



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



**CONTRIBUIÇÕES PARA A PIRÓLISE DA CASCA DE
MACADÂMIA EM LEITO DE JORRO CÔNICO**

THIAGO PADOVANI XAVIER

Uberlândia - MG

2016

THIAGO PADOVANI XAVIER

**CONTRIBUIÇÕES PARA A PIRÓLISE DA CASCA DE
MACADÂMIA EM LEITO DE JORRO CÔNICO**

Tese submetida 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.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo

Coorientadora: Profa. Dra. Taisa Shimosakai de Lira

Uberlândia – MG

2016

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

X3c
2016

Xavier, Thiago Padovani, 1980-
Contribuições para a pirolise da casca de macadâmia em leito de
jorro cônico / Thiago Padovani Xavier. - 2016.
160 f. : il.

Orientador: Marcos Antonio de Souza Barrozo.
Coorientadora: Taisa Shimosakai de Lira.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Biocombustíveis - Teses. 3.
Pirolise - Teses. 4. Biomassa vegetal - Teses. I. Barrozo, Marcos Antonio
de Souza. II. Lira, Taisa Shimosakai de, 1979- III. Universidade Federal
de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV.
Título.

CDU: 66.0

TESE DE DOUTORADO DE THIAGO PADOVANI XAVIER, SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 24 DE MAIO DE 2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo
Orientador - PPGEQ/UFU

Taisa Shimosakai de Lira

Prof. Dr. Taisa Shimosakai de Lira
Co-orientadora - PPGEN/UFES

Fábio Bentes Freire

Prof. Dr. Fábio Bentes Freire
CCET/UFSCar

Kássia Graciele dos Santos

Profa. Dra. Kássia Graciele dos Santos

ICTE/UFTM

Luiz Gustavo Martins Vieira

Prof. Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira
PPGEQ/UFU

Ricardo Corrêa de Santana

Prof. Dr. Ricardo Corrêa de Santana
FEQUI/UFU

*À minha esposa Taisa,
ao meu filho Pedro
e aos meus pais João Batista Jr. e Darcy.*

*A vida é como andar de bicicleta.
Para se manter em equilíbrio, é preciso se manter em movimento.
(Albert Einstein)*

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcos Antonio S. Barroso pelo incentivo e pelo excelente aprendizado que me proporcionou durante estes últimos anos.

À minha co-orientadora Profa. Dra. Taisa Shimosakai de Lira por contribuir com meu aperfeiçoamento e com o engrandecimento deste trabalho.

Ao amigo Prof. Dr. Miguel A. Schettino Junior (LMC/CCE/UFES) pela disposição e ajudas imprescindíveis.

Ao amigo Gustavo R. Gonçalves (LMC/CCE/UFES) pelos experimentos de ATG.

À Profa. Dra. Carla da Silva Meireles (DCN/CEUNES/UFES) pela imprescindível ajuda com a determinação da composição lignocelulósica.

Aos colegas do DETEC/CEUNES/UFES que me apoiaram com a liberação de 1 ano para a conclusão dos meus estudos.

À Faculdade de Engenharia Química e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

À Maria Cecília e ao Silvino, da secretaria do PPGEQ/UFU, pela costumeira presteza.

À COOPMAC, na figura do Sr. Wesley Martin Bonomo, por ter gentilmente cedido as amostras da casca de macadâmia para a realização deste estudo.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a elaboração desta Tese.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE SÍMBOLOS.....	vii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Casca de Macadâmia	5
2.2 Pirólise de Biomassa	8
2.2.1 Biomassa	8
2.2.2 Processo de Pirólise	10
2.2.3 Produtos Formados na Pirólise	12
2.2.4 Modelos Cinéticos de Pirólise	18
2.3 Leito de Jorro	20
2.3.1 Aspectos Gerais.....	20
2.3.2 Segregação de Mistura de Partículas	25
3 METODOLOGIA.....	28
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE MACADÂMIA	28
3.1.1 Análise Elementar e Imediata.....	28
3.1.2 Massa Específica Real e Poder Calorífico Superior	29
3.1.3 Composição Lignocelulósica	29
3.1.4 Infrevermelho	29
3.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	30
3.2.1 Análise Termogravimétrica	30
3.2.2 Modelos Cinéticos	31
3.2.3 Análise de Sensibilidade Paramétrica	35
3.2.4 Medidas de Não Linearidade	36
3.3 FLUIDODINÂMICA DA MISTURA DE CASCA DE MACADÂMIA E AREIA EM LEITO DE JORRO CÔNICO	37
3.3.1 Caracterização Física das Partículas	37

3.3.2 Ensaios Fluidodinâmicos	38
3.3.3 Correlações Empíricas para u_{mj} e $-\Delta P_{mj}$	41
3.3.4 Segregação das Partículas	42
3.4 MICROPIRÓLISE ANALÍTICA DA CASCA DE MACADÂMIA.....	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE MACADÂMIA	45
4.2 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA CASCA DE MACADÂMIA ..	54
4.2.1 Análise Termogravimétrica	54
4.2.2 Modelos Cinéticos	56
4.2.3 Análise de Sensibilidade Paramétrica do Modelo Cinético RPI.....	59
4.2.4 Medidas de Não Linearidade do Modelo Cinético RPI.....	62
4.3 FLUIDODINÂMICA DA MISTURA DE CASCA DE MACADÂMIA E AREIA EM LEITO DE JORRO CÔNICO	70
4.3.1 Caracterização Física das Partículas	70
4.3.2 Curva Característica e Condição de Jorro Mínimo	71
4.3.3 Correlações Empíricas para u_{mj} e $-\Delta P_{mj}$	77
4.3.4 Segregação das Partículas	78
4.4 MICROPIRÓLISE ANALÍTICA DA CASCA DE MACADÂMIA.....	82
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
5.1 CONCLUSÕES	89
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93
APÊNDICE A	105
A.1 CÓDIGOS EM FORTRAN DA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE.....	105
A.2 CÓDIGOS EM MATLAB DO MODELO RPI	107
A.3 CÓDIGOS EM FORTRAN PARA ANÁLISE DE NÃO LINEARIDADE	114
APÊNDICE B.....	127
APÊNDICE C	128
APÊNDICE D	139
APÊNDICE E.....	141

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Composição fruto de macadâmia.....	7
Figura 2.2 -Estrutura molecular da celulose.	9
Figura 2.3 – Estrutura de alguns componentes da hemicelulose: (a) Glicose; (b) Galactose; (c) Manose; (d) Xilose; (e) Arabinose e (f) Ácido Glucurônico.	9
Figura 2.4 – Unidades estruturais da lignina: 4-propenil fenol, 4-propenil-2-metoxi fenol e 4-propenil-2,5-metoxi fenol.....	10
Figura 2.5 – Processos de conversão, produtos e aplicações.	11
Figura 2.6 - Principais componentes do bio-óleo da pirólise da celulose.....	15
Figura 2.7 - Principais componentes do bio-óleo da pirólise da hemicelulose.....	16
Figura 2.8 - Principais componentes do bio-óleo da pirólise da lignina.	17
Figura 2.9 - Esquema de um leito de jorro.	21
Figura 2.10 - Curva característica do leito de jorro	22
Figura 3.1 - Casca da macadâmia <i>in natura</i>	28
Figura 3.2 - Unidade experimental: (a) Esquema: 1- leito de jorro cônico, 2- termopar, 3- transdutor de pressão, 4- sistema de aquecimento, 5- soprador, 6- condicionador de sinais, 7- placa de aquisição de dados e 8- microcomputador; (b) Geometria do leito.....	39
Figura 3.3 - Base cônica do leito: (a) esquema das guilhotinas; (b) equipamento.....	42
Figura 4.1- Adaptação do diagrama de <i>Van Krevelen</i> para as relações de PCS (●) e H/C (■) com O/C: (a) casca de macadâmia, (b) carvão vegetal, (c) Eucalipto, (d) casca de amêndoas, (e) casca de nozes, (f) bagaço de cana açúcar, (g) Bada <i>et al.</i> 2015 e (h) Turn <i>et al.</i> 2002.	48
Figura 4.2 - Espectro de infravermelho da casca de macadâmia.....	51
Figura 4.3 - Micrografias da casca de macadâmia. Com ampliações de: (a) 100 vezes, (b) 300 vezes, (c) 500 vezes e (d) 1000 vezes.	53
Figura 4.4 - Perda de massa (a) e taxa da perda de massa (b) nos da casca de macadâmia, vazão N ₂ de 50 mL/min a diferentes taxas de aquecimento.	55

Figura 4.5 - Regressões lineares para os métodos isoconversionais: (a) Ozawa (b) K-A-S, (c) Starink e (d) Kissinger.	57
Figura 4.6 - Energia de ativação da pirólise da casca de macadâmia em função da conversão.....	59
Figura 4.7 - Taxa de conversão de biomassa: experimental e calculado empregando o modelo RPI tradicional, para 10 K/ mim.	60
Figura 4.8 - Coeficientes de sensibilidade normalizados dos parâmetros do modelo de RPI tradicional, para a taxa de aquecimento de 10 K/ min: (a) fator pré-exponencial, (b) Energia de ativação, (c) fração mássica e (e) ordem da reação...	61
Figura 4.9 - Comparação dos dados experimentais e simulados utilizando o modelo cinético reparametrizado para a taxa de 5 K/ min: (a) Derivada da perda de massa (DTG) e (b) Perda de massa (TG).	66
Figura 4.10 - Comparação dos dados experimentais e simulados utilizando o modelo cinético reparametrizado para a taxa de 10 K/ min: (a) Derivada da perda de massa (DTG) e (b) Perda de massa (TG).	67
Figura 4.11 - Comparação dos dados experimentais e simulados utilizando o modelo cinético reparametrizado para a taxa de 20 K/ min: (a) Derivada da perda de massa (DTG) e (b) Perda de massa (TG).	68
Figura 4.12 - Comparação dos dados experimentais e simulados utilizando o modelo cinético reparametrizado para a taxa de 30 K/ min: (a) Derivada da perda de massa (DTG) e (b) Perda de massa (TG).	69
Figura 4.13 - Porosidade do leito como uma função da fração mássica de casca de macadâmia.	71
Figura 4.14 - Leito de jorro com mistura composta por 75% em massa da casca de macadâmia e altura de leito estático de 0,08 m: (a) regime de jorro (b) distribuição radial das partículas na superfície do leito após operação.	71
Figura 4.15 - Queda de pressão em função da velocidade decrescente do ar para uma mistura com 50% em massa de biomassa e altura de leito estático de 0,08 m.	72
Figura 4.16- Desvio padrão da queda de pressão em função da velocidade decrescente do ar para uma mistura com 50% em massa de biomassa e altura de leito estático de 0,08 m.....	73

Figura 4.17 - Curvas características obtidas para (a) mistura de diferentes composições e altura de leito estático igual à $H_o=0,08$ m e (b) mistura com fração mássica da casca de macadâmia de $X_b=0,50$ com diferentes alturas.	74
Figura 4.18 - Superfícies de resposta para (a) queda de pressão e (b) velocidade do ar na condição de jorro mínimo em função da fração mássica da casca de e da altura do leito estático.	76
Figura 4.19 – Comparaçao entre os dados experimentais e as previsões das correlações: (a) u_{mj} e (b) $-\Delta P_{mj}$	78
Figura 4.20 - Nível de segregação (I_M) nas regiões do leito de jorro para as alturas de: (a) $H_o=0,06$ m, (b) $H_o=0,08$ m e (c) $H_o=0,10$ m.	80
Figura 4.21 – Superfície de resposta para o índice de mistura no topo do leito em função da fração mássica de casca de macadâmia e da altura de leito estático....	81
Figura 4.22 - Cromatograma do vapor gerado na pirólise analítica da casca de macadâmia a temperatura de 450°C	83
Figura 4.23 - Cromatograma do vapor gerado na pirólise analítica da casca de macadâmia a temperatura de 550°C	83
Figura 4.24 - Cromatograma do vapor gerado na pirólise analítica da casca de macadâmia a temperatura de 650°C	84
Figura C.1 - (a) Curva característica e (b) gráfico do desvio padrão da queda de pressão em função da velocidade do ar para $X=0,25$ e $H=0,06$ m.....	128
Figura C.2 - (a) Curva característica e (b) gráfico do desvio padrão da queda de pressão em função da velocidade do ar para $X=0,25$ e $H=0,08$ m.....	129
Figura C.3 - (a) Curva característica e (b) gráfico do desvio padrão da queda de pressão em função da velocidade do ar para $X=0,25$ e $H=0,10$ m.....	130
Figura C.4 - (a) Curva característica e (b) gráfico do desvio padrão da queda de pressão em função da velocidade do ar para $X=0,50$ e $H=0,06$ m.....	131
Figura C.5 - (a) Curva característica e (b) gráfico do desvio padrão da queda de pressão em função da velocidade do ar para $X=0,50$ e $H=0,10$ m.....	132
Figura C.6 - (a) Curva característica e (b) gráfico do desvio padrão da queda de pressão em função da velocidade do ar para $X=0,75$ e $H=0,06$ m.....	133

Figura C.7 - (a) Curva característica e (b) gráfico do desvio padrão da queda de pressão em função da velocidade do ar para $X=0,75$ e $H=0,08$ m.....	134
Figura C.8 - (a) Curva característica e (b) gráfico do desvio padrão da queda de pressão em função da velocidade do ar para $X=0,75$ e $H=0,10$ m.....	135
Figura C.9 - (a) Curva característica e (b) gráfico do desvio padrão da queda de pressão em função da velocidade do ar para $X=1,0$ e $H=0,06$ m.....	136
Figura C.10 - (a) Curva característica e (b) gráfico do desvio padrão da queda de pressão em função da velocidade do ar para $X=1,0$ e $H=0,08$ m.....	137
Figura C.11 - (a) Curva característica e (b) gráfico do desvio padrão da queda de pressão em função da velocidade do ar para $X=1,0$ e $H=0,10$ m.....	138
Figura E.1 – Cromatograma e relação completa de compostos gerados na pirólise da casca de macadâmia à 450°C	141
Figura E.2 - Cromatograma e relação completa de compostos gerados na pirólise da casca de macadâmia à 550°C	142
Figura E.3 - Cromatograma e relação completa de compostos gerados na pirólise da casca de macadâmia à 650°C	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Rendimentos e condições operacionais de processos de pirólise de biomassa.	12
Tabela 2.2 - Componentes identificados em vários bio-óleos.	14
Tabela 3.1 - Equações correspondentes aos diferentes métodos isoconversionais.	32
Tabela 3.2 - Matriz do planejamento fatorial para os experimentos de fluidodinâmica em leito de jorro.	40
Tabela 4.1- Análise elementar: resultados e valores da literatura.	45
Tabela 4.2 - Massa específica real e poder calorífico superior: resultados e valores da literatura.	47
Tabela 4.3 - Análise imediata: comparação dos resultados da casca da macadâmia e valores da literatura para outros materiais.	49
Tabela 4.4 - Composição lignocelulósica: resultados e valores da literatura.	50
Tabela 4.5 - Energias de ativação da pirolise da casca de macadâmia calculadas pelos métodos Ozawa, Starink e K-A-S.	58
Tabela 4.6 – Valores dos parâmetros usados na análise de sensibilidade.	59
Tabela 4.7 - Resultados estatísticos da estimação de mínimos quadrados para o modelo RPI tradicional.	63
Tabela 4.8 - Resultados estatísticos da estimação de mínimos quadrados para o modelo RPI reparametrizado.	64
Tabela 4.9 - Energia de ativação por subcomponente obtidos a partir do modelo RPI reparametrizado para diferentes taxas de aquecimento.	65
Tabela 4.10 - Propriedades físicas das partículas utilizadas no leito de jorro.	70
Tabela 4.11 - Queda de pressão máxima ($-\Delta P_{\max}$).	74
Tabela 4.12 - Resultados dos experimentos de fluidodinâmica em leito de jorro.	75
Tabela 4.13 - Efeitos das variáveis X_b (x_1) e H_o (x_2) sobre as variáveis respostas: u_{mj} e $-\Delta P_{mj}$	76
Tabela 4.14 - Efeitos das variáveis X_b (x_1) e H_o (x_2) sobre o índice de mistura no topo.	79

