	Butane, 1,1,3,4-tetrachloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-
30	11.097	86408	0.86	43268	1.15	2.00	3-Tetradecene, (E)-
31	11.217	83827	0.83	30214	0.80	2.77	Tridecane
32	12.632	60243	0.60	31996	0.85	1.88	3-Tetradecene, (Z)-
33	12.742	153629	1.52	85820	2.27	1.79	Hexadecane
34	12.900	79377	0.79	13987	0.37	5.68	1,2-Dimethyl-3-tert.-butyldiaziridine
35	13.608	564928	5.59	249644	6.61	2.26	Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
36	13.924	60529	0.60	25443	0.67	2.38	Butane, 1,1,3,4-tetrachloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-
37	14.066	89872	0.89	44437	1.18	2.02	3-Hexadecene, (Z)-
38	14.172	1103142	10.92	613781	16.25	1.80	Hexadecane
39	15.424	94333	0.93	43638	1.16	2.16	1-Tridecanol
40	15.516	443229	4.39	249677	6.61	1.78	Hexadecane
41	16.294	57290	0.57	31848	0.84	1.80	Dodecanoic acid
42	16.698	45870	0.45	26838	0.71	1.71	3-Hexadecene, (Z)-
43	16.785	83760	0.83	46486	1.23	1.80	Hexadecane
44	19.024	83216	0.82	31603	0.84	2.63	(IS<70%)
45	20.140	44079	0.44	25020	0.66	1.76	(IS<70%)
46	20.295	78872	0.78	33397	0.88	2.36	Hexadecanal, 2-methyl-
47	20.857	83300	0.82	44927	1.19	1.85	n-Hexadecanoic acid
48	22.108	47496	0.47	20552	0.54	2.31	Phthalic acid, ethyl neopentyl ester
49	22.166	301543	2.98	99396	2.63	3.03	Oleanitrile
50	22.843	41151	0.41	22670	0.60	1.82	Eicosanoic acid
		0105456	100.00	3777030	100.00		



---

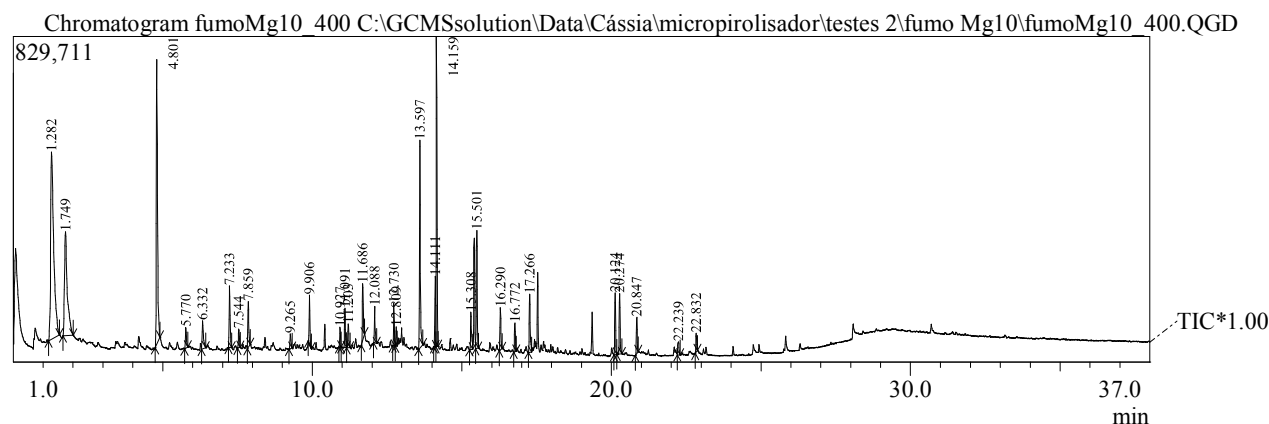
## Apêndice D

Cromatogramas: resíduo  
de tabaco +  $\text{MgCl}_2$  10%



# Pirólise analítica de resíduo de tabaco

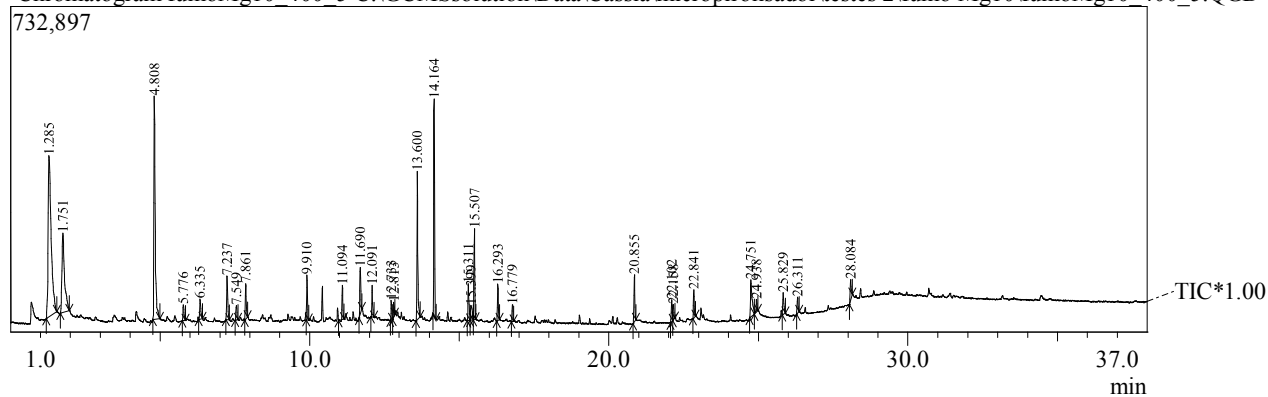
## MgCl<sub>2</sub> 10% - 400°C



Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H Name
1	1.282	3438805	22.46	477352	8.85	7.20 Methane, chloro-
2	1.749	1738455	11.36	264889	4.91	6.56 Acetic acid
3	4.801	2055109	13.42	725562	13.45	2.83 Furfural
4	5.770	133082	0.87	52722	0.98	2.52 2-Cyclopentene-1,4-dione
5	6.332	224744	1.47	72046	1.34	3.12 2(5H)-Furanone
6	7.233	353164	2.31	156780	2.91	2.25 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
7	7.544	103093	0.67	47300	0.88	2.18 Phenol
8	7.859	253702	1.66	116489	2.16	2.18 1,4-Butanediamine, 2,3-dimethoxy-N,N,N',N'-tetramethyl-, [S-(R*,R*)]-
9	9.265	92167	0.60	38459	0.71	2.40 2,5-Furandicarboxaldehyde
10	9.906	222400	1.45	124362	2.30	1.79 Levoglucosenone
11	10.927	92712	0.61	50940	0.94	1.82 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
12	11.091	198802	1.30	100044	1.85	1.99 4-Methyl-2-oxopentanenitrile
13	11.203	131017	0.86	60842	1.13	2.15 Dodecane
14	11.686	310121	2.03	144058	2.67	2.15 2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
15	12.088	202948	1.33	93618	1.74	2.17 2-Acetyl-9-[3-deoxy-.beta.-d-ribofuranosyl]hypoxanthine
16	12.730	190661	1.25	108306	2.01	1.76 Tridecane
17	12.809	93841	0.61	48892	0.91	1.92 1,4-Diacetyl-3-acetoxymethyl-2,5-methylene-1-rhamnitol
18	13.597	1144448	7.48	530295	9.83	2.16 Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
19	14.111	376110	2.46	179910	3.33	2.09 Tetradecane
20	14.159	1329685	8.69	789962	14.64	1.68 Hexadecane
21	15.308	250818	1.64	95398	1.77	2.63 1,6-Anhydro-.beta.-D-glucopyranose (levoglucosan)
22	15.501	652388	4.26	300876	5.58	2.17 Hexadecane
23	16.290	226283	1.48	108113	2.00	2.09 Dodecanoic acid
24	16.772	144559	0.94	73529	1.36	1.97 Hexadecane
25	17.266	352382	2.30	148100	2.74	2.38 Hydrazinecarboxamide, N,N-diphenyl-
26	20.124	302976	1.98	157345	2.92	1.93 Morpholine, 4-octadecyl-
27	20.274	316240	2.07	154451	2.86	2.05 1-Pentadecanamine, N,N-dimethyl-
28	20.847	186142	1.22	93325	1.73	1.99 n-Hexadecanoic acid
29	22.239	102981	0.67	33184	0.62	3.10 1H-[1,2,4]Triazole-3-carboxylic acid (2-morpholin-4-yl-ethyl)-amide
30	22.832	89726	0.59	48240	0.89	1.86 Octadecanoic acid
		5309561	100.00	5395389	100.00	

## Pirólise analítica de resíduo de tabaco MgCl<sub>2</sub> 10% - 400°C (réplica)

Chromatogram fumoMg10\_400\_5 C:\GCMSSolution\Data\Cássia\micropirolisador\testes 2\fumo Mg10\fumoMg10\_400\_5.QGD