Tabela 4.15 – Principais compostos identificados na pirólise analítica da casca de macadâmia à 450, 550, 650°C.	84
Tabela B.1- Dados da composição e porosidade das misturas de casca de macadâmia e areia.	127
Tabela D.1 - Índice de mistura nas regiões do leito de jorro para diferentes condições de fração mássica da casca de macadâmia e altura de leito estático.	139

LISTA DE SÍMBOLOS

$-\Delta P_{mj}$	Queda de pressão na condição de mínimo jorro	[Pa]
d	Diâmetro de partícula	[m]
D_b	Diâmetro superior do leito estático de partículas	[m]
D_i	Diâmetro inferior da base do leito	[m]
D_o	Diâmetro da entrada do fluido	[m]
E_a	Energia de ativação	[kJ mol ⁻¹]
g	Aceleração gravitacional	[m s ⁻²]
H_o	Altura do leito estático de partículas	[m]
I_M	Índice de mistura	[$-$]
k_0	Fator pré-exponencial	[s ⁻¹]
m	Massa	[kg]
n	Ordem da reação	[$-$]
r^2	Coeficiente de correlação	[$-$]
R	Constante universal dos gases	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
T	Temperatura	[K]
t	Tempo	[s]
u_{mj}	Velocidade do ar na condição de mínimo jorro	[m s ⁻¹]
X	Fração mássica	[$-$]
X_v	Fração volumétrica	[$-$]

Símbolos gregos

α	Conversão	[-]
β	Taxa de aquecimento	[K min ⁻¹]
ε	Fração de vazios	[-]
ϕ	Esfericidade	[-]
γ	Ângulo do cone	[deg]
μ	Viscosidade do fluido	[kg m ⁻¹ s ⁻¹]
ρ	Massa específica	[kg m ⁻³]
σ	Desvio padrão da queda de pressão no leito	[Pa]

Subscritos

b	Biomassa
eff	Efetivo
f	Fluido
i	Inerte
j	Região do jorro
0	Inicial
∞	Final

RESUMO

A pirólise é uma tecnologia promissora para geração de energia renovável, uma vez que pode gerar produtos (carvão, bio-óleo e gás) com alto poder calorífico a partir de resíduos da agroindústria, como por exemplo a casca de macadâmia. Apesar de já existirem algumas plantas operando em escala industrial, o processo de pirólise de biomassa é relativamente recente, apresentando diversas deficiências que precisam ser superadas. A compreensão do processo de pirólise envolve o estudo da cinética de degradação da biomassa, bem como do tipo, configuração e condições de operação do reator. Assim, o objetivo principal deste trabalho foi contribuir para alguns aspectos fundamentais da pirólise de casca de macadâmia em leito de jorro cônico que são muito importantes para a otimização do processo. A cinética da pirólise da casca de macadâmia foi investigada a partir de dados experimentais de termogravimetria. Os parâmetros de dois dos principais modelos cinéticos disponíveis na literatura foram estimados. Os resultados simulados mostraram que o modelo de Reações Paralelas Independentes foi o que melhor representou a perda de massa da biomassa durante a pirólise. Os valores de energia de ativação estimados para cada componente foram: extrativos (193-202 kJ/mol), hemicelulose (125-140 kJ/mol), celulose (226-262 kJ/mol) e lignina (62-77 kJ/mol). Com relação ao reator, o leito de jorro cônico, uma análise do comportamento fluidodinâmico da mistura de casca de macadâmia e areia foi realizada, avaliando como a altura de leito estático (0,06; 0,08 e 0,10 m) e fração mássica de biomassa (25; 50 e 75%) influenciam na condição de mínimo jorro e segregação das partículas. Verificou-se que os leitos com maiores alturas são mais pesados, resultando em maiores valores de queda de pressão e velocidade do ar para manter o regime de jorro. Além disso, maiores frações mássicas de biomassa conferiram maior porosidade ao leito na região anular, o que reduziu a resistência ao escoamento do fluido, diminuindo também a velocidade do ar e a queda de pressão na condição de jorro mínimo. A segregação da mistura foi maior na base do leito, com predominância da areia nesta região. Por possuir menor densidade e diâmetro, a casca de macadâmia é arrastada com maior facilidade para o topo do leito. Nas outras regiões, para todas as condições estudadas, foram observados níveis de segregação aceitáveis para um processo de pirólise de biomassa. Por fim, a identificação dos componentes dos vapores gerados durante a pirólise rápida (micropirólise analítica) permitiu caracterizar o bio-óleo gerado nas temperaturas de 450, 550 e 650°C. Identificou-se a presença de moléculas altamente apolares e de polaridade intermediária, como hidrocarbonetos alifáticos de cadeia normal e ramificada (parafinas), hidrocarbonetos alicíclicos (cicloparafinas), olefinas (normais, ramificadas e cíclicas) e aromáticos (simples, policíclicos e substituídos), além de outros compostos químicos de interesse industrial.

Palavras-Chave: Energia renovável; Biomassa; Cinética; Fluidodinâmica; Segregação.

ABSTRACT

Pyrolysis is a promising technology for renewable energy generation since it can generate products (charcoal, bio-oil and gas) with high calorific value from agro-industry wastes, such as macadamia nuts shell. Although there are some plants operating on an industrial scale, the biomass pyrolysis process is relatively recent, with several weaknesses that need to be overcome. The understanding of the pyrolysis process involves the study of biomass degradation kinetics as well as the type, configuration, and operation conditions of reactor. Thus, the main objective of this work was to contribute to some key aspects of pyrolysis of macadamia shell in conical spouted bed, that are very important for the process optimization. The pyrolysis kinetics of macadamia shell was investigated from experimental thermogravimetric data. The parameters of two of the main kinetic models available in the literature were estimated. The simulated results show that the model of Independent Parallel Reactions is what best represents the mass loss of biomass during pyrolysis. The activation energy values estimated for each component were: extractives (193-202 kJ/mol), hemicellulose (125-140 kJ/mol), cellulose (226-262 kJ/mol) and lignin (62-77 kJ/mol). With respect to the reactor, the conical spouted bed, fluid dynamic analysis of the behavior of mixture of macadamia shell and sand was performed, evaluating how static bed height (0.06, 0.08 and 0.10m) and mass fraction of biomass (25, 50 and 75%) influence on minimum spouting condition and particle segregation. It was found that the beds with largest heights are heavier, resulting in higher pressure drop and air velocity to keep the regime spouted. Furthermore, higher biomass mass fractions give higher porosity to the bed in the annular region, which reduces the flow resistance of the fluid, decreasing the air velocity and pressure drop in the minimum spouting condition. The segregation of the mixture was higher in the base of the bed, with predominance of sand in this region. By having smaller density and diameter, macadamia shell is more easily entrained into the top of the bed. In other regions, for all conditions studied, it was found acceptable levels of segregation for a biomass pyrolysis process. Finally, the identification of components of vapors generated during the fast pyrolysis (analytical micro-pyrolysis) allowed characterizing bio-oil generated at temperatures of 450, 550 and 650°C. It identified the presence of highly non-polar and intermediate polarity molecules, such as aliphatic hydrocarbons, normal and branched chain (paraffins), alicyclic hydrocarbons (cycloparaffins), olefins (normal, branched and cyclic) and aromatic (simple, polycyclic and substituted), and other chemical compounds of industrial interest.

Keywords: Renewable energy; Biomass; Kinetics; Fluid dynamics; Segregation.

1 INTRODUÇÃO

Segundo a *International Energy Agency* (2015), a matriz energética mundial em 2013 foi composta por: petróleo - 31,1%, carvão mineral - 28,9%, gás natural - 21,4%, nuclear - 4,8%, biocombustíveis e resíduos - 10,2%, hidráulica - 2,4%, e outras fontes - 1,2%, evidenciando que os combustíveis fósseis ainda são as principais fontes de energia no mundo. Até mesmo o Brasil, que é referência mundial no uso de energias de fontes renováveis, ainda possuía em 2014 cerca de 60% da sua matriz energética dependente de combustíveis fósseis (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2015).

A dependência dessas fontes não renováveis causa diversos problemas, principalmente por serem grandes produtores de gases do efeito estufa e por se tratar de fontes finitas que podem desencadear uma crise energética. Assim, o desenvolvimento de combustíveis limpos e a busca por fontes alternativas de energia são um dos maiores desafios a serem enfrentados pela sociedade moderna para que a meta de desenvolvimento sustentável seja atingida. Nesse contexto, a biomassa surge como uma oportunidade viável ambiental e economicamente.

Abundante, de baixo custo, pois trata-se de materiais residuais, e renovável, a biomassa tem potencial para ocupar lugar de destaque na matriz energética mundial. Já que a partir da biomassa pode-se conseguir bioenergia e biocombustíveis que emitem gases de efeito estufa com tempo de vida menores do que os combustíveis fósseis e com pouca ou nenhuma concorrência com a produção de alimentos (HUANG *et al.*, 2016).

A macadâmia é uma amêndoia de origem australiana com alto valor agregado no mercado mundial, trazida para o Brasil na década de 1930, e em pleno desenvolvimento no Espírito Santo. A cada tonelada de noz produzida, são geradas cerca de 750 kg de resíduos de casca e carpelo (PIMENTEL *et al.*, 2007; PIZA e MORIYA, 2014), que não apresentam grande utilidade no mercado, podendo ser descartados, usados como adubo natural (carpelo) ou utilizados como combustível para provimento direto de energia nas fornalhas de secagem (casca). Por se

enquadrar como biomassa recalcitrante, por ser de difícil degradação natural por microrganismos, esses resíduos não podem simplesmente ser descartados em aterros.

O potencial da casca de macadâmia em gerar energia limpa incentiva sua pesquisa para fins energéticos. A utilização deste insumo para o estudo de geração de energia é justificada pelo seu alto poder calorífico, cerca de 24,8 MJ/kg (PARIKH *et al.*, 2005; CONESA *et al.*, 2000). Um valor alto, comparado a outros valores de biomassa, como o do bagaço da cana-de-açúcar, que é 18,5 MJ/kg (SANTOS *et al.*, 2011).

Muitas são as tecnologias de conversão da biomassa em combustível e energia elétrica (BASU, 2010). Dentre os principais métodos de conversão termoquímica, a pirólise rápida se destaca por ser mais eficiente na obtenção de produtos líquidos, em especial o bio-óleo. Uma ampla revisão sobre a pirólise de biomassa, incluindo tipos de reatores, aplicações, oportunidades de melhoria etc. foi recentemente reportada por Bridgewater (2012).

O conhecimento sobre a cinética da pirólise é essencial para prever o comportamento do processo e na concepção do reator adequado. Entre os modelos mais empregados na cinética de degradação térmica primária da biomassa, destacam-se os isoconversionais e de Reações Paralelas Independentes (RPI) (SANTOS, 2012a; HU *et al.*, 2007). O primeiro fornece uma estimativa da energia de ativação global do processo a partir de um simples procedimento de regressão linear. Já o segundo, necessita de algoritmos mais sofisticados, porém provê uma estimativa de energia de ativação para cada componente da biomassa.

Existem vários tipos de reatores que são capazes de alcançar os requisitos de transferência de calor necessários para o processo de pirólise como o leito de jorro, leito fluidizado, cone rotativo, ciclones etc. (BASU, 2010; BRIDGWATER, 2006). O leito de jorro destaca-se para partículas grandes que não fluidizam adequadamente e por apresentar um padrão cíclico de movimentação de partículas, que promove um alto contato gás-sólido, elevados coeficientes de transferência de calor e massa e baixa segregação de partículas (BACELOS, 2006).

No caso da aplicação de um leito de jorro como reator, devido à baixa densidade da biomassa e a sua fraca fluidez, um material inerte, geralmente areia, é adicionado para melhorar a estabilidade fluidodinâmica do leito de jorro e auxiliar na transferência de calor para a biomassa (SANTOS, 2011). Assim, torna-se necessário aprofundar os conhecimentos sobre a fluidodinâmica da areia e biomassa e o grau de segregação da mistura, de forma a apontar condições operacionais de processo adequadas para o bom funcionamento do reator.

Outra informação importante no estudo da pirólise rápida de biomassa é a identificação dos componentes dos vapores gerados durante a reação. A avaliação do efeito da temperatura na distribuição de produtos permite a identificação de condições adequadas para favorecer a produção de um composto específico ou produzir combustíveis com características determinadas. Assim, a realização da pirólise analítica (Py-GC/MS), consistindo de um sistema acoplado entre micropiroliador, cromatógrafo gasoso e espectrômetro de massas, utilizado para separar e identificar os produtos voláteis da pirólise, tem se mostrado ser um método efetivo para o estudo do comportamento da pirólise (Zhang *et al.*, 2016).

Diante do contexto apresentado, o **objetivo principal** deste trabalho foi contribuir com alguns aspectos fundamentais da pirólise de casca de macadâmia em leito de jorro cônico. Para tanto, teve-se como **objetivos específicos**:

- Fazer caracterização física e química da casca de macadâmia, determinando seu potencial energético;
- Investigar a cinética da pirólise de casca de macadâmia, estimando parâmetros cinéticos de alguns dos principais modelos cinéticos disponíveis na literatura a partir de dados de termogravimetria;
- Analisar o comportamento fluidodinâmico da mistura de casca de macadâmia e areia no leito de jorro cônico, avaliando como a altura de leito estático e a fração mássica de biomassa influenciam na velocidade e queda de pressão de mínimo jorro e a segregação das partículas.

- Estudar a influência da temperatura nos produtos resultantes da micropirólise de casca de macadâmia, empregando cromatografia gasosa e espectrometria de massas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Casca de Macadâmia

A nogueira macadâmia, membro da família botânica Proteaceae, é uma árvore originária das florestas tropicais costeiras do Sul de Queensland e ao norte do distrito de New South Wales, na Austrália (PALIPANE e DRISCOLL, 1992). Sua noz, conhecida como macadâmia, possui um alto valor no mercado internacional, com grande aceitação entre os consumidores (PENONI *et al.*, 2011). Seu nome é uma homenagem ao pesquisador australiano John MacAdam, responsável pela caracterização de diversas espécies de plantas no continente australiano (PIMENTEL, 2007; PENONI *et al.*, 2011).

No Brasil, as primeiras plantas da espécie foram cultivadas na década de 1940 no Instituto Agronômico de Campinas (IAC) (SOBIERAJSKI *et al.*, 2006). O surgimento do interesse comercial no Brasil se deu apenas a partir da década de 1990, o que incentivou os agricultores a investirem mais no cultivo. Além disso, as condições climáticas locais também facilitam o desenvolvimento da cultura (PERDONÁ *et al.*, 2013).

Ainda, gradativamente seu cultivo foi sendo considerado uma forma de diversificação de renda na propriedade rural (devido principalmente ao elevado tempo para retorno do investimento), alavancado pela demanda crescente do produto no mercado externo (PIMENTEL, 2007). Seu cultivo pode ser considerado um investimento de longo prazo, pois a planta produz os primeiros frutos após 4 anos, atinge a maturidade produtiva aos 12 anos e quanto a sua longevidade, existem pomares com plantas de 60 anos em plena produção comercial (PIZA, 2000).

Em 2012 a área plantada com a nogueira macadâmia alcançou 6.500 ha, com uma produção de 4.200 t de noz, representando uma produção 30% maior do que em 2010. No Espírito Santo, o plantio foi iniciado no final da década de 90 e atualmente o

Estado é o segundo maior produtor do Brasil, com cerca de 1.000 ha de área plantada (MAIA *et al.*, 2012; PIZA e MORIYA, 2014).

Em 2008, a maior parte da macadâmia produzida no Brasil era exportada (70%), entretanto percebe-se que nos últimos anos a participação do mercado interno tem aumentado, já que em 2012 cerca de 60% da produção nacional foi exportada. Essa tendência tem acontecido devido principalmente ao aumento da produção brasileira, que teve como consequência a entrada de pequenas indústrias com foco no mercado interno, além do lançamento de produtos alimentícios e cosméticos à base de macadâmia (PIZA e MORIYA, 2014).

Atualmente existem cerca de 10 espécies descritas do gênero, mas somente as espécies *Macadamia integrifolia* e *Macadamia tetraphylla* são exploradas economicamente (SÃO JOSÉ, 1991). A espécie *M. integrifolia* é responsável por cerca de 90% da produção mundial e merece destaque pelo fato da noz ter melhor sabor, enquanto a *M. tetraphylla* é geralmente utilizada como porta-enxerto (OJIMA *et al.*, 2005).

Seu fruto é um folículo, composto por três partes principais (Figura 2.1): carpelo (exocarpo e mesocarpo), casca (endocarpo) e amêndoas (embrião). Seu beneficiamento pode contar com etapas de seleção, secagem, separação noz-casca, extração do óleo e descarte do carpelo e da casca. A amêndoas inteira é o principal produto comercial, a qual apresenta sabor refinado e bastante apreciado no mercado internacional. Já as amêndoas quebradas durante o processo ou de qualidade inferior são utilizadas para extração de óleo, rico em ácido palmitoléico, de qualidade adequada para utilização na indústria de cosméticos e fármacos e na culinária (PIMENTEL *et al.*, 2007; SCHNEIDER *et al.*, 2012).

Além de um evidenciado potencial produtivo, nota-se que o uso industrial da macadâmia gera uma alta quantidade de resíduos, pois a cada 25 g de amêndoas produzida, 75 g de resíduos (casca e carpelo) são gerados, resultando em uma taxa média de recuperação em torno de 25% (PIMENTEL *et al.*, 2007; PIZA e MORIYA, 2014). Aliado a este fato, pode-se destacar que a disposição destes resíduos tem se

tornado problema para as indústrias de processamento da noz macadâmia, devido principalmente ao aumento de sua produção.

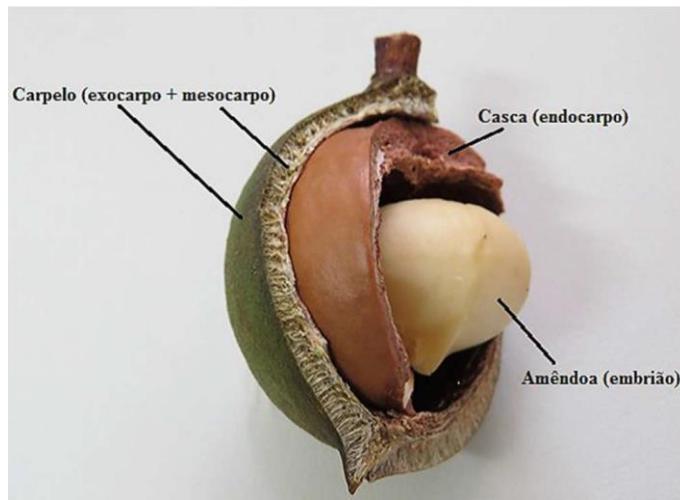


Figura 2.1 – Composição fruto de macadâmia.

Fonte: Perdoná *et al.* (2014).

A área total utilizada para o cultivo é de aproximadamente 100.000 ha no mundo, sendo que a grande maioria dos plantios ainda jovens e não atingiram o nível de produção máximo, o que indica um aumento de produção gradativo e consistente nos próximos anos (PIZA e MORIYA, 2014). Além de precursora, a Austrália é também a maior produtora mundial da noz, com uma área plantada de aproximadamente 17.000 ha (seis milhões de árvores) e produção de 11.500 toneladas de amêndoas por ano, cerca de um terço da produção mundial (HAL, 2012; PIZA e MORIYA, 2014).

O potencial da casca de macadâmia em gerar energia limpa incentiva sua pesquisa para fins energéticos. A utilização deste insumo para o estudo de geração de energia é justificada pelo seu alto poder calorífico, cerca de 24,8 MJ/kg (PARIKH *et al.*, 2005; CONESA *et al.*, 2000). Um valor alto, comparado a outros valores de biomassa, como o do bagaço da cana-de-açúcar, que é 18,5 MJ/kg (SANTOS *et al.*, 2011).

2.2 Pirólise de Biomassa

2.2.1 Biomassa

O termo biomassa é usado para descrever toda matéria orgânica não fossilizada e biodegradável proveniente de plantas, animais e microrganismos. Isto inclui produtos, subprodutos e resíduos da agricultura, silvicultura e indústrias, bem como resíduos urbanos (BASU, 2010).

A composição química da biomassa apresenta um papel importante na distribuição dos produtos da pirólise. Cada material exibe uma característica particular quando é pirolisado, em decorrência da proporção dos componentes que os constituem.

A biomassa lignocelulósica é uma mistura complexa de polímeros naturais de carboidratos conhecidos como celulose e hemicelulose, além de lignina e pequenas quantidades de outras substâncias, como extrativos e cinzas (MCKENDRY, 2002).

Os extrativos são componentes da biomassa que não participam da parte estrutural da parede celular, podendo ser extraídos em água ou solventes orgânicos. Eles incluem uma grande variedade de moléculas, tais como: alguns sais, açúcares e polissacarídeos (solúveis em água); ácidos ou ésteres graxos; álcoois de cadeia longa; ceras; resinas; esteroides; e compostos fenólicos e glicosídeos (solúveis em solventes orgânicos) (SJÖSTRÖM e ALÉN, 1998). Na maioria das espécies de madeira, o teor de extrativos varia entre 2% e 5%, podendo alcançar níveis de 15% em algumas espécies tropicais (ZHANG *et al.*, 2007).

As cinzas são os compostos inorgânicos presentes na biomassa: sílica, alumínio, ferro e cálcio, além de pequenas quantidades de magnésio, titânio, sódio e potássio. Seu conteúdo é menor que um 1% em massa na maioria das biomassas (BASU, 2010).

A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n, principal componente estrutural da parede celular da biomassa, é um polímero linear e cristalino, de elevado peso molecular (~ 500.000) e constituído por uma longa cadeia de moléculas (~ 10.000) de glicose, como mostrado na Figura 2.2 (BASU, 2010).

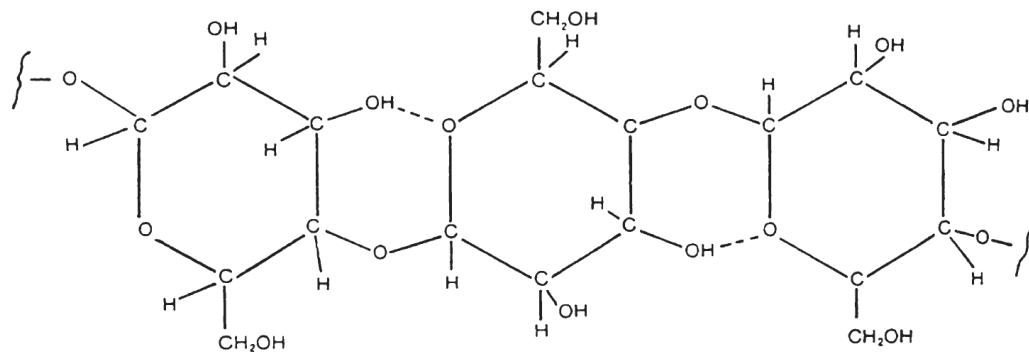


Figura 2.2 -Estrutura molecular da celulose.

Fonte: Basu (2010).

A hemicelulose ($C_5H_8O_4$)_n, outro constituinte da parede celular da biomassa, é formada por um conjunto de polímeros ramificados e amorfos, com baixos graus de polimerização (~100-200). Existe uma variação significativa na estrutura e composição da hemicelulose de diferentes biomassas. Suas cadeias poliméricas incluem como principais componentes: glicose, galactose, manose, xilose (mais comum), arabinose e ácido glucurônico (Figura 2.3) (BASU, 2010).

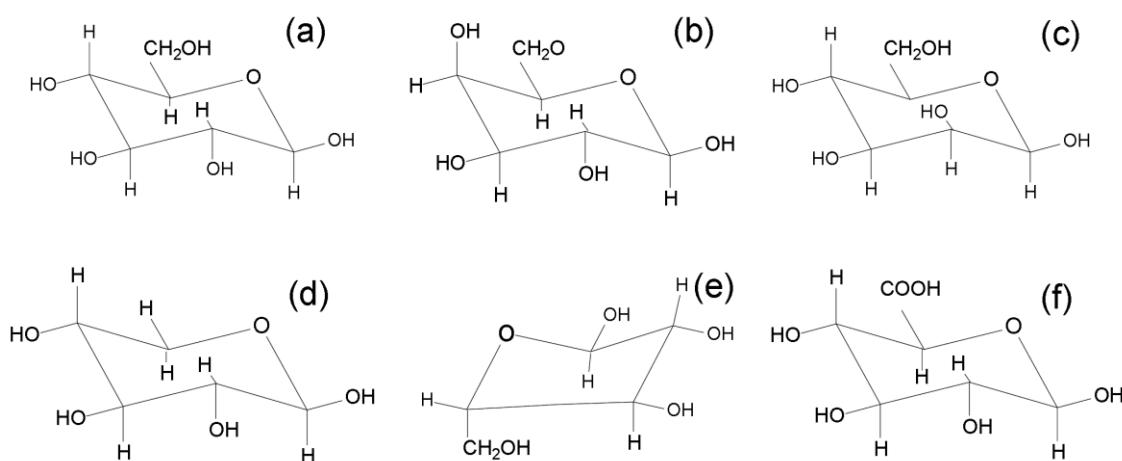


Figura 2.3 – Estrutura de alguns componentes da hemicelulose: (a) Glicose; (b) Galactose; (c) Manose; (d) Xilose; (e) Arabinose e (f) Ácido Glucurônico.
Fonte: Ferreira (2014).

A lignina é um polímero altamente ramificado e amorfo, cuja unidade estrutural repetitiva é o fenilpropano que pode ocupar várias posições em relação ao anel de benzeno: 4-propenil fenol, 4-propenil-2-metoxi fenol e 4-propenil-2,5-metoxi fenol (Figura 2.4) (BASU, 2010).

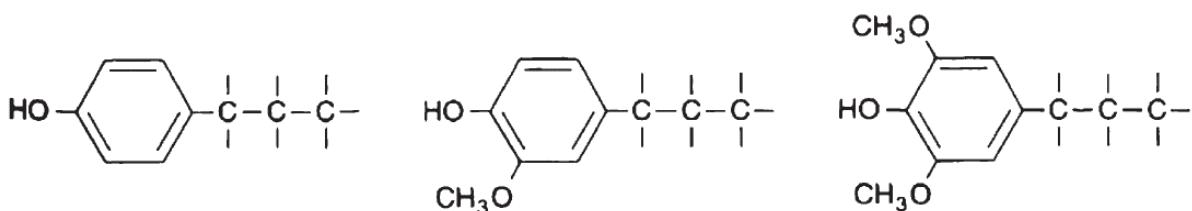


Figura 2.4 – Unidades estruturais da lignina: 4-propenil fenol, 4-propenil-2-metoxi fenol e 4-propenil-2,5-metoxi fenol.

Fonte: Basu (2010).

Fatores como tipo de planta, idade e seus tecidos, interferem na quantidade de celulose, hemicelulose e lignina nos diferentes tipos de materiais lignocelulósicos, deparando-se com valores variáveis na literatura. Segundo Di Blasi (2008), as seguintes proporções podem ser encontradas: 28 a 38% de celulose, 20 a 30% de hemicelulose e 10 a 15% de lignina. Porém, de acordo com Basu (2010), as proporções são as seguintes: 40 a 44% de celulose, 20 a 30% de hemicelulose e 18 a 35% de lignina.

2.2.2 Processo de Pirólise

Muitas são as tecnologias de conversão da biomassa em combustível e energia elétrica. Pode-se destacar os processos térmicos (gaseificação, pirólise, liquefação e combustão), biológicos (digestão e fermentação) e mecânico. Na Figura 2.5 são exibidas as aplicações dos produtos dos principais processos de conversão da biomassa. Dentro os processos bioquímicos, tem-se a fermentação, para converter açúcar em etanol, e a digestão anaeróbica, para produção de biogás. Os processos mecânicos não são exatamente um processo de conversão, uma vez que eles não alteram o estado químico da biomassa. Um exemplo de processo mecânico é a extração mecânica do óleo por prensagem à frio (BRIDGWATER, 2006).