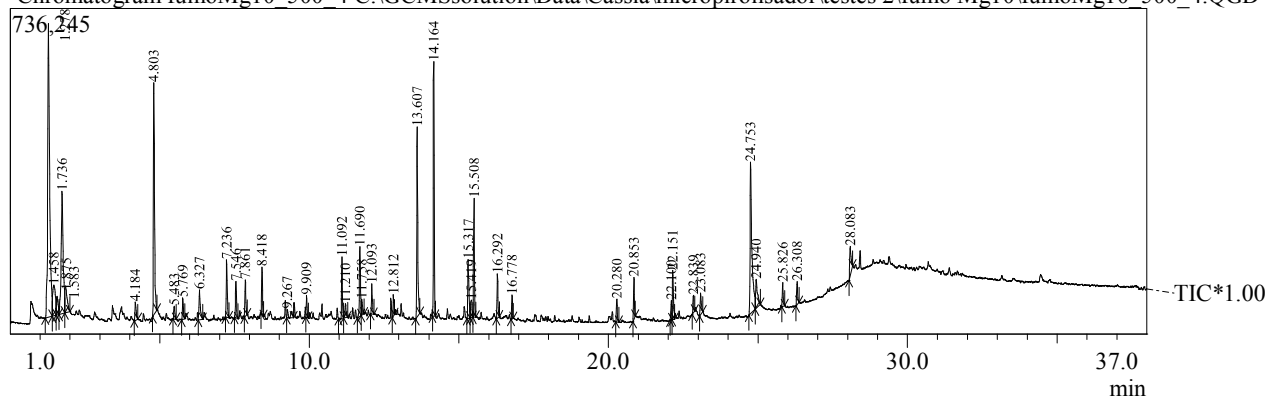


Peak Report TIC							
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Name
1	1.285	2591800	24.41	362665	10.29	7.15	Methane, chloro-
2	1.751	1095609	10.32	178148	5.05	6.15	Acetic acid
3	4.808	1585218	14.93	502900	14.26	3.15	Furfural
4	5.776	94500	0.89	35965	1.02	2.63	2-Cyclopentene-1,4-dione
5	6.335	126029	1.19	45362	1.29	2.78	2(5H)-Furanone
6	7.237	247075	2.33	98163	2.78	2.52	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
7	7.549	72126	0.68	32281	0.92	2.23	Phenol
8	7.861	173103	1.63	79187	2.25	2.19	1,4-Butanediamine, 2,3-dimethoxy-N,N,N',N'-tetramethyl-, [S-(R*,R*)]-
9	9.910	193365	1.82	101008	2.86	1.91	Levoglucosenone
10	11.094	145938	1.37	76817	2.18	1.90	4-Methyl-2-oxopentanenitrile
11	11.690	227895	2.15	105183	2.98	2.17	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
12	12.091	144372	1.36	71551	2.03	2.02	2-Formyl-9-[.beta.-d-ribofuranosyl]hypoxanthine
13	12.733	74230	0.70	44345	1.26	1.67	Tridecane
14	12.813	67714	0.64	33081	0.94	2.05	.alpha.-D-Glucopyranose, 4-O-.beta.-D-galactopyranosyl-
15	13.600	721951	6.80	334588	9.49	2.16	Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
16	14.164	862684	8.13	489157	13.87	1.76	Hexadecane
17	15.311	214987	2.02	83107	2.36	2.59	1,6-Anhydro-.beta.-D-glucopyranose (levoglucosan)
18	15.399	128970	1.21	32964	0.93	3.91	(IS<70%)
19	15.507	366754	3.45	204942	5.81	1.79	Hexadecane
20	16.293	160799	1.51	81451	2.31	1.97	Dodecanoic acid
21	16.779	72441	0.68	37647	1.07	1.92	Hexadecane
22	20.855	210140	1.98	105817	3.00	1.99	n-Hexadecanoic acid
23	22.102	116460	1.10	49484	1.40	2.35	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dipentyl ester
24	22.158	75626	0.71	34526	0.98	2.19	Oleanitrile
25	22.841	124055	1.17	62842	1.78	1.97	Octadecanoic acid
26	24.751	326483	3.07	84239	2.39	3.88	13-Docosenamide, (Z)-
27	24.938	68663	0.65	28201	0.80	2.43	1-Heptadecanamine
28	25.829	124337	1.17	48426	1.37	2.57	Oleanitrile
29	26.311	82842	0.78	35581	1.01	2.33	Di-n-octyl phthalate
30	28.084	121389	1.14	46317	1.31	2.62	13-Docosenamide, (Z)-
		1617555	100.00	3525945	100.00		

# Pirólise analítica de resíduo de tabaco

## MgCl2 10% - 500°C

Chromatogram fumoMg10\_500\_4 C:\GCMSSolution\Data\Cássia\micropirolisador\testes 2\fumo Mg10\fumoMg10\_500\_4.QGD

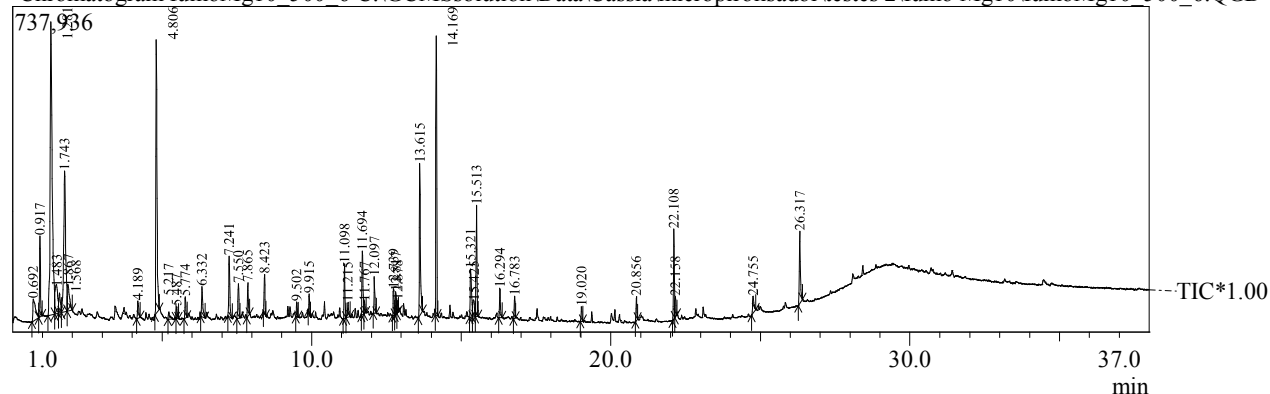


Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Name
1	1.278	3050528	19.37	664222	12.46	4.59	Methane, chloro-
2	1.458	417231	2.65	69016	1.29	6.05	1-Pentene, 5-methoxy-
3	1.583	173402	1.10	34982	0.66	4.96	1-Penten-3-yne
4	1.736	1307051	8.30	276397	5.18	4.73	Acetic acid
5	1.875	298899	1.90	49055	0.92	6.09	Furan, 2-methyl-
6	4.184	121651	0.77	41590	0.78	2.93	2-Methyl[1,3,4]oxadiazole
7	4.803	1403336	8.91	525524	9.86	2.67	Furfural
8	5.483	79597	0.51	28907	0.54	2.75	3-Azabutyl-1-ol, 4-cyclopropyl-3,3-dimethyl-, bromide
9	5.769	116742	0.74	49225	0.92	2.37	2-Cyclopentene-1,4-dione
10	6.327	211973	1.35	68449	1.28	3.10	2(5H)-Furanone
11	7.236	307277	1.95	129853	2.44	2.37	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
12	7.546	192773	1.22	81903	1.54	2.35	Phenol
13	7.861	179130	1.14	81828	1.53	2.19	1,4-Butanediamine, 2,3-dimethoxy-N,N,N',N'-tetramethyl-, [S-(R*,R*)]-
14	8.418	203466	1.29	108041	2.03	1.88	Limonene
15	9.267	100518	0.64	18893	0.35	5.32	2,5-Furandicarboxaldehyde
16	9.909	96174	0.61	50087	0.94	1.92	Levoglucosenone
17	11.092	271779	1.73	138779	2.60	1.96	4-Methyl-2-oxopentanenitrile
18	11.210	87681	0.56	32002	0.60	2.74	1-Pentanone, 1-bicyclo[4.1.0]hept-7-yl-
19	11.690	404950	2.57	157871	2.96	2.57	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
20	11.758	101966	0.65	35795	0.67	2.85	2,3-Anhydro-d-mannosan
21	12.093	153112	0.97	68036	1.28	2.25	2-Acetyl-9-[3-deoxy-.beta.-d-ribofuranosyl]hypoxanthine
22	12.812	94149	0.60	48367	0.91	1.95	4,6-O-Ethylidene-.alpha.-D-glucose
23	13.607	1025050	6.51	430241	8.07	2.38	Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
24	14.164	1023007	6.49	575351	10.79	1.78	Hexadecane
25	15.317	358339	2.27	132874	2.49	2.70	1,6-Anhydro-.beta.-D-glucopyranose (levoglucosan)
26	15.419	129884	0.82	40298	0.76	3.22	(IS<70%)
27	15.508	497304	3.16	269356	5.05	1.85	Hexadecane
28	16.292	208530	1.32	100031	1.88	2.08	Dodecanoic acid
29	16.778	97889	0.62	53596	1.01	1.83	Hexadecane
30	20.280	115306	0.73	51975	0.97	2.22	Stearyltrimethylammonium chloride
31	20.853	188408	1.20	94991	1.78	1.98	n-Hexadecanoic acid
32	22.100	102979	0.65	44394	0.83	2.32	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dipentyl ester
33	22.151	267671	1.70	111310	2.09	2.40	Oleanitrile
34	22.839	77635	0.49	38935	0.73	1.99	Eicosanoic acid
35	23.083	126259	0.80	48121	0.90	2.62	Octadecanamide
36	24.753	1411909	8.96	342790	6.43	4.12	13-Docosenamide, (Z)-
37	24.940	279219	1.77	65258	1.22	4.28	Nonadecanamide
38	25.826	120417	0.76	54422	1.02	2.21	Oleanitrile
39	26.308	125925	0.80	52248	0.98	2.41	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester
40	28.083	223375	1.42	66660	1.25	3.35	13-Docosenamide, (Z)-
		5752491	100.00	5331673	100.00		

## Pirólise analítica de resíduo de tabaco

### MgCl<sub>2</sub> 10% - 500°C (réplica)

Chromatogram fumoMg10\_500\_6 C:\GCMSSolution\Data\Cássia\micropirolisador\testes 2\fumo Mg10\fumoMg10\_500\_6.QGD