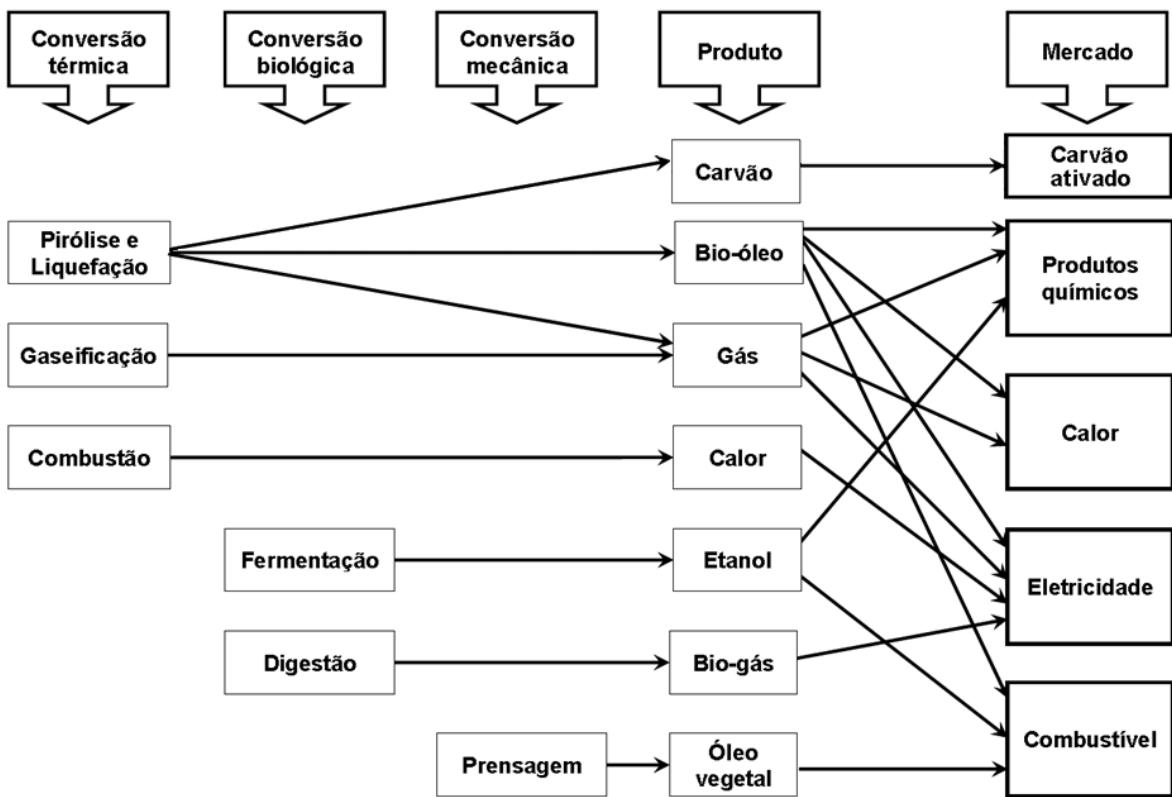


Figura 2.5 – Processos de conversão, produtos e aplicações.

Fonte: Adaptado de Bridgwater (2006).

Entre os métodos de conversão térmica, a pirólise é considerada uma das mais promissoras, visto que o processo pode ser direcionado para a formação de um ou outro produto, dependendo das condições operacionais do reator e da composição da biomassa utilizada.

A pirólise é um processo de decomposição térmica de um sólido orgânico, por meio da quebra de ligações carbono-carbono, que ocorre na ausência de oxigênio, resultando na formação de um grande número de compostos químicos (BRIDGWATER, 2006). Inicialmente, formam-se os gases condensáveis e o carvão. Posteriormente, os gases condensáveis decompõem-se em gases não condensáveis e um fração líquida (DI BLASI, 2008).

Na Tabela 2.1 são apresentados os principais tipos de pirólise, classificados de acordo com alguns parâmetros operacionais, além do rendimento médio dos produtos.

Tabela 2.1- Rendimentos e condições operacionais de processos de pirólise de biomassa.

Tipo de pirólise	Tempo de residência do vapor	Temperatura	Líquido	Carvão	Gás
Rápida	Rápido: segundos	Moderada: ~500°C	75%	12%	13%
Lenta	Muito longo: dias	Baixa: ~400°C	30%	35%	35%
Gaseificação	Longo: horas	Alta: ~800°C	5%	10%	85%

Fonte: Adaptado de Bridgwater (2006).

Observa-se que, na gaseificação, temperaturas altas e longos tempos de residência do vapor favorecem o rendimento de gás. Já na pirólise rápida, temperaturas moderadas e tempos de residência curtos aumentam o rendimento de líquidos. Isto porque, baixos tempos de residência evitam que aconteçam reações secundárias de craqueamento e polimerização dos gases não condensáveis a gases condensáveis e carvão.

A pirólise rápida para a produção de produtos líquidos é atualmente de particular interesse porque estes podem ser armazenados e transportados mais facilmente a um custo mais baixo do que a biomassa sólida (BRIDGWATER, 2006).

Um reator que proporcione contato mais efetivo entre a biomassa e o meio de aquecimento é necessário para pirólise rápida. Entre os reatores que possuem esta característica estão: leito fluidizado, leito de jorro, cone rotativo, ciclones etc. (BASU, 2010; BRIDGWATER, 2006).

2.2.3 Produtos Formados na Pirólise

No processo de pirólise de biomassa, o produto sólido, conhecido como finos de carvão (*char*), consiste principalmente de carbono. É também no produto sólido que permanecem as cinzas (*ash*), material inorgânico inicialmente presente na biomassa.

Uma grande parte dos vapores produzidos pode ser condensada formando uma mistura líquida de duas fases (*tar*): uma aquosa (extrato ácido) e outra orgânica

(bio-óleo ou óleo pirolítico), deixando os gases não condensáveis, geralmente CO₂, H₂O, CO, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₆H₆, como um combustível para uso imediato, para tornar o processo autotérmico.

O bio-óleo pode ser utilizado como um combustível para aplicações térmicas gerais (vapor e produção de eletricidade) e matéria-prima química (tais como benzeno, tolueno, xilenos, limoneno etc.). Já o carvão pode ser útil como um combustível ou carvão ativado.

Normalmente, centenas de compostos podem ser identificados na fase orgânica do bio-óleo. De modo a tornar a comparação dos resultados mais fácil, estes compostos são classificados em grupos: fenóis, furanos, ácidos, ésteres, álcoois, aldeídos, cetonas, alquenos, guaiacols, syringols, açúcares e compostos oxigenados. Na Tabela 2.2 é mostrada uma listagem com várias substâncias identificadas em bio-óleos obtidos de diferentes matérias-primas.

O principal produto da pirólise da celulose é o levoglucosano (1,6-anidro- β -D-glucopiranose) (STEFANIDIS, 2014). Em condições de pirólise rápida, a celulose pura é conhecida por despolimerizar e formar levoglucosano através de um mecanismo de transglicosilação (SHEN e GU, 2009). Outros açúcares, tais como levoglucosenona, 1,4:3,6-di-anidro-D-alfa-glucopiranose e etil-alfa-D-glucopiranósido, também são formados como mostrado na Figura 2.6. Tais açúcares podem ser produzidos tanto pela pirólise primária da celulose, quanto por pirólise secundária do levoglucosano, como mostrado por Kawamoto e Murayama (2003).

Kawamoto e Murayama (2003) também mostraram que o levoglucosano, através da polimerização por abertura de anel, pode formar polissacarídeos, que eventualmente formam produtos carbonizados (resíduos sólidos). Lin *et al.* (2009) propuseram que a maioria do resíduo sólido da celulose é formado através deste mecanismo e não a partir da própria celulose.

Tabela 2.2 - Componentes identificados em vários bio-óleos.

Composto	%	Composto	%
Ácidos		Álcoois	
metanóico	0,3-9,1	metanol	0,4-2,4
entanóico	0,5-12	etanol	0,6-1,4
propanóico	0,1-1,8	etilenoglicol	0,7-2,0
hidroxiacético	0,1-0,9	Aldeídos	
butenóico	0,1-0,5	formaldeído	0,1-3,3
pentanóico	0,1-0,8	acetaldeído	0,1-8,5
4-oxipentanóico	0,1-0,4	2-propenal	0,6-0,9
hexanóico	0,1-0,3	2-butenal	traços
benzóico	0,2-0,3	2-metil-2-butenal	0,1-0,5
heptanóico	0,0-0,3	pentanal	0,0-0,5
Cetonas		etanodial	0,9-4,6
acetona	0,0-2,8	Ésteres	
2-butanona	0,3-0,9	metil formate	0,1-0,9
2,3-pentenodiona	0,2-0,4	butirolactona	0,1-0,9
3-me-2-ciclopenteno-2-ol-1-one	0,1-0,6	valerolactona	0,0-0,2
ciclohexanona	traços	angelicalactona	0,1-0,2
2-et-ciclopentanona	0,2-0,3	Açúcares	
dimetilciclopentanona	0,0-0,3	levoglucosan	0,4-1,4
trimetilciclopentanona	0,1-0,5	glucose	0,4-1,3
trimetilciclopentanona	0,2-0,4	frutose	0,7-2,9
Fenóis		D-xilose	0,1-1,4
fenol	0,1-3,8	D-arabinose	0,0-0,1
2-metil-fenol	0,1-0,6	celobiosan	0,6-3,2
3-metil-fenol	0,1-0,4	1,6 anidroglucofuranose	0,0-3,1
4-metil-fenol	0,1-0,5	Furanos	
2,3-dimetil-fenol	0,1-0,3	furano	0,1-0,3
2,4-dimetil-fenol	0,1-0,3	2-metil-furano	0,1-0,2
2,5-dimetil-fenol	0,2-0,4	2-furanona	0,1-1,1
2,6-dimetil-fenol	0,1-0,4	furfural	0,1-1,1
2-etyl-fenol	0,1-0,3	3-metil-2(3h)-furanona	0,0-0,1
2,4,6-trimetil-fenol	0,0-0,3	álcool furfural	0,1-5,2
1,2-dihidroxi-benzeno	0,1-0,7	ácido furanóico	0,0-0,4
1,3-dihidroxi-benzeno	0,1-0,3	5-metil-furfural	0,1-0,6
1,4-dihidroxi-benzeno	0,1-1,9	5-hidroxi-2-metilfurfural	0,3-2,2
1,2,3-trihidroxi-benzeno	0,0-0,6	Guaiacols	
4-metoxi-catecol	0,0-0,6	2-metoxi fenol	0,1-1,1
Oxigenados		4-metil guaiacol	0,1-1,9
hidroxiacetraldeído	0,9-1,3	etil guaiacol	0,1-0,6
hidroxiacetona	0,7-7,4	eugenol	0,1-2,3
acetal	0,1-0,2	isoeugenol	0,1-7,2
acetiloxi-2-propanona	0,0-0,8	4-propil guaiacol	0,1-0,4
2hidroxi3Me2ciclopenten1ona	0,1-0,5	acetoguaiacone	0,0-0,8
metil-ciclopenten-1-ona	0,1-1,9	propioguaiacone	0,0-0,8
1-acetiloxi-2-propanona	0,0-0,1	Syringols	
2-metil-3-hidroxi-2-pirona	0,2-0,4	2,6-DiOMe fenol	0,7-4,8
2-Metoxi-4-metilanisol	0,1-0,4	metil siringol	0,1-0,3
4-OH-3-Metoxibenzaldeído	0,1-1,1	4-etyl siringol	0,0-0,2
Alquenos		propil siringol	0,1-1,5
dimetil ciclopenteno	0,0-0,7	siringaldeído	0,1-1,5
2-Metil propeno	0,0-0,0	4-propenil siringol	0,1-0,3
Dipenteno	0,0-0,0	4-OH-3,5-diOMe feniletanona	0,1-0,3

Fonte: Mahfud (2007).

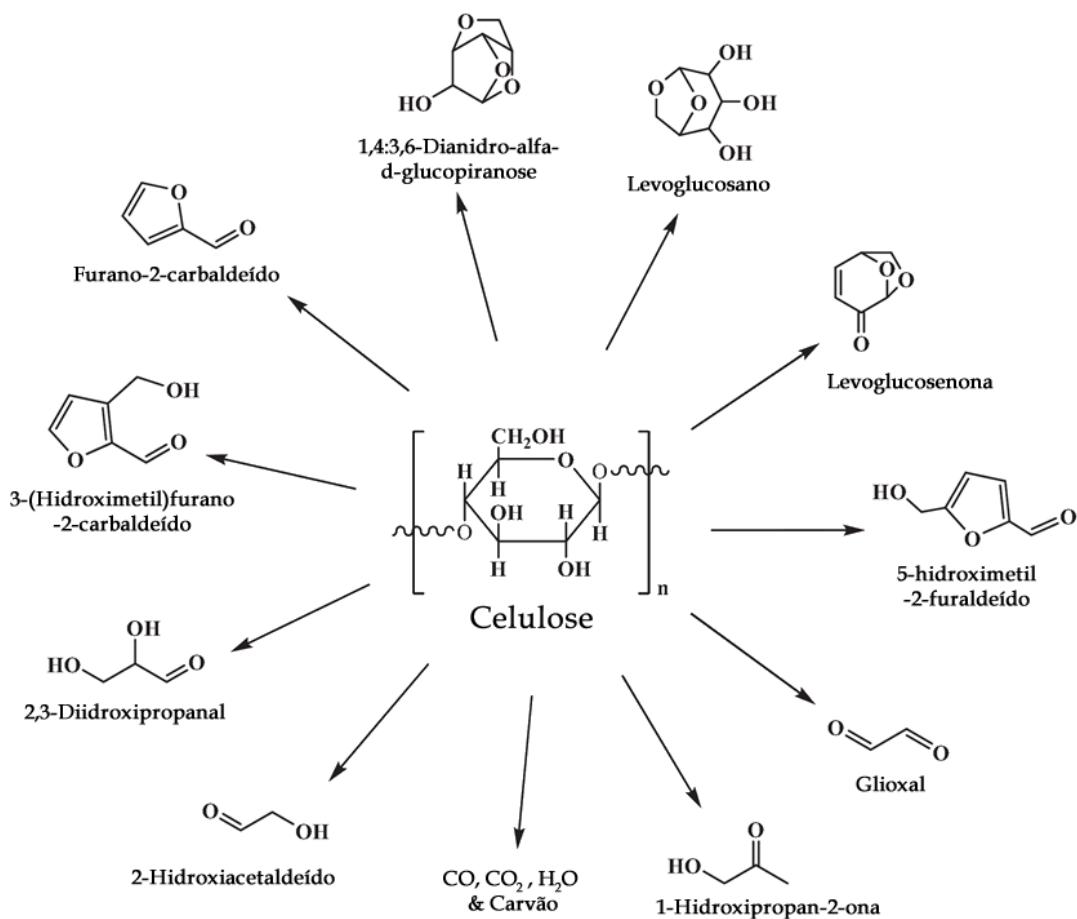


Figura 2.6 - Principais componentes do bio-óleo da pirólise da celulose.

Fonte: Kanaujia *et al.* (2014).

Compostos fenólicos e ácido acético também são formados a partir da pirólise da celulose (STEFANIDIS, 2014). Evans e Milne (1987) mostraram que estes produtos aromáticos não são derivados diretamente da pirólise da celulose, mas são formados a partir de reações secundárias (provavelmente a partir da polimerização em fase gasosa de espécies insaturadas tais como propileno, butadieno e buteno). O ácido acético é derivado do hidroxiacetaldeído por desidratação para formar ceteno e subsequente hidratação a ácido acético (SHEN e GU, 2009). O ácido acético também é formado a partir da decomposição térmica do 5-hidroximetilfurfural. Este é formado tanto por meio de abertura direta do anel e por reações de rearranjo das moléculas da celulose, quanto via reações secundárias de levoglucosano (SHEN e GU, 2009; Kawamoto e Murayama, 2003). Outros compostos, porém, em menor quantidade, também podem ser formados na pirólise da celulose, tais como: cetonas (principalmente cetonas cíclicas), aldeídos e álcoois (STEFANIDIS, 2014).

Os principais produtos da pirólise da hemicelulose são cetonas (principalmente 1-hidroxi-2-propanona e vários ciclopentanona com substitutos de metil- e etil-) e fenóis (principalmente fenóis simples com substitutos metil-) (STEFANIDIS, 2014). Outros componentes originários da pirólise da hemicelulose estão resumidos na Figura 2.7.

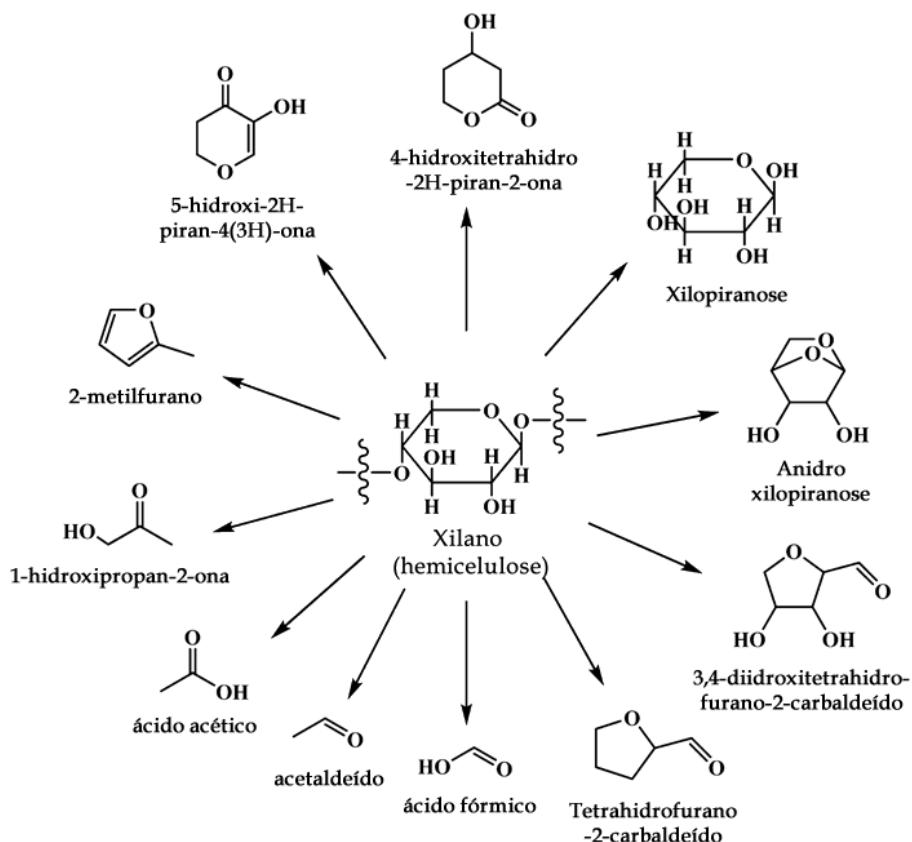


Figura 2.7 - Principais componentes do bio-óleo da pirólise da hemicelulose.
Fonte: Kanaujia *et al.* (2014).

Os compostos fenólicos são provavelmente derivados da clivagem do éster do ácido ferúlico, que pode constituir a hemicelulose, bem como a partir da polimerização em fase gasosa de espécies leves insaturadas (EVANS e MILNE, 1987). As cetonas cíclicas são provavelmente derivadas a partir da cadeia principal do xilano por clivagem das ligações o-glicosídicas e remoção subsequente de grupos hidroxila dos anéis da xilose. Ácido propanoico e acético também são formados. O ácido acético é formado por clivagem do grupo acetila da estrutura da hemicelulose com liberação simultânea do CO₂ (SHEN *et al.*, 2010).

Os produtos da pirólise da lignina são quase que exclusivamente fenóis (Figura 2.8), sendo estes mais complexos do que os fenóis de celulose e hemicelulose. São na maioria fenóis com substitutos metoxi, benzenodiois e fenóis polissubstituídos. As estruturas complexas destes compostos fenólicos indicam que são obtidos diretamente da matriz de lignina (STEFANIDIS, 2014).

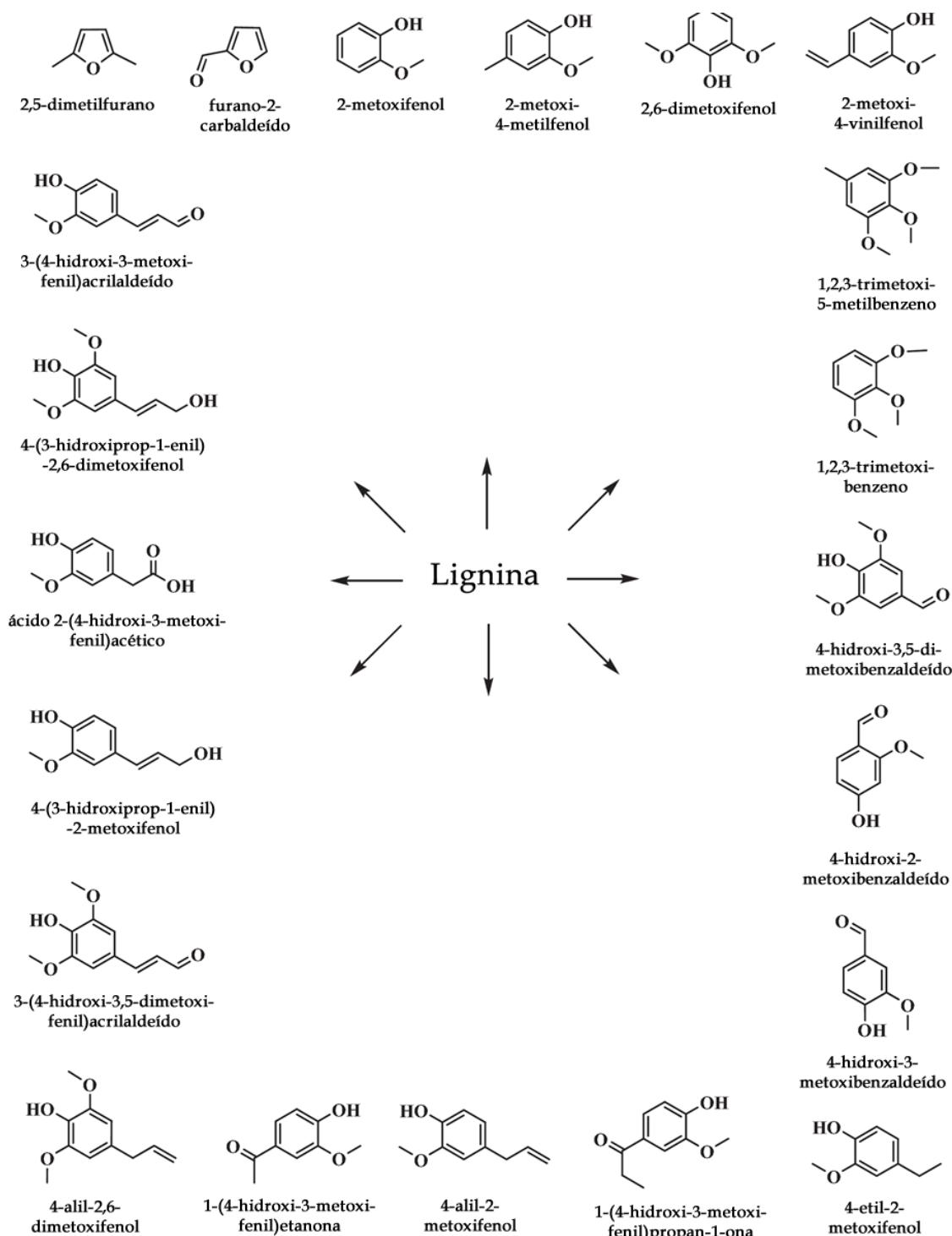


Figura 2.8 - Principais componentes do bio-óleo da pirólise da lignina.

Fonte: Kanaujia *et al.* (2014).

2.2.4 Modelos Cinéticos de Pirólise

O processo de pirólise é complexo, sendo composto de muitas reações paralelas primárias e secundárias, assim como reações competitivas. Segundo Órfão *et al.* (1999), é difícil propor mecanismos para caracterizar com precisão a degradação térmica da biomassa. Entretanto, para aplicações práticas de engenharia, de acordo com Gronli *et al.* (2002), pode ser suficiente considerar apenas mecanismos simplificados, como o de decomposição térmica primária.

Segundo Xiu *et al.* (2008), a maioria das investigações das últimas décadas sobre cinética das reações de pirólise de biomassa tem sido realizadas por meio de termogravimetria. Esta técnica é usada para avaliar a perda de massa da biomassa durante o processo de pirólise lenta, buscando correlacionar a taxa de degradação com o tempo e/ou temperatura. Alguns trabalhos recentes empregando esta metodologia podem ser encontrados na literatura, tais como: Hu *et al.* (2015), Chen *et al.* (2015), Ceylan e Topçu (2014) e El-Sayed e Mustafa (2014).

Os modelos mais empregados na modelagem da cinética de degradação térmica primária são: reação global ou um estágio, isoconversionais, reações consecutivas e reações paralelas independentes (RPI). Santos *et al.* (2012a) e Hu *et al.* (2007) fizeram uma comparação entre estes quatro modelos. Os modelos isoconversionais e o RPI foram usados neste trabalho e são detalhados na metodologia.

No modelo de reação global, a curva DTG (termogravimetria diferencial) é aproximada por apenas um pico, ajustado para a parte central da curva. Por ter apenas um pico, este modelo não é capaz de reproduzir detalhes da curva DTG para pirólise lenta da biomassa, que geralmente apresenta dois ou três picos, um ou dois para hemicelulose e outro para celulose. Além disso, este modelo é limitado pela consideração de razão fixa entre produtos, o que impede a previsão do rendimento dos produtos baseados nas condições do processo (WHITE *et al.*, 2011).

Já no modelo de reações consecutivas, cada pico da curva DTG corresponde à decomposição individual e sequencial dos componentes da biomassa, como se não

houvesse interação entre eles. Entretanto, a hemicelulose decompõe-se no intervalo 498-598 K, a celulose no intervalo 598-648 K e a lignina se decompõe gradualmente em uma faixa de temperatura mais ampla, de 523-773K (DI BLASI, 2008). De acordo com Santos *et al.* (2012a), o pressuposto de que a degradação da lignina ocorre após a degradação de celulose pode levar a imprecisões na estimativa de seus parâmetros cinéticos.

A partir dos métodos isoconversionais, a energia de ativação é obtida com base na premissa de que a mudança de temperatura ocorrida devido à mudança da taxa de aquecimento é uma função da energia de ativação do processo, quando comparadas duas ou mais curvas em um ponto de conversão igual.

No modelo RPI, considera-se que as reações são paralelas e independentes e que os principais componentes da biomassa são degradados individualmente, garantindo uma eventual decomposição simultânea. A taxa total da reação é a combinação linear das taxas das reações parciais, considerando a fração mássica de cada um dos principais componentes.

Segundo Barrozo *et al.* (1996), os modelos cinéticos geralmente têm elevada sensibilidade paramétrica, de modo que as variações em alguns parâmetros podem levar a resultados completamente diferentes. Assim, a análise de sensibilidade pode ser usada para quantificar a magnitude da dependência das previsões de um modelo a determinados parâmetros.

O conhecimento de como esses parâmetros influenciam a resposta do modelo cinético pode auxiliar em uma melhor compreensão do mecanismo da reação, além de indicar quais são os parâmetros que devem ser calculados com maior precisão (ABOUTBOUL *et al.*, 1988). Santos *et al.* (2012b) estudaram a sensibilidade paramétrica do modelo RPI aplicado a pirólise do bagaço de cana. Seus resultados indicaram que a energia de ativação é o parâmetro que mais influencia o modelo cinético RPI.

Uma vez que a maioria das equações cinéticas de pirólise é não-linear (normalmente descrita pela equação de Arrhenius), outra avaliação dos parâmetros deve ser feita. Deve-se avaliar as medidas de não linearidade a fim de garantir que as estimativas sejam adequadas, ou seja, que os estimadores de mínimos quadrados se apresentem da mesma forma que nas estimações lineares: não viciados, normalmente distribuídos e com variância mínima.

De acordo com Guttman e Meeter (1965), medidas de não linearidade quantificam o grau de não linearidade de um modelo e se este é pequeno o suficiente para justificar a utilização dos resultados usuais da teoria de modelos lineares como aproximação para os não lineares. Neste trabalho foram usadas as medidas de não linearidade de Bates e Wattes (1980) e o vício de Box (1971), que estão detalhados na metodologia.

Lira *et al.* (2010) avaliaram a não linearidade do modelo cinético RPI na sua forma tradicional, que usa a equação Arrhenius para descrever a influência da temperatura sobre a conversão. Seus resultados indicaram problemas com a confiabilidade estatística dos parâmetros estimados e sugeriram uma reparametrização do modelo RPI.

2.3 Leito de Jorro

2.3.1 Aspectos Gerais

O leito de jorro foi desenvolvido em 1954 por Gishler e Mathur como uma alternativa ao leito fluidizado para a secagem de grãos de trigo. Desde então, este equipamento tem sido empregado em uma grande variedade de processos, tais como: secagem de pastas e partículas sólida (CIRO-VELASQUEZ, 2010; BORTOLOTTI, 2012), revestimento e granulação de partículas (DUARTE, 2006; BORINI *et al.*, 2009) e extração mecânica de substâncias (CUNHA, 2008; TAHAM, 2016).

O leito de jorro na forma como foi concebido, conhecido como leito de jorro convencional, consiste de um vaso cilíndrico com base côncica, carregado de sólidos particulados. A base côncica tem a função de aumentar o movimento de sólidos e eliminar espaços mortos no fundo do leito (EPSTEIN e GRACE, 2011).