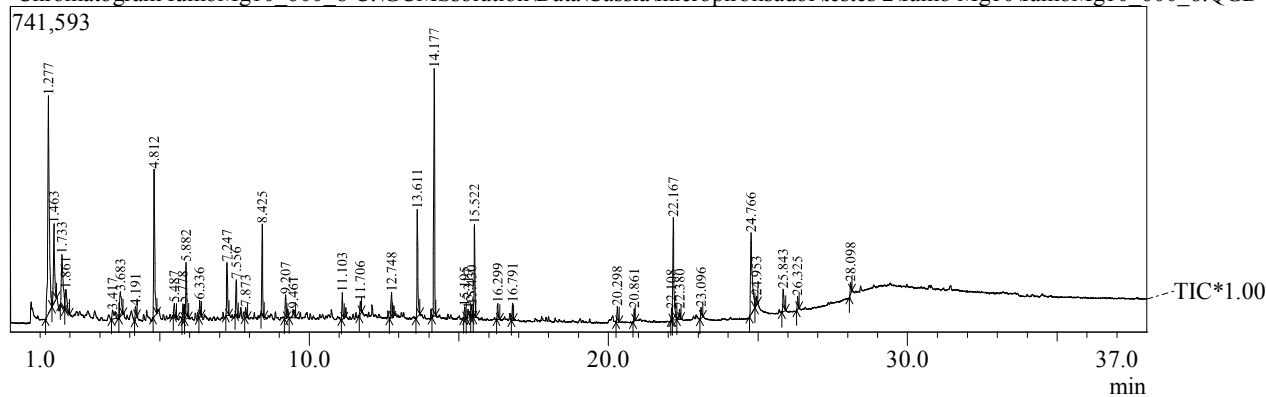


Peak Report TIC							
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Name
1	0.692	316814	2.11	50523	0.96	6.27	Methanethiol
2	0.917	411489	2.74	183665	3.50	2.24	Isopropyl Alcohol
3	1.281	3187018	21.23	664842	12.69	4.79	Methane, chloro-
4	1.483	389136	2.59	59686	1.14	6.52	4-Penten-1-ol
5	1.568	164129	1.09	45672	0.87	3.59	Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-one, 7-chloro-
6	1.743	1447803	9.64	318680	6.08	4.54	Acetic acid
7	1.867	290409	1.93	53900	1.03	5.39	Furan, 2-methyl-
8	4.189	121090	0.81	39453	0.75	3.07	2-Methyl[1,3,4]oxadiazole
9	4.806	1664620	11.09	620042	11.83	2.68	Furfural
10	5.217	57625	0.38	14855	0.28	3.88	3-Furanmethanol
11	5.487	69004	0.46	26787	0.51	2.58	3-Azabutyl-1-ol, 4-cyclopropyl-3,3-dimethyl-, bromide
12	5.774	114060	0.76	48880	0.93	2.33	2-Cyclopentene-1,4-dione
13	6.332	195085	1.30	68496	1.31	2.85	2(5H)-Furanone
14	7.241	338211	2.25	138100	2.63	2.45	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
15	7.550	192766	1.28	78819	1.50	2.45	Phenol
16	7.865	162627	1.08	76798	1.47	2.12	1,4-Butanediamine, 2,3-dimethoxy-N,N,N',N'-tetramethyl-, [S-(R*,R*)]-
17	8.423	173533	1.16	88530	1.69	1.96	Limonene
18	9.502	62365	0.42	33900	0.65	1.84	Phenol, 2-methoxy-
19	9.915	68177	0.45	43171	0.82	1.58	Levogluosenone
20	11.098	253206	1.69	123493	2.36	2.05	4-Methyl-2-oxopentananitrile
21	11.215	94226	0.63	34528	0.66	2.73	Cyclohexanol, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-, [1S-(1.alpha.,2.alpha.,5.beta.)]-
22	11.694	351409	2.34	144489	2.76	2.43	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
23	11.767	71602	0.48	26964	0.51	2.66	Anhydro-d-mannosan
24	12.097	177446	1.18	82503	1.57	2.15	2-Acetyl-9-[3-deoxy-.beta.-d-ribofuranosyl]hypoxanthine
25	12.739	102445	0.68	59869	1.14	1.71	Tridecane
26	12.817	96563	0.64	50875	0.97	1.90	4,6-O-Ethylidene-.alpha.-D-glucose
27	12.878	58415	0.39	28293	0.54	2.06	Formamide, N,N-dibutyl-
28	13.615	863148	5.75	346351	6.61	2.49	Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
29	14.169	1105396	7.36	633784	12.09	1.74	Hexadecane
30	15.321	323767	2.16	108907	2.08	2.97	1,6-Anhydro-.beta.-D-glucopyranose (levoglucosan)
31	15.425	144400	0.96	35169	0.67	4.11	(IS<70%)
32	15.513	481257	3.21	251910	4.81	1.91	Hexadecane
33	16.294	144832	0.96	67154	1.28	2.16	Dodecanoic acid
34	16.783	90483	0.60	50786	0.97	1.78	Hexadecane
35	19.020	69126	0.46	32925	0.63	2.10	(IS<70%)
36	20.856	104813	0.70	54526	1.04	1.92	n-Hexadecanoic acid
37	22.108	424740	2.83	204043	3.89	2.08	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dipentyl ester
38	22.158	89510	0.60	46485	0.89	1.93	Oleanitrile
39	24.755	130468	0.87	39230	0.75	3.33	13-Docosenamide, (Z)-
40	26.317	408316	2.72	163994	3.13	2.49	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester
		5011529	100.00	5241077	100.00		

# Pirólise analítica de resíduo de tabaco

## MgCl<sub>2</sub> 10% - 600°C

Chromatogram fumoMg10\_600\_8.C:\GCMSsolution\Data\Cássia\micropirolisador\testes 2\fumo Mg10\fumoMg10\_600\_8.QGD

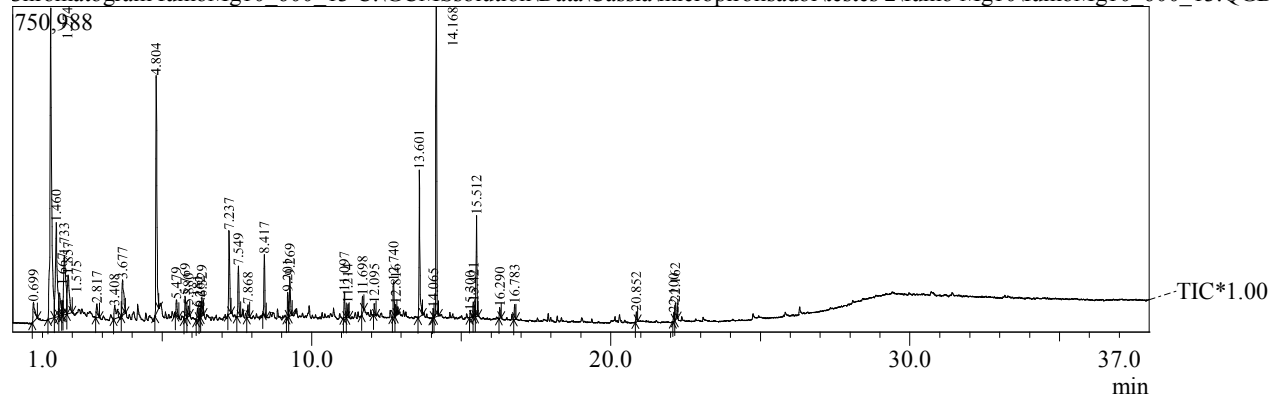


Peak Report TIC							
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Name
1	1.277	1765364	17.03	497487	12.38	3.55	Methane, chloro-
2	1.463	495586	4.78	180429	4.49	2.75	4-Penten-1-ol
3	1.733	489455	4.72	118133	2.94	4.14	Acetic acid
4	1.861	203495	1.96	48240	1.20	4.22	Furan, 2-methyl-
5	3.417	99005	0.96	18890	0.47	5.24	N-Vinylpyridinium bromide
6	3.683	253565	2.45	56259	1.40	4.51	1,3,5-Cycloheptatriene
7	4.191	68410	0.66	28142	0.70	2.43	2-Methyl[1,3,4]oxadiazole
8	4.812	878079	8.47	335078	8.34	2.62	Furfural
9	5.487	77948	0.75	29473	0.73	2.64	o-Xylene
10	5.778	78277	0.76	35421	0.88	2.21	2-Cyclopentene-1,4-dione
11	5.882	297044	2.87	128472	3.20	2.31	1,3,5,7-Cyclooctatetraene
12	6.336	82115	0.79	38660	0.96	2.12	2(5H)-Furanone
13	7.247	282958	2.73	120979	3.01	2.34	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
14	7.556	176640	1.70	81541	2.03	2.17	Phenol
15	7.873	51838	0.50	22968	0.57	2.26	3-Pyrazolidinone, 1,4-dimethyl
16	8.425	375015	3.62	206390	5.14	1.82	Limonene
17	9.207	118687	1.14	53274	1.33	2.23	Phenol, 3-methyl-
18	9.461	83738	0.81	19360	0.48	4.33	1-Undecene
19	11.103	130335	1.26	60204	1.50	2.16	Oxirane, [(dodecyloxy)methyl]-
20	11.706	67192	0.65	30103	0.75	2.23	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
21	12.748	105020	1.01	58435	1.45	1.80	Tridecane
22	13.611	547377	5.28	245376	6.11	2.23	Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
23	14.177	986229	9.51	564451	14.05	1.75	Hexadecane
24	15.195	54881	0.53	25028	0.62	2.19	Dodecane, 1-chloro-
25	15.317	55262	0.53	19487	0.48	2.84	1,6-Anhydro-.beta.-D-glucopyranose (levoglucosan)
26	15.430	63642	0.61	27715	0.69	2.30	1-Tridecanol
27	15.522	396263	3.82	211608	5.27	1.87	Hexadecane
28	16.299	76703	0.74	35949	0.89	2.13	Dodecanoic acid
29	16.791	65382	0.63	38190	0.95	1.71	Hexadecane
30	20.298	80813	0.78	35679	0.89	2.27	10-Undecen-1-al, 2-methyl-
31	20.861	52329	0.50	28944	0.72	1.81	n-Hexadecanoic acid
32	22.108	57503	0.55	24473	0.61	2.35	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dipentyl ester
33	22.167	582602	5.62	233801	5.82	2.49	Oleanitrile
34	22.380	53748	0.52	22409	0.56	2.40	Octadecanenitrile
35	23.096	64307	0.62	24054	0.60	2.67	Tetradecanamide
36	24.766	726862	7.01	185809	4.62	3.91	13-Docosenamide, (Z)-
37	24.953	55243	0.53	20404	0.51	2.71	Octadecanamide
38	25.843	135388	1.31	51078	1.27	2.65	Oleanitrile
39	26.325	64521	0.62	29292	0.73	2.20	Di-n-octyl phthalate
40	28.098	66885	0.65	26957	0.67	2.48	9-Octadecenamide, (Z)-
		0365706	100.00	4018642	100.00		

# Pirólise analítica de resíduo de tabaco

## MgCl<sub>2</sub> 10% - 600°C (réplica)

Chromatogram fumoMg10\_600\_13 C:\GCMSSolution\Data\Cássia\micropirolisador\testes 2\fumo Mg10\fumoMg10\_600\_13.QGE