O regime de jorro é estabelecido pela injeção de um fluido na parte inferior do equipamento, e quando atinge uma vazão suficientemente alta, provoca a formação de três regiões distintas: ânulo, jorro e fonte, como pode ser observado na Figura 2.9.

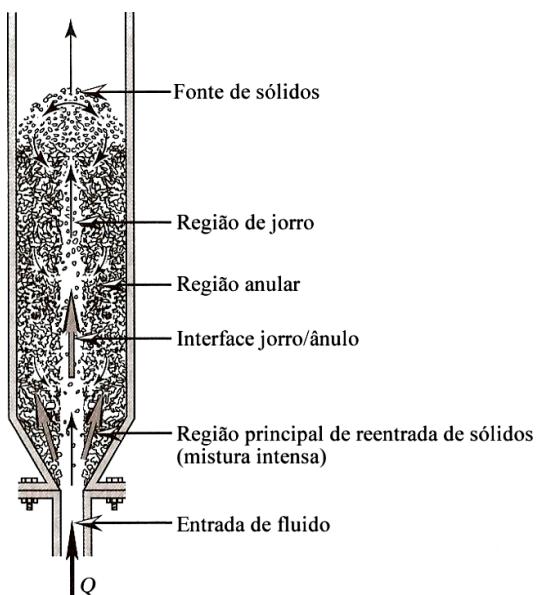


Figura 2.9 - Esquema de um leito de jorro.
Fonte: Epstein; Grace (2011).

A repetição sistemática da trajetória ascendente e descendente percorrida pelas partículas no interior do equipamento dá origem ao movimento cíclico e uniforme dos sólidos (EPSTEIN e GRACE, 2011). Esse movimento característico do leito de jorro produz um efetivo contato entre o fluido e o sólido e proporciona altas taxas de transferência de calor e massa, inclusive quando se trabalha com mistura de partículas (SANTOS, 2013).

Além dessas vantagens, o baixo investimento inicial e custo operacional têm incentivado pesquisas que tratam da aplicação do leito de jorro como reator de pirólise, como as apresentadas a seguir (BACELOS, 2006).

Apesar das vantagens apresentadas, o leito de jorro tem algumas limitações que podem levar a um regime de instabilidade, e consequentemente, diminuição da sua eficiência quando projetado em escala industrial (MUJUMDAR, 2006). Com o intuito de superar tais limitações, o leito de jorro convencional vem sofrendo modificações em sua configuração, dando origem a diferentes configurações não convencionais. O leito de jorro cônico, utilizado nesta pesquisa, pode ser considerado uma destas configurações diferentes da originalmente concebida. Esse equipamento tem como principal característica a ausência de partículas na região cilíndrica.

O comportamento fluidodinâmico do leito de jorro pode ser descrito por meio de um gráfico da queda de pressão em função da vazão/velocidade do fluido, conhecido como curva característica (Figura 2.10). Parâmetros fluidodinâmicos importantes, usados no projeto deste equipamento em escala industrial, são determinados a partir das curvas características. A queda de pressão máxima ($-\Delta P_{max}$) é utilizada para calcular a potência do soprador necessária para se atingir o regime de jorro estabelecido. A queda de pressão de jorro estável ($-\Delta P_{mj}$) e a velocidade de mínimo jorro (u_{mj}) determinam as exigências das condições de operação (EPSTEIN e GRACE, 2011).

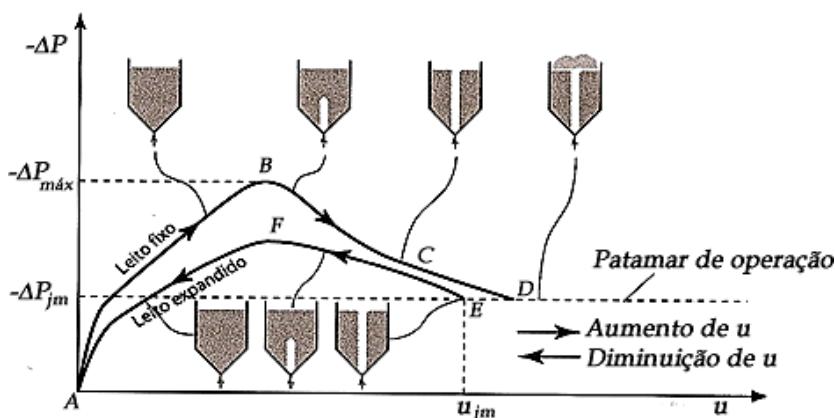


Figura 2.10 - Curva característica do leito de jorro
Fonte: Cremasco, 2012.

O desenvolvimento do jorro com o acréscimo da velocidade superficial de fluido é indicado pela curva de linha continua (ABCD), e o processo inverso com a redução dessa velocidade, apontando na curva (DEFA). A histerese existente entre estas curvas pode ser explicada pelo maior empacotamento inicial do leito ao se

operar com vazões crescentes de ar, provocando dessa forma, maiores quedas de pressão no equipamento. Na volta, o leito se encontra expandido, alcançando, assim, valores menores de queda de pressão.

Com baixas vazões, o fluido apenas percola entre as partículas e o sistema se comporta como leito fixo. Com o incremento da velocidade superficial do fluido surge uma cavidade nas proximidades de entrada do leito em decorrência da ação do jato de fluido, que é o bastante para deslocar as partículas e provocar a mistura entre as fases. Essa cavidade alonga-se à medida que se aumenta a velocidade superficial do fluido, originando o jorro interno, ao tempo em que a queda de pressão aumenta até o ponto B, em que se verifica a situação de queda de pressão máxima do sistema ($-\Delta P_{máx}$). Nesse ponto, a altura do jorro interno é bem maior do que aquela em que as partículas estão compactadas na parte superior do leito, de modo que incrementos no valor da velocidade superficial do fluido acarretam decréscimos na queda de pressão. Continuando com o aumento dessa velocidade, a queda de pressão diminui até o ponto C, o qual corresponde ao jorro incipiente, em que existe a instabilidade no jorro interno em virtude da oscilação na sua altura. O jorro está próximo à superfície, mas é instável em decorrência da formação frequente de bolhas na região adjacente mais densa de partículas (região anular). No ponto C, qualquer incremento na velocidade superficial do fluido faz com que a queda de pressão caia bruscamente até o ponto D, no qual o jorro aflora através da superfície ocasionando a elevação da altura da fonte de partículas e a queda de pressão se mantém praticamente constante (CREMASCO, 2012).

No processo inverso, com a redução da velocidade superficial do fluido o jorro se mantém até o ponto E correspondente à situação de jorro mínimo (u_{jm}) e a queda de pressão correspondente é ($-\Delta P_{jm}$). Na situação de jorro mínimo tem-se o menor valor para a velocidade superficial do fluido com o qual se pode obter o jorro estável. Prosseguindo a redução dessa velocidade, chega-se ao ponto F, máximo de queda de pressão, cujo valor é menor do que o valor de queda de pressão referente ao ponto D, pois, no processo inverso, a queda de pressão é devida à interação fluido-partículas, não havendo a ruptura do jato de fluido através do leito. A partir desse ponto, a

queda de pressão volta a decrescer à medida que se processam as reduções da velocidade superficial do fluido e o leito, assim como na fluidização, passa a comporta-se como leito fixo, em que a sua porosidade é a de um leito expandido (CREMASCO, 2012).

No leito de jorro cônico, o movimento cíclico de fase sólida promove elevado contato ar-partículas, produzindo uma boa mistura entre as fases envolvidas e, consequentemente, as altas taxas de transferência de calor e massa (BACELOS *et al.*, 2011). Devido a esta característica, muitos esforços têm-se concentrado para mostrar a aplicação do leito de jorro cônico na pirólise de materiais, tais como: poliestireno (AGUADO *et al.*, 2003; ARTETXE *et al.*, 2015), pneus (LÓPEZ *et al.*, 2010), serragem (AMUTIO *et al.*, 2012) e biomassa (AMUTIO *et al.*, 2013). Uma vantagem do leito de jorro sobre o leito fluidizado, que é um equipamento muito utilizado como reator de pirólise, é a possibilidade de utilizar partículas maiores que não fluidizam adequadamente.

Aguado *et al.* (2003) compararam os resultados do estudo cinético da pirólise de poliestireno em um reator de leito de jorro cônico com os resultados obtidos por termogravimetria e em um micro-reator. Neste estudo, o reator de leito de jorro cônico apresentou características altamente interessantes para o processo: isotermicidade do leito, versatilidade de operação com diferentes tamanhos de partícula, excelente contato entre as fases, vigoroso movimento do sólido, pequena segregação das partículas e reduzido tempo de residência dos produtos primários de pirólise.

Artetxe *et al.* (2015) investigaram a pirólise de poliestireno em um reator de leito de jorro cônico com o objetivo principal de melhorar a recuperação de monômero de estireno. Os efeitos da temperatura (450-600°C) e velocidade do gás (1,25-3,5 vezes a de jorro mínimo) sobre o rendimento e composição dos produtos foram investigados. O rendimento de estireno foi fortemente influenciado pela temperatura e vazão do gás, com o rendimento máximo de 70,6% a 500°C e velocidade do gás duas vezes a de jorro mínimo.

López *et al.* (2010) realizaram um estudo comparativo sobre a aplicação de um reator de leito de jorro cônico na pirólise de resíduos de pneus operando em regimes contínuo e batelada. Os autores avaliaram que a operação do leito em regime contínuo apresentava vantagens em relação ao modo batelada.

Amutio *et al.* (2012) avaliaram a influência da temperatura na pirólise rápida da serragem da madeira de pinheiro em leito de jorro cônico. Os autores mostraram que a temperatura exercia grande efeito na composição do produto obtido e que o bio-óleo produzido poderia ser utilizado como combustível.

Amutio *et al.* (2013) estudaram a viabilidade do bio-óleo obtido por meio da pirólise rápida em leito de jorro a partir de biomassa composta por resíduos florestais (determinados tipos de arbustos) da região central de Portugal. Os autores observaram que o leito de jorro era capaz de suportar os sistemas compostos pelos resíduos de biomassa com texturas irregulares e que o bio-óleo produzido poderia ser utilizado como matéria-prima em biorefinarias.

2.3.2 Segregação de Mistura de Partículas

Para alcançar um regime de jorro estável durante a pirólise de biomassa e também para potencializar os coeficientes de troca térmica, costuma-se adicionar um material inerte, geralmente areia. A adição de outro componente com propriedades físicas distintas (diferenças de tamanho e massa específica) aumenta a complexidade fluidodinâmica do sistema e pode favorecer o fenômeno indesejável da segregação das partículas. Segundo Ishikura *et al.* (2003), a segregação ocorre principalmente devido à diferença de velocidade terminal das partículas.

Segundo Kutluoglu *et al.* (1983), no leito de jorro cônico, as partículas maiores e mais densas possuíam um tempo de recirculação menor devido a uma trajetória mais curta. Assim, essas partículas quando arrastadas pelo ar na região de jorro, subiram a uma altura menor na fonte e caem numa região mais interna da região

anular, mais distante da parede, o que torna a segregação na região da fonte importante.

Ainda segundo Kutluoglu *et al.* (1983), outro fator que interferiu na trajetória das partículas na região de fonte foi a colisão, que ocorre principalmente com as partículas menores e mais leves, ocasionando um espalhamento dessas partículas na região de fonte.

De acordo com Bacelos (2006), o fenômeno da segregação foi predominantemente governado pela ação da inércia das partículas e da força gravitacional sobre as mesmas. Segundo o autor, o deslocamento de cada partícula na direção radial dependeu de sua inércia, ou seja, quanto menor o diâmetro da partícula, maior era o seu deslocamento.

Além de reconhecer a importância da trajetória da partícula na fonte, Cook; Bridgewater (1978) também mostraram que houve diferença na trajetória das partículas devido à percolação das partículas finas nos espaços vazios entre as partículas maiores.

Santos (2011) estudou os mecanismos de segregação de misturas em leito de jorro. Nos testes com misturas de partículas de mesma densidade e tamanhos diferentes, foi observado comportamento semelhante ao verificado por Kutluoglu *et al.* (1983) e Bacelos (2006), com as partículas maiores concentradas na parte central e superior do leito e as menores próximas à parede. Com relação às misturas de biomassa e areia, constatou-se que a segregação era mais acentuada em misturas ricas em biomassa. Ainda segundo o autor, em misturas de partículas com densidades diferentes, pôde-se verificar que as mais densas, apesar de terem a trajetória mais curta na fonte, e caírem próximas à região de jorro, elas desciam até a base do leito. Por outro lado, os materiais de menor densidade, como as partículas de biomassa, apresentaram dificuldade de escoar e permanecem próximas à parede, na região superior do equipamento.

Almeida (2016) e Barcelos (2016) observaram que a segregação de partículas em um leito de jorro operando com misturas de biomassa e areia ocorreu com maior intensidade na base do equipamento, com predominância de areia que é mais densa. Nas outras regiões do leito, a segregação ocorreu de forma sutil.

3 METODOLOGIA

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE MACADÂMIA

As cascas da macadâmia foram fornecidas pela Cooperativa Agroindustrial dos Produtores de Noz Macadâmia (COOPMAC), situada no município de São Mateus – ES. As amostras da casca recolhidas *in natura* (Figura 3.1) foram submetidas a um processo de secagem em estufa à 378K por 24h; em seguida, tiveram seu tamanho reduzido em um moinho de facas; e por fim, foram classificadas por peneiramento.



Figura 3.1 - Casca da macadâmia *in natura*.

3.1.1 Análise Elementar e Imediata

A composição elementar corresponde ao conteúdo percentual em massa dos elementos carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S), oxigênio (O) e nitrogênio (N). A análise elementar da casca de macadâmia foi determinada utilizando o equipamento CHNS/O 2400 da Perkin Elmer, instalado no laboratório Multiusuário do IQ-UFU. O teor de oxigênio foi determinado por diferença de acordo com a Equação 3.1:

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S + \% \text{ cinzas}) \quad (3.1)$$

A análise imediata da casca de macadâmia foi realizada segundo as normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM). Esta análise consiste em quantificar os teores de água, voláteis, cinzas e carbono fixo, e seguiu-se as normas ASTM E871-82, E872-82, E1534-93 e D3172, respectivamente.

3.1.2 Massa Específica Real e Poder Calorífico Superior

A massa específica real da casca de macadâmia foi determinada por meio de um picnômetro a gás, modelo Accupyc 1331, da Micromeritics, sob atmosfera de Hélio.

O poder calorífico da casca de macadâmia foi determinado em uma bomba calorimétrica IKA C2000 instalado no Laboratório de Caracterização de Catalisadores da FEQUI/UFU, baseado no método NBR 11956 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

3.1.3 Composição Lignocelulósica

As quantificações dos extractivos e lignina foram realizados segundo as normas T204 cm-97 e T222 om-02 da *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* (TAPPI), respectivamente. Já as determinações dos percentuais de celulose e hemicelulose seguiram os procedimentos sugeridos pela Embrapa (MORAES *et al.*, 2010).