### Peak Report TIC

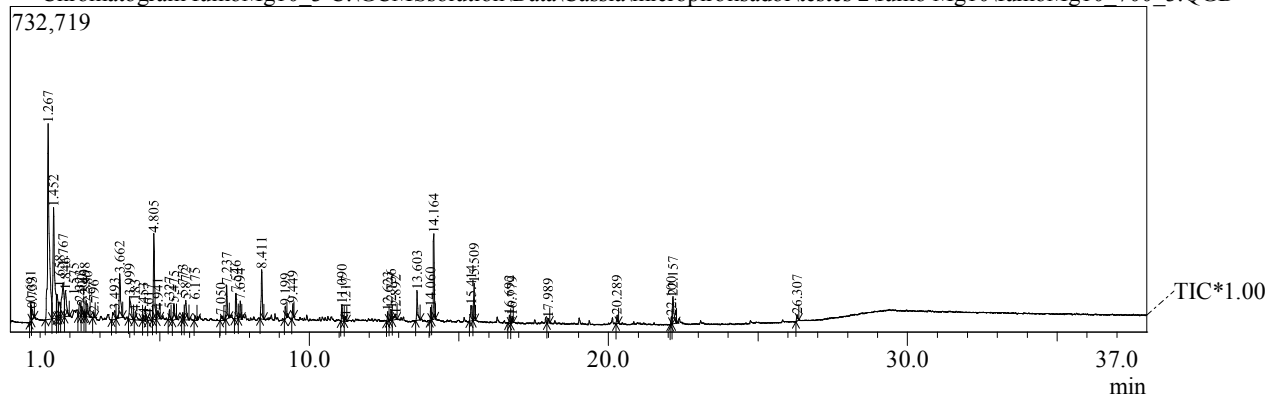
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Name
1	0.699	199858	1.59	46245	1.01	4.32	Methanethiol
2	1.274	2711316	21.56	716521	15.67	3.78	Methane, chloro-
3	1.460	877040	6.97	217997	4.77	4.02	4-Penten-1-ol
4	1.575	216243	1.72	51594	1.13	4.19	1,3-Cyclopentadiene
5	1.667	70076	0.56	31172	0.68	2.25	Acetaldehyde, chloro-
6	1.733	694150	5.52	136581	2.99	5.08	Acetic acid
7	1.857	422925	3.36	88999	1.95	4.75	Furan, 2-methyl-
8	2.817	106135	0.84	31931	0.70	3.32	Furan, 2,5-dimethyl-
9	3.408	148364	1.18	27866	0.61	5.32	N-Vinylpyridinium bromide
10	3.677	341488	2.72	81505	1.78	4.19	1,3,5-Cycloheptatriene
11	4.804	1428550	11.36	549470	12.02	2.60	Furfural
12	5.479	99846	0.79	36208	0.79	2.76	o-Xylene
13	5.769	119734	0.95	51553	1.13	2.32	2-Cyclopentene-1,4-dione
14	5.880	69555	0.55	24170	0.53	2.88	1,3,5,7-Cyclooctatetraene
15	6.181	60259	0.48	26649	0.58	2.26	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
16	6.262	41889	0.33	21780	0.48	1.92	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
17	6.329	98918	0.79	42565	0.93	2.32	2(5H)-Furanone
18	7.237	458992	3.65	192814	4.22	2.38	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
19	7.549	261703	2.08	116489	2.55	2.25	Phenol
20	7.868	65627	0.52	28793	0.63	2.28	3-Pyrazolidinone, 1,4-dimethyl
21	8.417	270165	2.15	140235	3.07	1.93	Limonene
22	9.201	122707	0.98	57297	1.25	2.14	Phenol, 3-methyl-
23	9.269	225901	1.80	92557	2.02	2.44	2,5-Furandicarboxaldehyde
24	11.097	133294	1.06	59965	1.31	2.22	Oxirane, [(dodecyloxy)methyl]-
25	11.214	67147	0.53	31514	0.69	2.13	Dodecane
26	11.698	84166	0.67	38408	0.84	2.19	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
27	12.095	54524	0.43	25895	0.57	2.11	2-Aceton-9-[3-deoxy-.beta.-D-ribofuranosyl]hypoxanthine
28	12.740	139491	1.11	80787	1.77	1.73	Hexadecane
29	12.816	45540	0.36	25484	0.56	1.79	Indole
30	13.601	755893	6.01	339826	7.43	2.22	Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
31	14.065	40442	0.32	22332	0.49	1.81	1-Tetradecene
32	14.168	1266934	10.07	715309	15.65	1.77	Hexadecane
33	15.300	45107	0.36	15148	0.33	2.98	1,6-Anhydro-.beta.-D-glucopyranose (levoglucosan)
34	15.421	79974	0.64	33584	0.73	2.38	1-Tridecanol
35	15.512	455182	3.62	232477	5.09	1.96	Hexadecane
36	16.290	49930	0.40	25276	0.55	1.98	Dodecanoic acid
37	16.783	61441	0.49	34820	0.76	1.76	Hexadecane
38	20.852	41595	0.33	22891	0.50	1.82	n-Hexadecanoic acid
39	22.100	44725	0.36	17784	0.39	2.51	Phthalic acid, ethyl neopentyl ester
40	22.162	99659	0.79	38807	0.85	2.57	Oleanitrile
		2576485	100.00	4571298	100.00		



# Pirólise analítica de resíduo de tabaco

## MgCl2 10% - 700°C

Chromatogram fumoMg10\_3 C:\GCMSsolution\Data\Cássia\micropirolisador\testes 2\fumo Mg10\fumoMg10\_700\_3.QGD

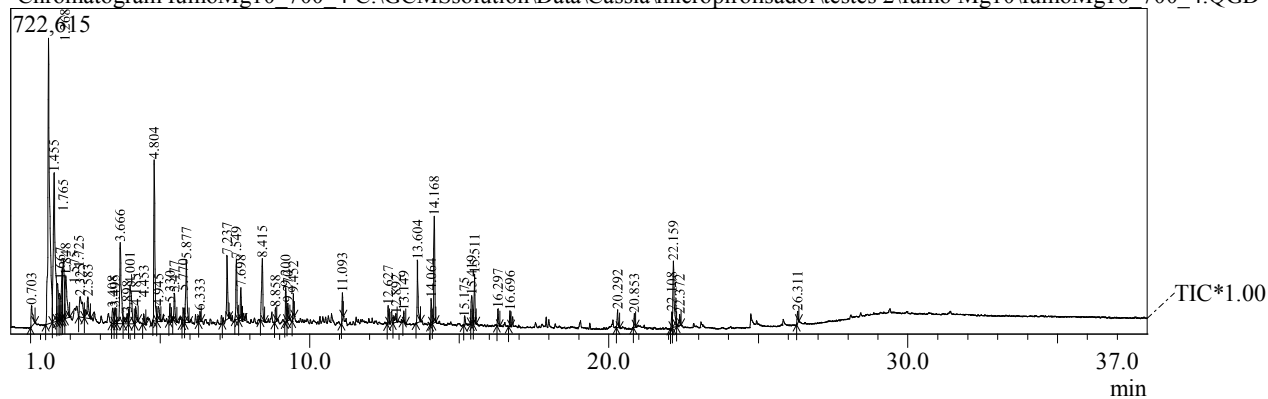


Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Name
1	0.691	100845	1.21	40813	1.54	2.47	Phosphine, methyl-
2	0.733	67912	0.81	24142	0.91	2.81	(IS<70%)
3	1.267	1762798	21.10	440808	16.65	4.00	Methane, chloro-
4	1.452	944964	11.31	249699	9.43	3.78	4-Penten-1-ol
5	1.575	180118	2.16	50083	1.89	3.60	1,3-Cyclopentadiene
6	1.658	134842	1.61	30972	1.17	4.35	2-Butynal
7	1.767	399166	4.78	76856	2.90	5.19	2H-Pyran-2-one, tetrahydro-4-methyl-
8	1.846	234029	2.80	58409	2.21	4.01	Furan, 2-methyl-
9	2.323	115938	1.39	30567	1.15	3.79	Benzene
10	2.400	78105	0.93	21412	0.81	3.65	1,3-Cyclopentadiene, 1-methyl-
11	2.498	26567	0.32	11538	0.44	2.30	Ethylidenecyclobutane
12	2.580	97430	1.17	28634	1.08	3.40	1-Heptene
13	2.796	26152	0.31	11164	0.42	2.34	Furan, 2,5-dimethyl-
14	3.493	104679	1.25	19314	0.73	5.42	2-Pentenitrile, 5-hydroxy-, (E)-
15	3.662	354437	4.24	99006	3.74	3.58	1,3,5-Cycloheptatriene
16	3.999	210864	2.52	51172	1.93	4.12	Heptane, 3-methylene-
17	4.183	71813	0.86	17224	0.65	4.17	(S)-5-Hydroxymethyl-2[5H]-furanone
18	4.453	28114	0.34	12161	0.46	2.31	Furfural
19	4.617	34750	0.42	9932	0.38	3.50	Pyridine, 2-methyl-
20	4.805	533193	6.38	194143	7.33	2.75	Furfural
21	4.941	68962	0.83	18681	0.71	3.69	1H-Pyrrole, 1-methyl-
22	5.327	54986	0.66	22097	0.83	2.49	Ethylbenzene
23	5.475	115526	1.38	36508	1.38	3.16	o-Xylene
24	5.773	38494	0.46	16074	0.61	2.39	2-Cyclopentene-1,4-dione
25	5.872	173131	2.07	44054	1.66	3.93	1,3,5,7-Cyclooctatetraene
26	6.175	24065	0.29	8894	0.34	2.71	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
27	7.050	42312	0.51	10546	0.40	4.01	Benzene, (2-methyloctyl)-
28	7.237	183572	2.20	77218	2.92	2.38	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
29	7.546	145797	1.75	57147	2.16	2.55	Phenol
30	7.694	85055	1.02	40356	1.52	2.11	1-Decene
31	8.411	276524	3.31	111335	4.20	2.48	Limonene
32	9.199	64194	0.77	28180	1.06	2.28	Phenol, 2-methyl-
33	9.449	54268	0.65	32235	1.22	1.68	1-Undecene
34	11.090	94582	1.13	37102	1.40	2.55	3-Tetradecene, (E)-
35	11.217	26197	0.31	9483	0.36	2.76	Tridecane
36	12.623	42502	0.51	21647	0.82	1.96	3-Tetradecene, (Z)-
37	12.736	52117	0.62	25309	0.96	2.06	Hexadecane
38	12.892	58302	0.70	10365	0.39	5.62	1,2-Dimethyl-3-tert.-butyldiaziridine
39	13.603	175900	2.11	67962	2.57	2.59	Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
40	14.060	49913	0.60	28763	1.09	1.74	3-Tetradecene, (Z)-
41	14.164	348128	4.17	192262	7.26	1.81	Hexadecane
42	15.414	107585	1.29	35127	1.33	3.06	1-Tridecanol
43	15.509	154709	1.85	83621	3.16	1.85	Hexadecane
44	16.692	34572	0.41	18303	0.69	1.89	5-Octadecene, (E)-
45	16.779	30632	0.37	14774	0.56	2.07	Tetradecane
46	17.989	23444	0.28	9996	0.38	2.35	Pentadecanenitrile
47	20.289	43064	0.52	18514	0.70	2.33	Pentadecanenitrile
48	22.100	40578	0.49	17135	0.65	2.37	Phthalic acid, ethyl neopentyl ester
49	22.157	203262	2.43	62125	2.35	3.27	Oleanitrile
50	26.307	34808	0.42	14019	0.53	2.48	Di-n-octyl phthalate
		8353897	100.00	2647881	100.00		

## Pirólise analítica de resíduo de tabaco

### MgCl<sub>2</sub> 10% - 700°C (réplica)

Chromatogram fumoMg10\_700\_4 C:\GCMSSolution\Data\Cássia\micropirolisador\testes 2\fumo Mg10\fumoMg10\_700\_4.QGD



Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Name
1	0.703	180627	1.29	46857	1.04	3.85	Methanethiol
2	1.268	2586964	18.49	633980	14.05	4.08	Methane, chloro-
3	1.455	1531598	10.95	332001	7.36	4.61	4-Penten-1-ol
4	1.575	273226	1.95	81486	1.81	3.35	1,3-Cyclopentadiene
5	1.667	213274	1.52	52831	1.17	4.04	(IS<70%)
6	1.725	314293	2.25	113912	2.52	2.76	Acetic acid
7	1.765	455464	3.26	130619	2.89	3.49	2H-Pyran-2-one, tetrahydro-4-methyl-
8	1.848	386899	2.77	94477	2.09	4.10	Furan, 2-methyl-
9	2.325	295670	2.11	44990	1.00	6.57	Benzene
10	2.583	218403	1.56	47128	1.04	4.63	Cyclopropane, butyl-
11	3.408	134494	0.96	33408	0.74	4.03	N-Vinylpyridinium bromide
12	3.495	96660	0.69	34462	0.76	2.80	Pyrrole
13	3.666	692248	4.95	179776	3.98	3.85	1,3,5-Cycloheptatriene
14	3.898	102383	0.73	22711	0.50	4.51	3-Cyclohexen-1-ol, 1-methyl-
15	4.001	392947	2.81	87069	1.93	4.51	Heptane, 3-methylene-
16	4.185	109902	0.79	36351	0.81	3.02	(S)-5-Hydroxymethyl-2[5H]-furanone
17	4.453	56770	0.41	22434	0.50	2.53	3-Furaldehyde
18	4.804	896713	6.41	356559	7.90	2.51	Furfural
19	4.945	122892	0.88	32819	0.73	3.74	1H-Pyrrole, 1-methyl-
20	5.330	92476	0.66	40202	0.89	2.30	Ethylbenzene
21	5.477	154385	1.10	59578	1.32	2.59	o-Xylene
22	5.770	75305	0.54	33954	0.75	2.22	2-Cyclopentene-1,4-dione
23	5.877	427849	3.06	139753	3.10	3.06	1,3,5,7-Cyclooctatetraene
24	6.333	51042	0.36	23698	0.53	2.15	2(5H)-Furanone
25	7.237	344340	2.46	142036	3.15	2.42	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
26	7.549	313889	2.24	133796	2.96	2.35	Phenol
27	7.698	152495	1.09	73663	1.63	2.07	1-Decene
28	8.415	380189	2.72	138335	3.07	2.75	Limonene
29	8.858	54681	0.39	31034	0.69	1.76	Phenol, 2-methyl-
30	9.200	177510	1.27	76009	1.68	2.34	Phenol, 3-methyl-
31	9.270	96805	0.69	38919	0.86	2.49	2,5-Furandicarboxaldehyde
32	9.452	92999	0.66	55431	1.23	1.68	1-Undecene
33	11.093	100947	0.72	60025	1.33	1.68	3-Tetradecene, (E)-
34	12.627	73877	0.53	41119	0.91	1.80	3-Tetradecene, (Z)-
35	12.892	79990	0.57	16528	0.37	4.84	5,9-Dodecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E,E)-
36	13.149	46009	0.33	23816	0.53	1.93	Phthalic anhydride
37	13.604	342050	2.44	138993	3.08	2.46	Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
38	14.064	106659	0.76	57449	1.27	1.86	3-Tetradecene, (Z)-
39	14.168	432391	3.09	236709	5.25	1.83	Hexadecane
40	15.175	50662	0.36	16371	0.36	3.09	Dodecane, 1-chloro-
41	15.419	148590	1.06	63486	1.41	2.34	1-Tridecanol
42	15.511	215011	1.54	109995	2.44	1.95	Hexadecane
43	16.297	85343	0.61	37813	0.84	2.26	Dodecanoic acid
44	16.696	64194	0.46	34803	0.77	1.84	5-Octadecene, (E)-
45	20.292	91168	0.65	40129	0.89	2.27	Pentadecanenitrile
46	20.853	54831	0.39	30567	0.68	1.79	n-Hexadecanoic acid
47	22.108	77876	0.56	35702	0.79	2.18	Phthalic acid, ethyl neopentyl ester
48	22.159	428435	3.06	147879	3.28	2.90	Oleanitrile
49	22.372	53851	0.38	24164	0.54	2.23	Octadecanenitrile
50	26.311	62665	0.45	26699	0.59	2.35	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester
		3989941	100.00	4512525	100.00		

---

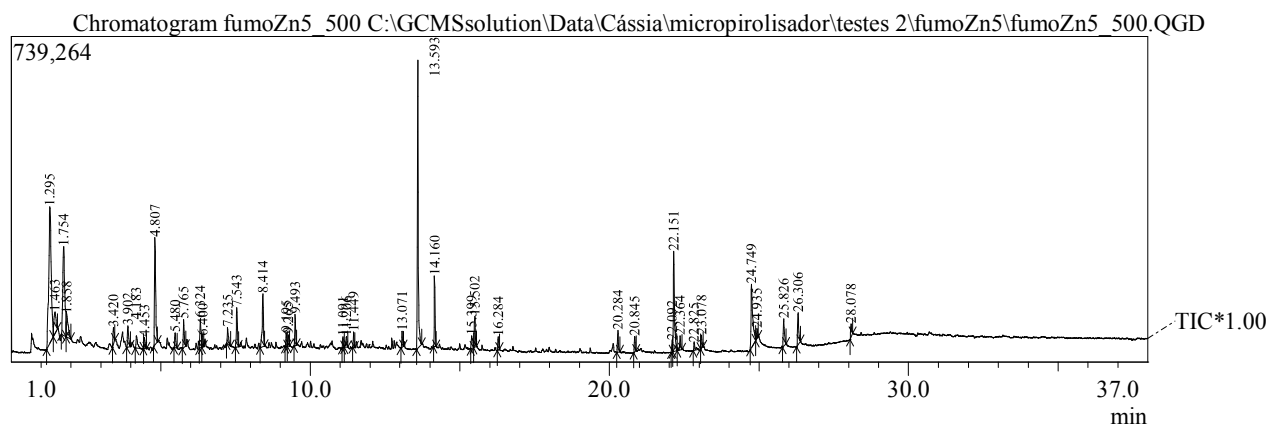
## Apêndice E

Cromatogramas: resíduo  
de tabaco + aditivos, 5 e 20%



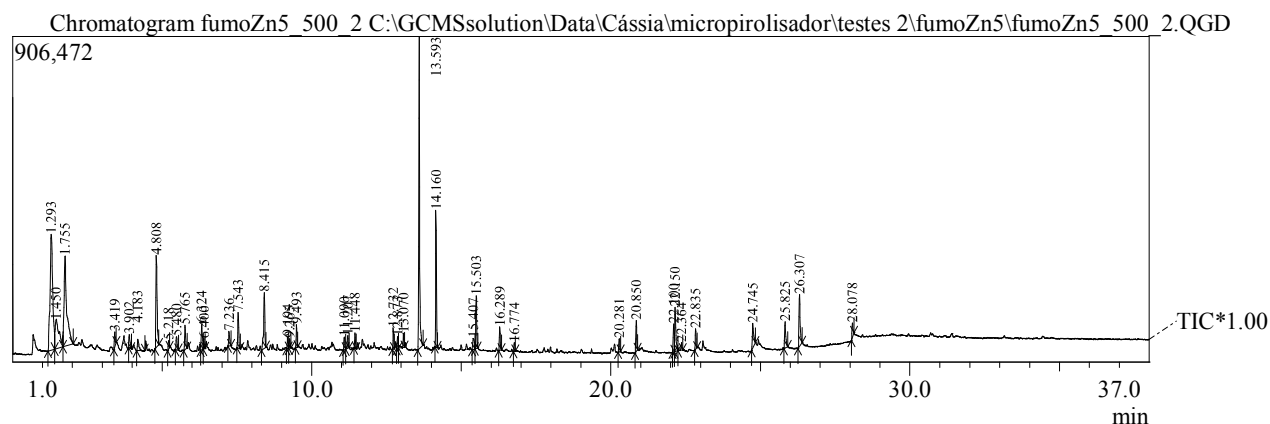
# Pirólise analítica de resíduo de tabaco

## ZnCl2 5% - 500°C



						Peak Report TIC	
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Name
1	1.295	1794820	17.79	309578	9.18	5.80	Methane, chloro-
2	1.463	236441	2.34	49041	1.45	4.82	1-Methylcyclopropanemethanol
3	1.754	932079	9.24	201281	5.97	4.63	Acetic acid
4	1.858	243580	2.41	52131	1.55	4.67	Furan, 2-methyl-
5	3.420	107652	1.07	39076	1.16	2.75	(1-Allylcyclopropyl)methanol
6	3.902	138230	1.37	48400	1.44	2.86	Butanedial
7	4.183	98945	0.98	27920	0.83	3.54	2-Methyl[1,3,4]oxadiazole
8	4.453	64406	0.64	25212	0.75	2.55	3-Furaldehyde
9	4.807	699583	6.93	244566	7.26	2.86	Furfural
10	5.480	93233	0.92	33646	1.00	2.77	3-Azabutyl-1-ol, 4-cyclopropyl-3,3-dimethyl-, bromide
11	5.765	149289	1.48	63850	1.89	2.34	2-Cyclopentene-1,4-dione
12	6.324	192665	1.91	66782	1.98	2.88	2(5H)-Furanone
13	6.400	57561	0.57	24174	0.72	2.38	p-Benzoquinone
14	7.235	102690	1.02	37508	1.11	2.74	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
15	7.543	214452	2.13	89720	2.66	2.39	Phenol
16	8.414	339225	3.36	119992	3.56	2.83	Limonene
17	9.195	69847	0.69	30721	0.91	2.27	Phenol, 3-methyl-
18	9.265	54011	0.54	25962	0.77	2.08	2,5-Furandicarboxaldehyde
19	9.493	134839	1.34	70993	2.11	1.90	Phenol, 2-methoxy-
20	11.091	49701	0.49	24590	0.73	2.02	2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol
21	11.206	60279	0.60	24127	0.72	2.50	Cyclohexanol, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-, [1S-(1.alpha.,2.alpha.,5.beta.)]-
22	11.449	65139	0.65	34783	1.03	1.87	1,4:3,6-Dianhydro- .alpha.-d-glucopyranose
23	13.071	74292	0.74	36939	1.10	2.01	2-Methoxy-4-vinylphenol
24	13.593	1447341	14.35	654398	19.41	2.21	Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
25	14.160	275933	2.74	160298	4.76	1.72	Hexadecane
26	15.399	87219	0.86	28205	0.84	3.09	(IS<70%)
27	15.502	150704	1.49	69855	2.07	2.16	Undecane
28	16.284	52713	0.52	29341	0.87	1.80	Dodecanoic acid
29	20.284	108873	1.08	49543	1.47	2.20	Pentadecanenitrile
30	20.845	67822	0.67	34861	1.03	1.95	Eicosanoic acid
31	22.092	61969	0.61	25266	0.75	2.45	Phthalic acid, dineopentyl ester
32	22.151	598180	5.93	227899	6.76	2.62	Oleanitrile
33	22.364	82519	0.82	32784	0.97	2.52	Octadecanenitrile
34	22.825	47661	0.47	16827	0.50	2.83	Eicosanoic acid
35	23.078	64990	0.64	29357	0.87	2.21	Octadecanamide
36	24.749	575341	5.70	143746	4.26	4.00	13-Docosenamide, (Z)-
37	24.935	50969	0.51	22886	0.68	2.23	Octadecanamide
38	25.826	172509	1.71	61831	1.83	2.79	Oleanitrile
39	26.306	193821	1.92	72773	2.16	2.66	Di-n-octyl phthalate
40	28.078	77034	0.76	29767	0.88	2.59	9-Octadecenamide, (Z)-
		0088557	100.00	3370629	100.00		