3.1.4 Infravermelho

A identificação dos possíveis grupos funcionais presentes na amostra da casca de macadâmia foi realizada por meio de espectroscopia na região do infravermelho. Os espectros foram obtidos usando pastilhas de KBr (previamente seco a 105 °C por 24 h), com transformada de Fourier (FTIR) utilizando um IRPrestige-21 da marca

Shimadzu, instalado no laboratório Multiusuário do IQ-UFU. A fração mais fina de amostra da casca da macadâmia foi macerada e misturada ao KBr em uma proporção mássica de 1:100 para preparar as pastilhas. Os espectros foram obtidos com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

3.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A amostra da casca da macadâmia foi submetida à análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV ou SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*), utilizando-se um aumento de até 1000 vezes e variando a resolução entre $20\text{ }\mu\text{m}$ e $100\mu\text{m}$, com a finalidade de observar a morfologia das amostras. O equipamento empregado foi um Microscópio Carl Zeiss modelo DSM 960A, instalado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica da FEQUI/UFU, operado a (com voltagem de aceleração de elétrons de) 10 kV.

As amostras, por não serem condutoras de corrente elétrica, foram previamente metalizadas para ser analisadas no MEV. Na metalização foi realizada a precipitação, a vácuo, de uma película micrométrica do material condutor (ouro) sobre a superfície da amostra, possibilitando a condução da corrente elétrica. As amostras foram metalizadas com ouro por 15 min, usando argônio como gás de arraste, e depois foram secas a vácuo por 24 h.

3.2 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA CASCA DE MACADÂMIA

3.2.1 Análise Termogravimétrica

Os dados de devolatilização foram obtidos em um analisador termogravimétrico, modelo TGA-50H da Shimadzu instalado no Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC) do DFIS/CCE/UFES, sob fluxo contínuo de nitrogênio gasoso a uma vazão de 50 mL/min . Utilizou-se amostras com diâmetro

de peneira menor que 1 mm. Os ensaios dinâmicos foram executados iniciando com temperatura ambiente até alcançar 1100 K, a diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 20 e 30 K/min.

3.2.2 Modelos Cinéticos

Neste trabalho, a conversão (α) primária da casca de macadâmia, também chamada de devolatilização, foi definida por:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (3.2)$$

na qual, m é a massa a cada tempo monitorado, m_0 e m_∞ são a massa inicial e a massa final, respectivamente.

Métodos Isoconversionais

Nos modelos isoconversionais, a taxa de conversão pode ser escrita em termos do produto de duas funções, uma dependente da temperatura, $k(T)$, e outra dependente da conversão, $f(\alpha)$, como mostrado na Equação 3.3:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (3.3)$$

na qual, $k(T)$ é a constante da taxa de reação e sua dependência em relação à temperatura T é descrita pela Equação de Arrhenius:

$$k(T) = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.4)$$

em que T é a temperatura, R é a constante universal dos gases, k_0 é o fator de frequência e E_a é a energia de ativação da reação.

Em condições não isotérmicas, a degradação térmica da casca de macadâmia ocorre com um aumento linear da temperatura ($T=T_0+\beta t$), com uma taxa de aquecimento dada por:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (3.5)$$

Assim, substituindo as Equações 3.4 e 3.5 na Equação 3.3 e rearranjando a equação, obtém-se:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} e^{\frac{-Ea}{RT}} dT \quad (3.6)$$

Integrando a Equação 3.6, a partir da temperatura inicial (T_0), correspondente à conversão ($\alpha_0=0$), até a temperatura de inflexão T , correspondente à conversão α , temos:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-Ea}{RT}} dT \quad (3.7)$$

Devido à complexidade da reação de devolatização, a forma da função $f(\alpha)$ pode ser simplificada admitindo que a reação segue uma cinética de primeira ordem ($n=1$), assim temos $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, na qual, $(1 - \alpha)$ representa a fração remanescente de material volátil na amostra.

Pela Tabela 3.1 pode-se observar a forma final das equações dos métodos isoconversionais, geradas pela integração da Equação 3.7. Os métodos propostos por Ozawa (OZAWA, 1965), Starink (STARINK, 1996) e Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S) (AKAHIRA e SUNOSE, 1971) seguem as mesmas considerações físico-químicas e matemáticas e diferem quanto ao método de aproximação da integração da Equação 3.7. Já o método proposto por Kissinger (1956) utiliza a técnica de integração por partes e baseia-se no deslocamento do pico de temperatura mais alta à medida que há o aumento na taxa de aquecimento. De modo que, a partir da Equação 3.11, o valor da energia de ativação é obtido por uma única regressão linear simples.

Tabela 3.1 - Equações correspondentes aos diferentes métodos isoconversionais.

Método	Equação	
Ozawa	$\ln(\beta) = -1,0518(E_a/RT) + [\ln(k_0 E_a/R) - \ln g(\alpha) - 5,3305]$	(3.8)
K-A-S	$\ln(\beta/T^2) = \ln[(k_0 R)/(E_a g(\alpha))] - (E_a/RT)$	(3.9)
Starink	$\ln(\beta/T^{1.8}) = -(1,007 - 1,2 \times 10^{-5} E_a)(E_a/RT) + c_2$	(3.10)
Kissinger	$\ln(\beta/T_{máx}^2) = -(E_a/RT_{máx}) + [\ln(k_0 R/T) - \ln g(\alpha)]$	(3.11)

Método De Reações Paralelas Independentes (RPI)

Considerando que a casca de macadâmia é composta de quatro subcomponentes principais (extrativos, hemicelulose, celulose e lignina), pode-se escrever a taxa de conversão de cada subcomponente individualmente da seguinte forma:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = k_i(1 - \alpha_i)^{n_i} \quad (3.12)$$

na qual, k é a constante de velocidade da reação, t é o tempo e n é a ordem da reação. O subscrito i representa cada subcomponente da casca de macadâmia.

Neste trabalho, uma cinética de reação de primeira ordem foi assumida para os extrativos, celulose e hemicelulose (LIRA *et al.*, 2010; HU *et al.*, 2007). Já para a lignina, a pirólise deste subcomponente é melhor descrita por uma reação de terceira ordem (GÓMEZ *et al.*, 2004; MANYÀ e ARAUZO, 2008).

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura que utiliza o modelo RPI faz uso da equação do tipo Arrhenius (Equação 3.13) para descrever a constante de velocidade da reação.

$$k_i = k_{0i} e^{\frac{-E_{ai}}{RT}} \quad (3.13)$$

em que k_{0i} o fator pré-exponencial, E_{ai} , a energia de ativação, R é a constante universal dos gases e T temperatura. Substituindo a Equação (3.13) na Equação (3.12) chega-se ao **modelo cinético RPI tradicional**.

Pode-se encontrar em alguns trabalhos, relacionados à estimativa de parâmetros de modelos não lineares, sugestões de reparametrização da equação tipo Arrhenius devido a confiabilidade estatística da estimativa, principalmente relacionados ao parâmetro k_0 . Estudos de mudança na forma de parametrizar a equação de Arrhenius pode ser encontrado em Mezaki e Kittrell (1967). Draper e Smith (1981) analisando aspectos da reparametrização também fizeram referência a

uma equação desse tipo. A reparametrização efetuada nos trabalhos citados anteriormente foi baseada nas seguintes transformações da Equação (3.13):

$$k_i = k_{0i}^* \exp \left[-\frac{E_{ai}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right] \quad (3.14)$$

$$k_{0i}^* = k_{0i} \exp \left[-\frac{E_{ai}}{R} \frac{1}{T^*} \right] \quad (3.15)$$

na qual:

$$\exp(\beta_i) = k_{0i}^* \quad (3.16)$$

$$\exp(\gamma_i) = \frac{E_{ai}}{R} \quad (3.17)$$

$$T' = \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \quad (3.18)$$

Substituindo as Equações (3.16), (3.17) e (3.18) em (3.14) obtém-se:

$$k_i = \exp(\beta_i) \exp[-T' \exp(\gamma_i)] \quad (3.19)$$

E finalmente, substituindo a Equação (3.19) na Equação (3.12) e fazendo $T^* = 273$ K, chega-se ao **modelo cinético RPI reparametrizado**.

A taxa total da reação no modelo RPI é a combinação linear das taxas das reações parciais, considerando a fração mássica de cada um dos quatro subcomponentes (X_i):

$$\frac{d\alpha}{dt} = - \sum_{i=1}^4 X_i \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (3.20)$$

Assim, a perda de massa com o tempo é calculada pela seguinte relação:

$$\frac{dm^{calc}}{dt} = -(m_0 - m) \sum_{i=1}^4 X_i \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (3.21)$$

A avaliação dos dados pelo método de mínimos quadrados pode ser feita na curva da taxa de perda de massa (dm/dt), gerando a função objetivo descrita pela Equação 3.22, que será minimizada.

$$F.O. = \sum_{j=1}^N \left((dm/dt)_j^{obs} - (dm/dt)_j^{calc} \right)^2 \quad (3.22)$$

Um programa em MATLAB, no qual foi implementado o Método Evolução Diferencial (LOBATO, 2008), foi usado para estimar os parâmetros cinéticos do modelo RPI.

3.2.3 Análise de Sensibilidade Paramétrica

Neste trabalho, a análise de sensibilidade foi realizada através do cálculo do coeficiente de sensibilidade conforme a Equação 3.23.

$$s_i = d\alpha/dp_i \quad (3.23)$$

Na qual, s_i é o coeficiente de sensibilidade absoluta da variável α em relação ao parâmetro p_i . Este método oferece a vantagem de se determinar a sensibilidade ao longo da evolução da temperatura, fornecendo uma avaliação muito mais precisa de cada parâmetro.

Os coeficientes de sensibilidade absolutos foram obtidos a partir do código DASPK 3.1 (obtido no site: <http://www.engineering.ucsbg.edu/~cse/software.html>). Este código, desenvolvido em Fortran, oferece vários métodos para resolver sistemas de Equações Algébrico-Diferenciais e Equações Diferenciais Ordinárias e, simultaneamente, calcular coeficientes de sensibilidade absolutos. Análises e comparações desses métodos são apresentados por Li *et al.* (2000).

A fim de comparar a sensibilidade dos parâmetros em conjunto, os coeficientes de sensibilidade normalizados foram calculados por meio da multiplicação dos coeficientes de sensibilidade absolutos por p_i/α .

3.2.4 Medidas de Não Linearidade

Nos modelos lineares, os estimadores de mínimos quadrados não possuem viés, são normalmente distribuídos e possuem a menor variância em relação a qualquer outra classe de estimadores. Estas são as melhores propriedades que uma classe de estimadores pode apresentar (BARROZO, 1995). No caso não-linear, as propriedades dos estimadores de mínimos quadrados aproximam-se do comportamento linear somente quando a amostra analisada é suficientemente grande. Entretanto, o tamanho da amostra depende do modelo em estudo e desse modo torna-se difícil determinar o número de pontos experimentais que levará a resultados assintóticos válidos (RATKOWSKY, 1983). Portanto, os modelos não lineares são avaliados através das chamadas medidas de não linearidade, que são expressões matemáticas que verificam a adequabilidade da aproximação linear e seus efeitos nas inferências estatísticas.

Bates e Wattes (1980) dividiram a não linearidade de um modelo em duas componentes: intrínseca (IN), que é uma característica do próprio modelo; e a paramétrica (PE), que está associada a não linearidade dos parâmetros presente no modelo. Avalia-se a significância estatística de IN e PE comparando seus valores com $1/\sqrt{F}$ (BATES, 1988). $F = F_{p,n-p}^{\alpha}$ é o valor crítico obtido a partir de uma distribuição de Fisher com p e $(n-p)$ graus de liberdade, em que p é o número de parâmetros estimados e n é o número de dados experimentais. Para valores de IN e PE menores que $1/\sqrt{F}$, as medidas de curvatura IN e PE não são significativas, indicando que a não linearidade é pequena.

No caso em que a curvatura paramétrica (PE) é significativa é importante avaliar os vícios dos estimadores de mínimos quadrados a fim de encontrar os parâmetros do modelo responsáveis pela não linearidade e assim apontar possíveis reparametrizações do modelo, caso a não linearidade IN não seja significativa. Box (1971) apresentou uma fórmula para estimar a porcentagem destes vícios. Os parâmetros que apresentam vícios maiores que 1% são responsáveis pela não linearidade do modelo.

Neste trabalho, para o cálculo das medidas de curvatura de Bates e Watts (1980) e do vício de Box (1971), foi usado o programa em Fortran adaptado de Ratkowsky (1983).

3.3 FLUIDODINÂMICA DA MISTURA DE CASCA DE MACADÂMIA E AREIA EM LEITO DE JORRO CÔNICO

3.3.1 Caracterização Física das Partículas

Massa Específica Aparente

A massa específica aparente (ρ) foi obtida por picnometria utilizando-se querosene como fluido picnométrico para a casca de macadâmia e água destilada para a areia. Entretanto, para a casca de macadâmia, por se tratar de um material poroso, foi adotada a metodologia empregada por Rasul *et al.* (1999) que consiste no preenchimento dos poros da biomassa com água antes da picnometria convencional.

Diâmetro Médio

O diâmetro médio das partículas (d) foi obtido usando peneiras com aberturas distintas. No caso da areia, foram selecionadas as partículas passantes na peneira com abertura de 2,80 mm e retidas na peneira de 2,36 mm (equivalente a 7 e 8 mesh na escala Tyler, respectivamente). Para a casca de macadâmia, foram utilizadas as partículas passantes na peneira de abertura de 1,70 mm e retidas na peneira de 1,40 mm (equivalente a 10 e 12 mesh na escala Tyler, respectivamente). Por fim, o diâmetro médio foi estimado através de média aritmética entre o limite superior e o limite inferior.

As partículas de casca e areia pertencem ao grupo D de acordo com a classificação de Geldart (1978), que relaciona as características físicas da partícula (d_p e ρ_p) e massa específica do fluido (ρ) com os regimes fluidodinâmicos. Para partículas do grupo D, a velocidade do fluido necessária para a fluidização é alta, a mistura do material é pequena e a formação de jorro é favorecida.

Esfericidade

A determinação da esfericidade foi realizada por meio de um *software* de processamento e análise de imagens digitais de domínio público, o *ImageJ* (*Image Processing and Analysis in Java*). Foram utilizadas 100 partículas por amostra na análise, tanto para a casca da macadâmia quanto para a areia. Este tamanho de amostra foi suficiente para obtenção de um desvio padrão constante. A definição de esfericidade utilizada neste trabalho consiste na razão do diâmetro inscrito e circunscrito de uma partícula.