## Pirólise analítica de resíduo de tabaco ZnCl<sub>2</sub> 5% - 500°C (réplica)

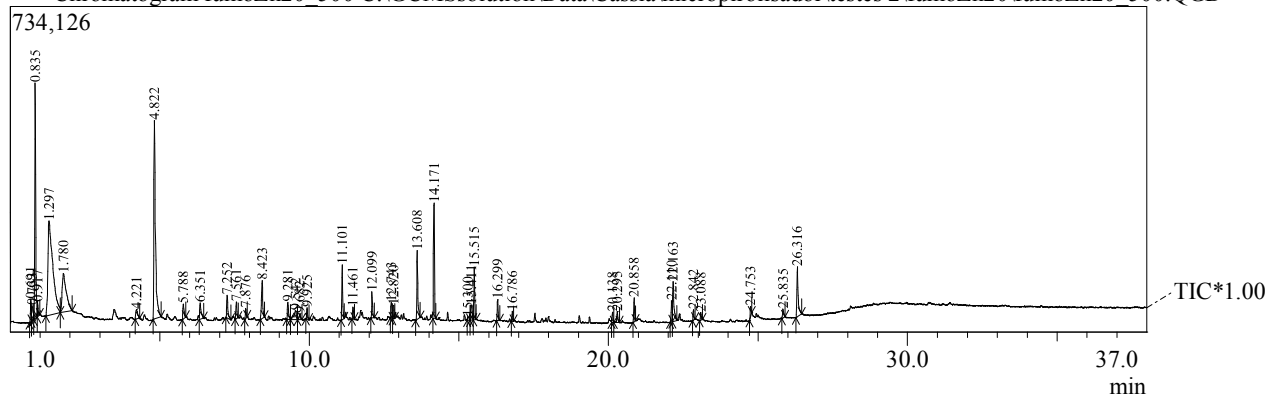


Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Name
1	1.293	2005635	16.17	322506	7.75	6.22	Methane, chloro-
2	1.450	739745	5.96	79432	1.91	9.31	1-Methylcyclopropanemethanol
3	1.755	1598480	12.89	251052	6.03	6.37	Acetic acid
4	3.419	112446	0.91	41751	1.00	2.69	Furan, 3-methyl-
5	3.902	99111	0.80	37236	0.89	2.66	Butanedial
6	4.183	112304	0.91	32484	0.78	3.46	2-Methyl[1,3,4]oxadiazole
7	4.808	737074	5.94	256574	6.17	2.87	Furfural
8	5.218	48409	0.39	24452	0.59	1.98	2-Furanmethanol
9	5.480	99482	0.80	36476	0.88	2.73	3-Azabutyl-1-ol, 4-cyclopropyl-3,3-dimethyl-, bromide
10	5.765	162298	1.31	69017	1.66	2.35	2-Cyclopentene-1,4-dione
11	6.324	209182	1.69	73093	1.76	2.86	2(5H)-Furanone
12	6.400	63568	0.51	28155	0.68	2.26	p-Benzoquinone
13	7.236	97831	0.79	40421	0.97	2.42	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
14	7.543	227064	1.83	99284	2.39	2.29	Phenol
15	8.415	426744	3.44	155633	3.74	2.74	Limonene
16	9.194	67931	0.55	31328	0.75	2.17	Phenol, 3-methyl-
17	9.265	54289	0.44	26327	0.63	2.06	2,5-Furandicarboxaldehyde
18	9.493	118070	0.95	63967	1.54	1.85	Phenol, 2-methoxy-
19	11.090	77769	0.63	35385	0.85	2.20	2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol
20	11.207	90130	0.73	36886	0.89	2.44	2-Tridecen-1-ol, (E)-
21	11.448	80103	0.65	42923	1.03	1.87	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose
22	12.732	101333	0.82	59502	1.43	1.70	Hexadecane
23	12.873	86336	0.70	33248	0.80	2.60	Formamide, N,N-dibutyl-
24	13.070	100328	0.81	39720	0.95	2.53	2-Methoxy-4-vinylphenol
25	13.593	1844092	14.87	869276	20.89	2.12	Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
26	14.160	652779	5.26	381279	9.16	1.71	Hexadecane
27	15.407	105100	0.85	30677	0.74	3.43	(IS<70%)
28	15.503	306635	2.47	147499	3.54	2.08	Undecane
29	16.289	138517	1.12	65625	1.58	2.11	Dodecanoic acid
30	16.774	41563	0.34	23714	0.57	1.75	Hexadecane
31	20.281	76509	0.62	37016	0.89	2.07	10-Undecen-1-ol, 2-methyl-
32	20.850	162905	1.31	86579	2.08	1.88	n-Hexadecanoic acid
33	22.100	181634	1.46	77788	1.87	2.33	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dipentyl ester
34	22.150	320473	2.58	123048	2.96	2.60	Oleanitrile
35	22.364	50141	0.40	20112	0.48	2.49	Octadecanenitrile
36	22.835	109113	0.88	56931	1.37	1.92	Octadecanoic acid, 2-(2-hydroxyethoxy)ethyl ester
37	24.745	217629	1.75	68477	1.65	3.18	13-Docosenamide, (Z)-
38	25.825	198922	1.60	72947	1.75	2.73	Oleanitrile
39	26.307	389685	3.14	144966	3.48	2.69	Di-n-octyl phthalate
40	28.078	93519	0.75	38880	0.93	2.41	13-Docosenamide, (Z)-
		2404878	100.00	4161666	100.00		

# Pirólise analítica de resíduo de tabaco

## ZnCl2 20% - 500°C

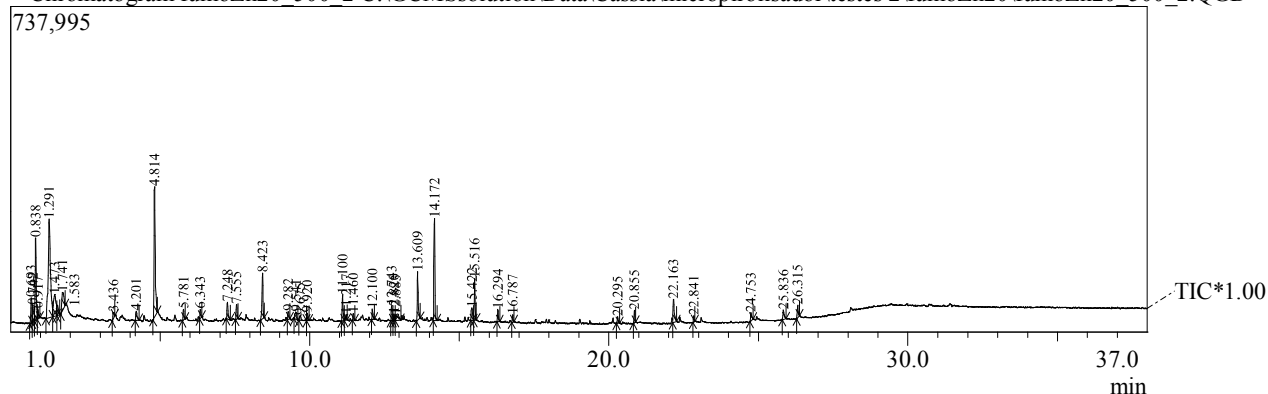
Chromatogram fumoZn20\_500 C:\GCMSSolution\Data\Cássia\micropirolisador\testes 2\fumoZn20\fumoZn20\_500.QGD



Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Peak Report TIC
1	0.691	122366	1.13	50407	1.61	2.43 Tetrahydrofuran-D8
2	0.733	98503	0.91	33511	1.07	2.94 (IS<70%)
3	0.835	1235027	11.44	530805	16.91	2.33 Ethyl alcohol
4	0.917	71248	0.66	31859	1.02	2.24 Isopropyl Alcohol
5	1.297	2441296	22.61	212852	6.78	11.47 Methane, chloro-
6	1.780	856263	7.93	87382	2.78	9.80 Acetic acid
7	4.221	95513	0.88	21233	0.68	4.50 2-Methyl[1,3,4]oxadiazole
8	4.822	1712830	15.86	446735	14.23	3.83 Furfural
9	5.788	99122	0.92	33423	1.06	2.97 2-Cyclopentene-1,4-dione
10	6.351	130833	1.21	36436	1.16	3.59 2(5H)-Furanone
11	7.252	139113	1.29	51161	1.63	2.72 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
12	7.561	92205	0.85	38173	1.22	2.42 Phenol
13	7.876	49638	0.46	23133	0.74	2.15 1,4-Butanediamine, 2,3-dimethoxy-N,N,N',N'-tetramethyl-, [S-(R*,R*)]-
14	8.423	243863	2.26	84903	2.71	2.87 1-Cyclohexene-1-methanol, 4-(1-methylethenyl)-
15	9.281	105098	0.97	38489	1.23	2.73 2,5-Furandicarboxaldehyde
16	9.542	117458	1.09	19671	0.63	5.97 Butane, 1,1,3,4-tetrachloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-
17	9.682	39544	0.37	12929	0.41	3.06 (IS<70%)
18	9.925	56780	0.53	25589	0.82	2.22 Levoglucosenone
19	11.101	256017	2.37	123754	3.94	2.07 4-Methyl-2-oxopentanenitrile
20	11.461	51747	0.48	26837	0.86	1.93 1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-D-glucopyranose
21	12.099	126763	1.17	60099	1.91	2.11 2-Acetyl-9-[3-deoxy-.beta.-D-ribose-5-phosphoryl]hypoxanthine
22	12.743	60873	0.56	36177	1.15	1.68 Tridecane
23	12.820	61890	0.57	29736	0.95	2.08 2,3-Anhydro-D-mannosan
24	13.608	379043	3.51	155726	4.96	2.43 Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
25	14.171	476912	4.42	260578	8.30	1.83 Hexadecane
26	15.300	45851	0.42	7304	0.23	6.28 1,6-Anhydro-.beta.-D-glucopyranose (levoglucosan)
27	15.411	121979	1.13	33419	1.06	3.65 (IS<70%)
28	15.515	224008	2.07	118516	3.78	1.89 Hexadecane
29	16.299	100771	0.93	48086	1.53	2.10 Dodecanoic acid
30	16.786	38953	0.36	22076	0.70	1.76 Hexadecane
31	20.138	52677	0.49	23421	0.75	2.25 (IS<70%)
32	20.295	66382	0.61	25190	0.80	2.64 10-Undecen-1-ol, 2-methyl-
33	20.858	100603	0.93	53977	1.72	1.86 n-Hexadecanoic acid
34	22.110	111077	1.03	48050	1.53	2.31 Phthalic acid, neopentyl 2-nitrophenyl ester
35	22.163	284984	2.64	89895	2.86	3.17 Olefinitrile
36	22.842	47726	0.44	24107	0.77	1.98 Octadecanoic acid
37	23.088	38815	0.36	17006	0.54	2.28 Tetradecanamide
38	24.753	51471	0.48	23158	0.74	2.22 9-Octadecenamide, (Z)-
39	25.835	52525	0.49	19652	0.63	2.67 9-Octadecenal
40	26.316	340309	3.15	112949	3.60	3.01 Di-n-octyl phthalate
		0798076	100.00	3138404	100.00	

## Pirólise analítica de resíduo de tabaco ZnCl<sub>2</sub> 20% - 500°C (réplica)

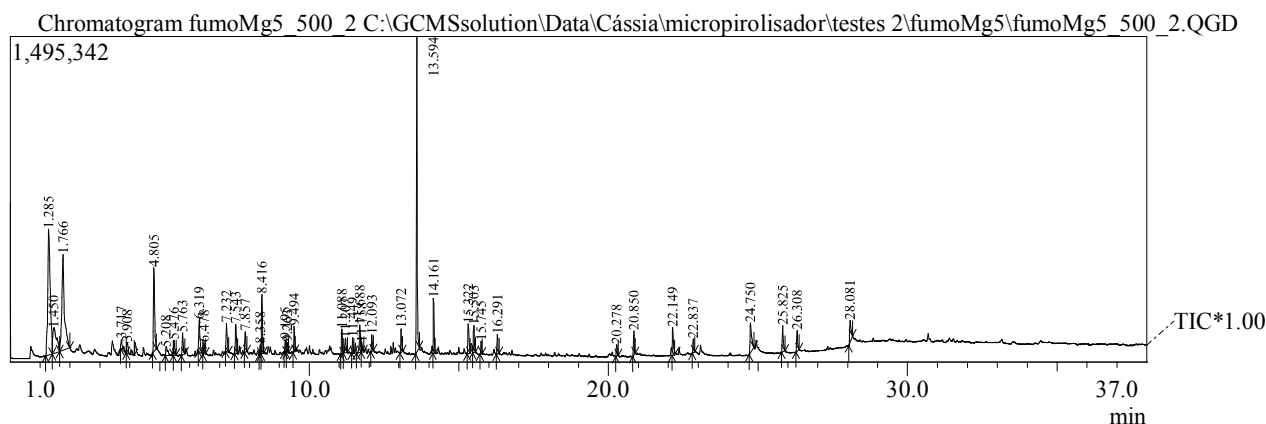
Chromatogram fumoZn20\_500\_2.C:\GCMSsolution\Data\Cássia\micropirolisador\testes 2\fumoZn20\fumoZn20\_500\_2.QGD





# Pirólise analítica de resíduo de tabaco

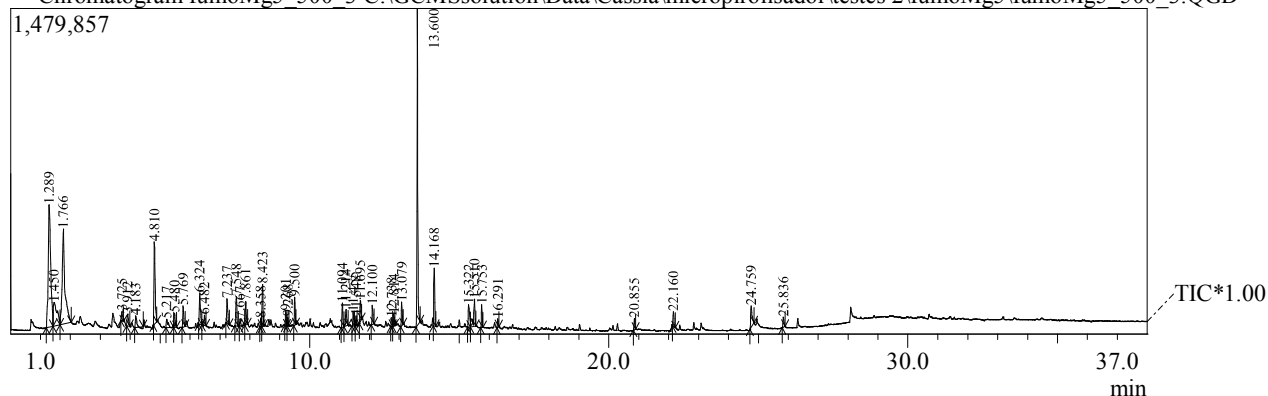
## MgCl<sub>2</sub> 5% - 500°C



Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Name
1	1.285	3371185	17.24	579670	9.01	5.82	Methane, chloro-
2	1.450	1040277	5.32	115060	1.79	9.04	1-Methylcyclopropanemethanol
3	1.766	2697045	13.79	440846	6.85	6.12	Acetic acid
4	3.717	163506	0.84	46040	0.72	3.55	1,3-Dioxolane, 2-(phenylmethyl)-
5	3.908	207942	1.06	50353	0.78	4.13	Butanedial
6	4.805	1113537	5.69	386154	6.00	2.88	Furfural
7	5.208	204861	1.05	35864	0.56	5.71	2-Furanmethanol
8	5.476	190192	0.97	68791	1.07	2.76	3-Azabutyl-1-ol, 4-cyclopropyl-3,3-dimethyl-, bromide
9	5.763	248783	1.27	100586	1.56	2.47	2-Cyclopentene-1,4-dione
10	6.319	436540	2.23	147189	2.29	2.97	2(5H)-Furanone
11	6.478	127427	0.65	51700	0.80	2.46	6-Oxa-bicyclo[3.1.0]hexan-3-one
12	7.232	331120	1.69	129473	2.01	2.56	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
13	7.543	320641	1.64	134014	2.08	2.39	Phenol
14	7.857	210155	1.07	93761	1.46	2.24	1,4-Butanediamine, 2,3-dimethoxy-N,N',N'-tetramethyl-, [S-(R*,R*)
15	8.358	107823	0.55	44778	0.70	2.41	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
16	8.416	559456	2.86	272041	4.23	2.06	Limonene
17	9.195	125545	0.64	58093	0.90	2.16	Phenol, 3-methyl-
18	9.263	97320	0.50	47215	0.73	2.06	2,5-Furandicarboxaldehyde
19	9.494	215206	1.10	117639	1.83	1.83	Phenol, 2-methoxy-
20	11.088	238882	1.22	112978	1.76	2.11	4-Methyl-2-oxopentanenitrile
21	11.207	187046	0.96	67475	1.05	2.77	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-
22	11.449	128615	0.66	70556	1.10	1.82	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose
23	11.688	347996	1.78	125286	1.95	2.78	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
24	11.758	105258	0.54	42147	0.65	2.50	2-Trifluoroacetoxy-pentadecane
25	12.093	161160	0.82	74868	1.16	2.15	2-Vinyl-9-[.beta.-d-ribofuranosyl]hypoxanthine
26	13.072	212575	1.09	108477	1.69	1.96	2-Methoxy-4-vinylphenol
27	13.594	2885325	14.75	1449091	22.51	1.99	Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
28	14.161	435721	2.23	251669	3.91	1.73	Hexadecane
29	15.322	378144	1.93	136945	2.13	2.76	1,6-Anhydro-.beta.-D-glucopyranose (levoglucosan)
30	15.503	282161	1.44	124634	1.94	2.26	Undecane
31	15.745	107149	0.55	58412	0.91	1.83	Phenol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-
32	16.291	183822	0.94	88824	1.38	2.07	Dodecanoic acid
33	20.278	110411	0.56	52242	0.81	2.11	Hexadecanal, 2-methyl-
34	20.850	208380	1.07	110282	1.71	1.89	n-Hexadecanoic acid
35	22.149	313886	1.60	127059	1.97	2.47	Oleanitrile
36	22.837	132514	0.68	64157	1.00	2.07	Octadecanoic acid
37	24.750	514928	2.63	135938	2.11	3.79	13-Docosenamide, (Z)-
38	25.825	296011	1.51	121144	1.88	2.44	Oleanitrile
39	26.308	235075	1.20	95709	1.49	2.46	Di-n-octyl phthalate
40	28.081	325060	1.66	99454	1.55	3.27	13-Docosenamide, (Z)-
		9558680	100.00	6436614	100.00		

## Pirólise analítica de resíduo de tabaco MgCl<sub>2</sub> 5% - 500°C (réplica)

Chromatogram fumoMg5\_500\_3 C:\GCMSSolution\Data\Cássia\micropirolisador\testes 2\fumoMg5\fumoMg5\_500\_3.QGD



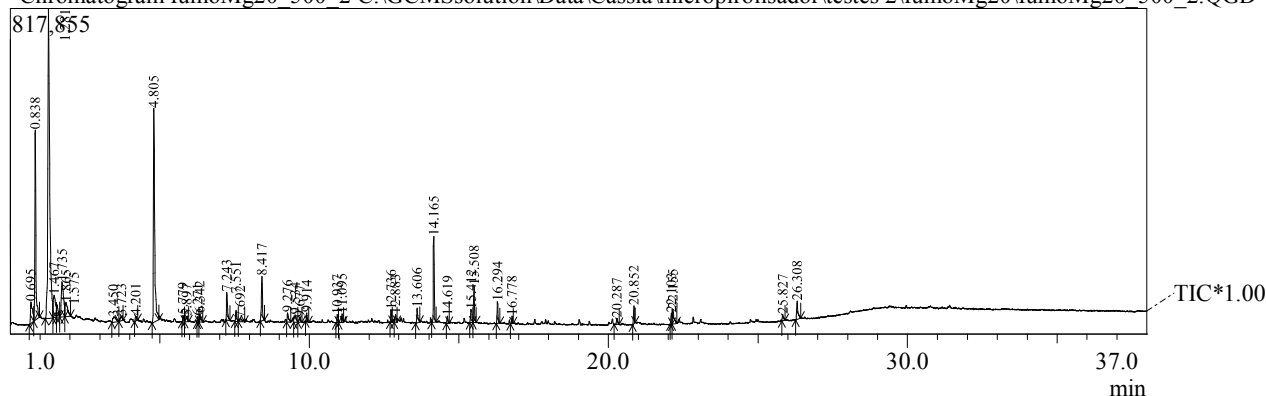
### Peak Report TIC

Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Name
1	1.289	3239119	18.39	558088	9.52	5.80	Methane, chloro-
2	1.450	947543	5.38	106821	1.82	8.87	1-Methylcyclopropanemethanol
3	1.766	2735621	15.53	432298	7.38	6.33	Acetic acid
4	3.725	106378	0.60	44324	0.76	2.40	1,3-Dioxolane, 2-(phenylmethyl)-
5	3.912	165029	0.94	54161	0.92	3.05	Butanedial
6	4.183	137860	0.78	54210	0.93	2.54	2-Methyl[1,3,4]oxadiazole
7	4.810	1041631	5.91	373139	6.37	2.79	Furfural
8	5.217	161648	0.92	37926	0.65	4.26	2-Furanmethanol
9	5.480	181358	1.03	64118	1.09	2.83	dl-3-Methyl-dl-glutamic acid
10	5.769	231127	1.31	98305	1.68	2.35	2-Cyclopentene-1,4-dione
11	6.324	385674	2.19	141828	2.42	2.72	2(5H)-Furanone
12	6.482	109730	0.62	47123	0.80	2.33	6-Oxa-bicyclo[3.1.0]hexan-3-one
13	7.237	293908	1.67	113320	1.93	2.59	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
14	7.548	310782	1.76	133201	2.27	2.33	Phenol
15	7.667	71231	0.40	30356	0.52	2.35	Oxirane, [(2-propenyloxy)methyl]-
16	7.861	234730	1.33	106188	1.81	2.21	1,4-Butanediamine, 2,3-dimethoxy-N,N,N',N'-tetramethyl-, [S-(R*,R*)
17	8.358	93869	0.53	35808	0.61	2.62	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
18	8.423	393129	2.23	189897	3.24	2.07	Limonene
19	9.201	137325	0.78	64575	1.10	2.13	Phenol, 3-methyl-
20	9.268	74616	0.42	38629	0.66	1.93	2,5-Furandicarboxaldehyde
21	9.500	226730	1.29	126981	2.17	1.79	Phenol, 2-methoxy-
22	11.094	238179	1.35	109343	1.87	2.18	4-Methyl-2-oxopentenenitrile
23	11.214	210387	1.19	75642	1.29	2.78	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4,5-tetramethyl-
24	11.455	124605	0.71	63661	1.09	1.96	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-D-glucopyranose
25	11.548	81284	0.46	45455	0.78	1.79	Benzofuran, 2,3-dihydro-
26	11.695	200457	1.14	95518	1.63	2.10	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
27	12.100	182628	1.04	86629	1.48	2.11	2-Vinyl-9-[.beta.-D-ribofuranosyl]hypoxanthine
28	12.738	66856	0.38	38539	0.66	1.73	Tridecane
29	12.814	99856	0.57	53278	0.91	1.87	(IS<70%)
30	13.079	213397	1.21	106581	1.82	2.00	2-Methoxy-4-vinylphenol
31	13.600	2811026	15.96	1440494	24.58	1.95	Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
32	14.168	455451	2.59	263078	4.49	1.73	Hexadecane
33	15.322	313265	1.78	102974	1.76	3.04	1,6-Anhydro-.beta.-D-glucopyranose (levoglucosan)
34	15.510	415490	2.36	123260	2.10	3.37	Undecane
35	15.753	192732	1.09	103548	1.77	1.86	Phenol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-
36	16.291	68790	0.39	38883	0.66	1.77	Dodecanoic acid
37	20.855	96792	0.55	52138	0.89	1.86	n-Hexadecanoic acid
38	22.160	134686	0.76	67359	1.15	2.00	Oleanitrile
39	24.759	316647	1.80	96295	1.64	3.29	13-Docosenamide, (Z)-
40	25.836	112080	0.64	46209	0.79	2.43	Oleanitrile
		7613646	100.00	5860180	100.00		

# Pirólise analítica de resíduo de tabaco

## MgCl2 20% - 500°C

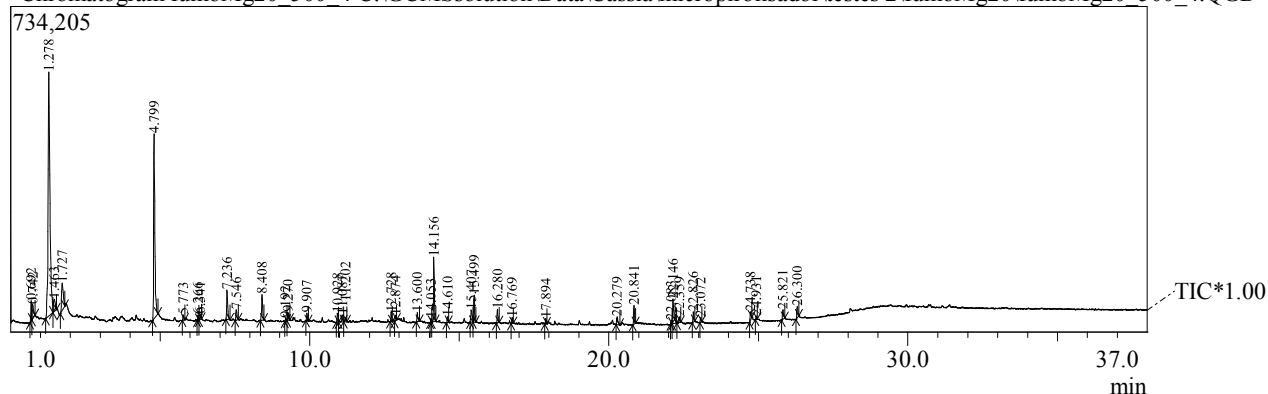
Chromatogram fumoMg20\_500\_2.C:\GCMSsolution\Data\Cássia\micropirolisador\testes 2\fumoMg20\fumoMg20\_500\_2.QGD



Peak Report TIC							
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Name
1	0.695	256034	2.44	53943	1.69	4.75	Methanethiol
2	0.838	1232500	11.74	478280	14.98	2.58	Ethyl alcohol
3	1.281	3386070	32.24	777963	24.37	4.35	Methane, chloro-
4	1.467	303632	2.89	56513	1.77	5.37	1-Pentene, 5-methoxy-
5	1.575	121963	1.16	30597	0.96	3.99	(IS<70%)
6	1.735	473713	4.51	88400	2.77	5.36	Acetic acid
7	1.865	211201	2.01	34731	1.09	6.08	Furan, 2-methyl-
8	3.450	93926	0.89	12107	0.38	7.76	Furan, 2-methyl-
9	3.723	58527	0.56	10696	0.34	5.47	Toluene
10	4.201	36535	0.35	12197	0.38	3.00	(S)-5-Hydroxymethyl-2[5H]-furanone
11	4.805	1640433	15.62	536267	16.80	3.06	Furfural
12	5.779	43085	0.41	16247	0.51	2.65	2-Cyclopentene-1,4-dione
13	5.897	53264	0.51	12622	0.40	4.22	1,3,5,7-Cyclooctatetraene
14	6.271	32697	0.31	14080	0.44	2.32	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
15	6.342	65149	0.62	20181	0.63	3.23	2(5H)-Furanone
16	7.243	178452	1.70	70251	2.20	2.54	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
17	7.551	74624	0.71	27760	0.87	2.69	Phenol
18	7.692	45081	0.43	7309	0.23	6.17	1-Decene
19	8.417	265357	2.53	111306	3.49	2.38	Limonene
20	9.276	71607	0.68	22914	0.72	3.13	2,5-Furandicarboxaldehyde
21	9.534	80242	0.76	17813	0.56	4.50	Butane, 1,1,3,4-tetrachloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-
22	9.677	36601	0.35	10872	0.34	3.37	Butane, 1,1,3,4-tetrachloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-
23	9.914	42100	0.40	21195	0.66	1.99	Levogluconone
24	10.937	44142	0.42	19904	0.62	2.22	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
25	11.095	58591	0.56	21579	0.68	2.72	Pentafluoropropionic acid, dodecyl ester
26	12.736	55054	0.52	30719	0.96	1.79	Tridecane
27	12.883	63836	0.61	19427	0.61	3.29	Formamide, N,N-dibutyl-
28	13.606	98658	0.94	36937	1.16	2.67	Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
29	14.165	407791	3.88	215636	6.76	1.89	Hexadecane
30	14.619	35014	0.33	17747	0.56	1.97	3-Propylglutaric acid
31	15.412	107423	1.02	32751	1.03	3.28	(IS<70%)
32	15.508	179015	1.70	92875	2.91	1.93	Hexadecane
33	16.294	115004	1.10	54603	1.71	2.11	Dodecanoic acid
34	16.778	32473	0.31	18425	0.58	1.76	Hexadecane
35	20.287	41347	0.39	15370	0.48	2.69	10-Undecen-1-al, 2-methyl-
36	20.852	86438	0.82	45727	1.43	1.89	Tetradecanoic acid
37	22.103	65423	0.62	27313	0.86	2.40	Phthalic acid, ethyl neopentyl ester
38	22.155	132192	1.26	36993	1.16	3.57	Oleanitrile
39	25.827	42727	0.41	15425	0.48	2.77	Z-10-Pentadecen-1-ol
40	26.308	134695	1.28	46097	1.44	2.92	Di-n-octyl phthalate
		0502616	100.00	3191772	100.00		

## Pirólise analítica de resíduo de tabaco MgCl<sub>2</sub> 20% - 500°C (réplica)

Chromatogram fumoMg20\_500 4 C:\GCMSsolution\Data\Cássia\micropirolisador\testes 2\fumoMg20\fumoMg20\_500\_4.QGD



Peak Report TIC						
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H Name
1	0.692	118555	1.94	45351	2.26	2.61 Phosphine, methyl-
2	0.742	100881	1.65	31126	1.55	3.24 (IS<70%)
3	1.278	2393387	39.12	550284	27.40	4.35 Methane, chloro-
4	1.463	115529	1.89	26767	1.33	4.32 1-Pentene, 5-methoxy-
5	1.727	253278	4.14	61922	3.08	4.09 Acetic acid
6	4.799	1172745	19.17	416555	20.74	2.82 Furfural
7	5.773	24692	0.40	11207	0.56	2.20 2-Cyclopentene-1,4-dione
8	6.266	23532	0.38	11984	0.60	1.96 Ethanone, 1-(2-furanyl)-
9	6.341	30638	0.50	12110	0.60	2.53 2(5H)-Furanone
10	7.236	163745	2.68	66194	3.30	2.47 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
11	7.546	59279	0.97	23637	1.18	2.51 Phenol
12	8.408	136968	2.24	58258	2.90	2.35 Limonene
13	9.192	16794	0.27	6246	0.31	2.69 Phenol, 3-methyl-
14	9.270	44721	0.73	18272	0.91	2.45 2,5-Furandicarboxaldehyde
15	9.907	34839	0.57	17694	0.88	1.97 Levoglucosenone
16	10.928	45166	0.74	19976	0.99	2.26 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
17	11.087	47028	0.77	15358	0.76	3.06 1-Nonanol, 4,8-dimethyl-
18	11.202	23201	0.38	8889	0.44	2.61 Dodecane
19	12.728	36650	0.60	20745	1.03	1.77 Tridecane
20	12.874	26372	0.43	11518	0.57	2.29 5,9-Dodecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E,E)-
21	13.600	47432	0.78	20440	1.02	2.32 Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-
22	14.053	14543	0.24	8232	0.41	1.77 3-Tetradecene, (Z)-
23	14.156	278230	4.55	145747	7.26	1.91 Hexadecane
24	14.610	23528	0.38	13065	0.65	1.80 Ribofuranose, 1,5-anhydro-2,3-O-isopropylidene-, d-
25	15.407	74907	1.22	28061	1.40	2.67 4-Tetradecanol
26	15.499	115941	1.90	61117	3.04	1.90 Hexadecane
27	16.280	64680	1.06	30880	1.54	2.09 Dodecanoic acid
28	16.769	24005	0.39	13190	0.66	1.82 Hexadecane
29	17.894	23590	0.39	12427	0.62	1.90 5-Eicosene, (E)-
30	20.279	49498	0.81	17414	0.87	2.84 Pentadecanenitrile
31	20.841	83413	1.36	42198	2.10	1.98 n-Hexadecanoic acid
32	22.083	22551	0.37	7510	0.37	3.00 Phthalic acid, neopentyl 2-nitrophenyl ester
33	22.146	167309	2.73	55555	2.77	3.01 Oleannitrile
34	22.359	24911	0.41	12652	0.63	1.97 Heptadecanenitrile
35	22.826	44920	0.73	23265	1.16	1.93 Eicosanoic acid
36	23.072	19287	0.32	10162	0.51	1.90 Octadecanamide
37	24.738	39461	0.65	17573	0.88	2.25 9-Octadecenamide, (Z)-
38	24.931	12711	0.21	7468	0.37	1.70 Nonadecanamide
39	25.821	61205	1.00	21511	1.07	2.85 Oleannitrile
40	26.300	57284	0.94	25536	1.27	2.24 Di-n-octyl phthalate
		6117406	100.00	2008096	100.00	