Porosidade do leito

Para se determinar a porosidade (ε) e densidade *bulk* (ρ_{leito}) do leito de partículas, adicionaram-se cuidadosamente pequenas porções da mistura de partículas, previamente pesadas, em uma proveta até que se atingisse a marca de 250 mL ($V_{proveta}$). O volume de partículas foi determinado conforme a Equação 3.24.

$$V_{partículas} = \frac{m_i}{\rho_i} + \frac{m_b}{\rho_b} \quad (3.24)$$

sendo m_i e ρ_i a massa e massa específica aparente da areia, respectivamente; e m_b e ρ_b a massa e massa específica aparente da casca de macadâmia, respectivamente.

A porosidade do leito, então, foi determinada para diferentes composições de mistura, segundo a Equação 3.25.

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_{partículas}}{V_{proveta}} \quad (3.25)$$

3.3.2 Ensaios Fluidodinâmicos

Os ensaios fluidodinâmicos foram realizados em um leito de jorro cônicos em escala piloto. Na Figura 3.2 é apresentado um esquema da unidade de leito de jorro

LabMaq FBD 1.0 instalada no Laboratório Experimental de Eficiência Energética I do PPGEN/UFES.

A unidade experimental era constituída por um leito de jorro cônico-cilíndrico; soprador centrífugo de marca IBRAM com vazão de ar máxima de 4,5 m³/min e potência de 2,0 cv; sistema de aquecimento de ar com controle PID de temperatura; e transdutor de pressão de marca Dwyer que opera em uma faixa de 0 a 20 polegadas de água e está localizado na tubulação de entrada de ar.

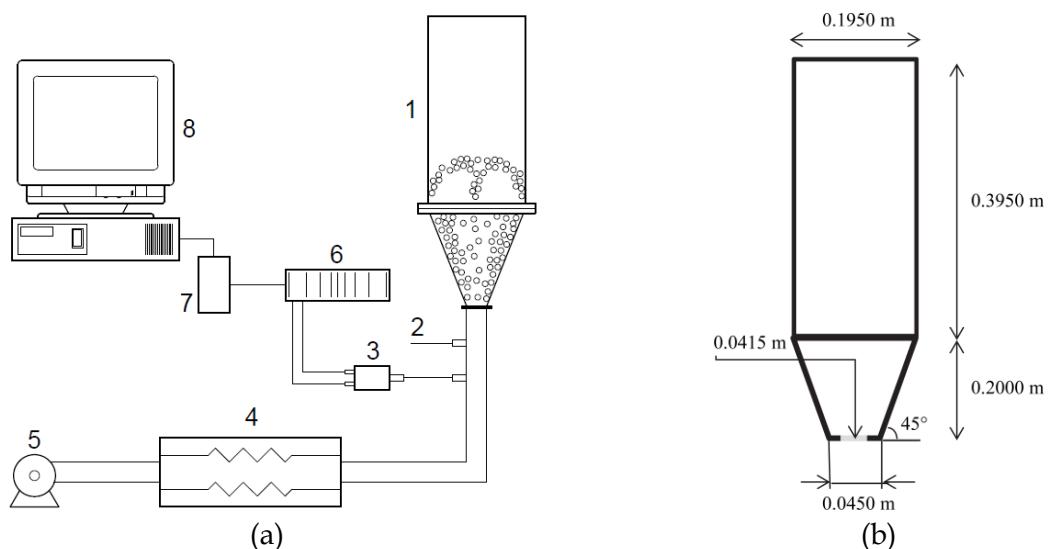


Figura 3.2 - Unidade experimental: (a) Esquema: 1- leito de jorro cônico, 2- termopar, 3- transdutor de pressão, 4- sistema de aquecimento, 5- soprador, 6- condicionador de sinais, 7- placa de aquisição de dados e 8- microcomputador; (b) Geometria do leito.

A velocidade do ar foi aferida por meio de um termoanemômetro da marca Kimo Instruments. Para cada valor de velocidade do ar, 1024 pontos do sinal da queda de pressão a uma frequência de aquisição de 1000 Hz foram endereçados ao conversor analógico digital da National Instruments. A comunicação USB permitiu que os dados de queda de pressão fossem processados em um microcomputador (CORE I3, 3.30GHz, 4GB de memória RAM) pelo programa de aquisição de dados do Labview.

Uma matriz de planejamento de experimentos foi montada para investigar os efeitos da fração mássica das partículas de casca de macadâmia (X_b) e altura de leito estático (H_o) na fluidodinâmica do processo. Como variáveis respostas foram

analisadas: a mínima velocidade de ar em que as partículas (mistura casca/areia) encontram-se jorrando (u_{mj}) e sua respectiva queda de pressão ($-\Delta P_{mj}$). Na Tabela 3.2 é exibida a matriz do planejamento fatorial 3^2 , resultando em 9 experimentos.

Tabela 3.2 - Matriz do planejamento fatorial para os experimentos de fluidodinâmica em leito de jorro.

Teste	X_b		H_o (m)	
	Valores codificados	Valores reais	Valores codificados	Valores reais
1	-1	0,25	-1	0,06
2	-1	0,25	0	0,08
3	-1	0,25	+1	0,10
4	0	0,50	-1	0,06
5	0	0,50	0	0,08
6	0	0,50	+1	0,10
7	+1	0,75	-1	0,06
8	+1	0,75	0	0,08
9	+1	0,75	+1	0,10

As Equações (3.26) e (3.27) apresentam, respectivamente, a codificação da fração mássica das partículas de casca de macadâmia e altura de leito estático.

$$x_1 = \frac{X_b - 0,50}{0,25} \quad (3.26)$$

$$x_2 = \frac{H_o - 0,08}{0,02} \quad (3.27)$$

As massas das partículas foram mensuradas de acordo com a composição de cada mistura, homogeneizadas e acrescentadas ao leito de jorro, até que fosse atingida a altura de leito estático do respectivo teste.

De posse dos pares de velocidade do ar e queda de pressão do leito para cada teste, tanto para a operação com velocidade crescente quanto decrescente do ar, as curvas características foram construídas. A partir da curva obtida pela operação com velocidade decrescente do ar, determinou-se a velocidade de mínimo jorro (u_{mj}) e sua respectiva queda de pressão ($-\Delta P_{mj}$).

3.3.3 Correlações Empíricas para u_{mj} e $-\Delta P_{mj}$

A partir dos valores experimentais de u_{mj} e $-\Delta P_{mj}$, os parâmetros (p_1 , p_2 e p_3) de correlações empíricas propostas Olazar *et al.* (1992) e Olazar *et al.* (1993) foram estimados por regressões não lineares (Equações 3.28 e 3.29, respectivamente). Uma vez que o ângulo de abertura do leito (γ) não foi modificado nos experimentos, os parâmetros do termo $\tan(\gamma/2)$ permaneceram constantes e iguais ao da correlação original, que é válida para ângulos de 28-45°.

$$\frac{\rho_f u_{mj} D_o}{\mu} = p_1 \left[\frac{d_{eff}^3 \rho_f (\rho_{eff} - \rho_f) g}{\mu^2} \right]^{p_2} \left(\frac{D_b}{D_i} \right)^{p_3} \left[\tan \left(\frac{\gamma}{2} \right) \right]^{-0,57} \quad (3.28)$$

$$-\frac{\Delta P_{mj}}{H_o \rho_{eff} g} = p_4 \left[\tan \left(\frac{\gamma}{2} \right) \right]^{-0,11} \left(\frac{\rho_f u_{mj} D_o}{\mu} \right)^{p_5} \left(\frac{H_o}{D_o} \right)^{p_6} \quad (3.29)$$

sendo ρ_f a massa específica do fluido, u_{mj} a velocidade do fluido na condição de mínimo jorro, D_o o diâmetro de entrada do fluido, μ a viscosidade do fluido, d_{eff} o diâmetro efetivo da partícula, ρ_{eff} a massa específica efetiva da partícula, g a aceleração gravitacional, D_b o diâmetro superior do leito estático de partículas, D_i o diâmetro inferior da base do leito, $-\Delta P_{mj}$ a queda de pressão na condição de mínimo jorro e H_o a altura do leito estático de partículas.

Estas correlações são para leito de jorro cônico operando com monopartículas. Para se levar em consideração a mistura de partículas, foram testadas duas definições de massa específica efetiva (ρ_{eff}) e diâmetro efetivo (d_{eff}) encontrados na literatura. A primeira definição é de Asif (2010) (Equações 3.30 e 3.31), que considera a fração volumétrica e a esfericidade das partículas no cálculo das propriedades efetivas. Enquanto que a segunda definição, de Bai *et al.* (1996) (Equações 3.32 e 3.33), considera a fração mássica.

Definição de Asif (2010):

$$\rho_{eff} = \chi_{v,b} \rho_b + \chi_{v,i} \rho_i \quad (3.30)$$

$$\frac{1}{d_{eff}} = \left(\frac{\chi_{v,b}}{\phi_b d_b} + \frac{\chi_{v,i}}{\phi_i d_i} \right) \quad (3.31)$$

Definição de Bai *et al.* (1996):

$$\rho_{eff} = \frac{1}{\frac{\chi_i}{\rho_i} + \frac{\chi_b}{\rho_b}} \quad (3.32)$$

$$d_{eff} = \frac{1}{\frac{\chi_i}{d_i} + \frac{\chi_b}{d_b}} \quad (3.33)$$

Em que $\chi_{v,b}$ é a fração volumétrica da biomassa, $\chi_{v,i}$ é a fração volumétrica do inerte, ρ_b a massa específica da biomassa, ρ_i a massa específica do inerte, ϕ_b é a esfericidade da biomassa, ϕ_i é a esfericidade do inerte, d_b é a diâmetro da biomassa, d_i é o diâmetro do inerte, χ_b é a fração mássica da biomassa e χ_i é a fração mássica do inerte.

3.3.4 Segregação das Partículas

Um leito de jorro com um sistema de guilhotinas na região cônica, construído na Oficina Mecânica da FEQUI/UFU, foi utilizado para avaliar a segregação das partículas. Este sistema de guilhotinas permite realizar amostragens da mistura em diferentes posições axiais no leito (cinco regiões), como mostrado na Figura 3.3.

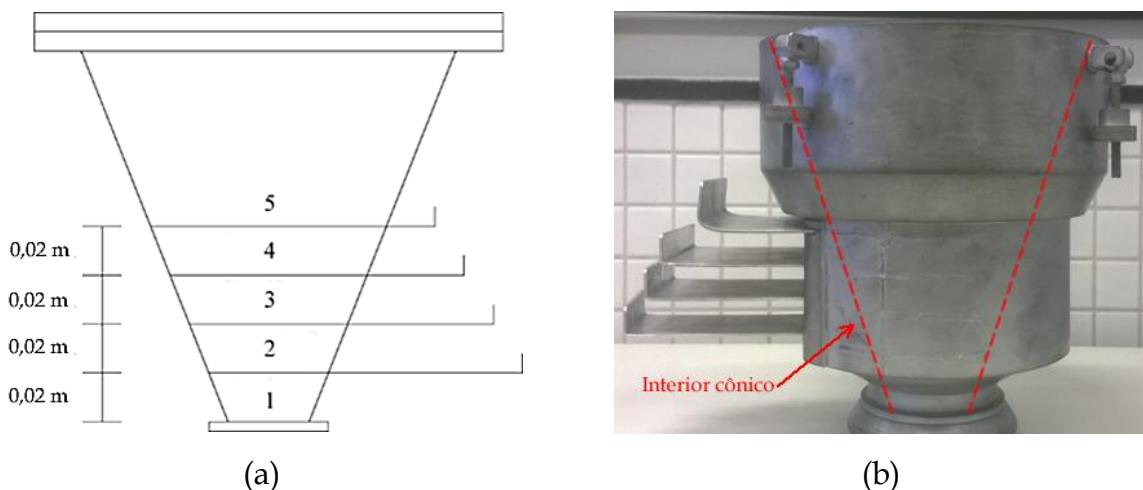


Figura 3.3 - Base cônica do leito: (a) esquema das guilhotinas; (b) equipamento.

Durante os experimentos de segregação, para cada condição experimental da Tabela 3.2, a mistura de partículas (casca/areia) foi submetida à velocidade do ar 20% acima da velocidade de jorro mínimo (u_{mj}), durante 10 min. Os experimentos

foram realizados em triplicata. Em seguida, o soprador foi desligado instantaneamente e as guilhotinas inseridas no leito. As amostras contidas em cada uma das regiões foram coletadas, a começar pela maior posição axial, e as partículas separadas por peneiramento. Por fim, quantificou-se a massa de areia e casca de macadâmia em cada região, e calculou-se a fração mássica de cada partícula nas diferentes posições axiais do leito.

O nível de segregação é expresso pela definição do índice de mistura (SAN JOSÉ *et al.*, 1994) em uma determinada região do leito estático (I_M), como mostra a Equação 3.32.

$$I_M = \frac{X_{bi}}{X_{b0}} \quad (3.32)$$

Na qual, X_{bi} é a fração mássica da casca de macadâmia na região i do leito e X_{b0} é a fração mássica inicial do componente. Valores do índice de mistura próximos a 1 indicam baixo nível de segregação das partículas. Por outro lado, se $I_M > 1$ existe uma concentração de biomassa na região i ; enquanto se $I_M < 1$ existe uma concentração de areia na região i .

3.4 MICROPIRÓLISE ANALÍTICA DA CASCA DE MACADÂMIA

A pirólise analítica (Py-CG/MS) da casca de macadâmia foi realizada em um CDS Pyroprobe® Model 5200 Pyrolyzer conectado diretamente a um GC-MS QP 2010 plus, da marca Shimadzu, equipado com uma coluna capilar Rtx-1ms (30m x 0,25mm; 0,25 μ m), instalados no Laboratório de Separação de Sólido-Fluido da FEQUI/UFU. Foram utilizadas partículas menores que 100 μ m, para minimizar problemas de transferência de calor e massa, reduzindo efeitos de gradiente de temperatura dentro da amostra. As reações foram conduzidas nas temperaturas de 450, 550 e 650°C a uma taxa de aquecimento de 20°C/ms sob fluxo de hélio (99,999%) como gás de arraste a uma vazão de 50 mL/min.

Uma pequena quantidade (na ordem de μ g) da casca de macadâmia foi inserida em um capilar de quartzo, juntamente com lã de quartzo (inerte) para

compor o leito e garantir que a amostra permanecesse no centro do capilar. Em seguida o capilar de quartzo contendo a amostra foi posicionado na espiral da resistência de platina e levado ao micro pirolisador.

Após atingir a temperatura final, a resistência permaneceu aquecida por 10 s. 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 80% foram registrados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE MACADÂMIA

A composição elementar da casca de macadâmia aproximou-se dos resultados encontrados na literatura para mesma biomassa e também para biomassas similares (apresentada na Tabela 4.1), com exceção do enxofre (0,79%). Esta quantidade de enxofre, próximo de valores típicos de resíduos de pimenta (VASSILEV *et al.*, 2010), pode estar associada ao cultivo e ao manuseio dessa biomassa. As amostras de casca de macadâmia utilizadas neste trabalho foram obtidas em áreas próximas a lavouras de pimenta.

Tabela 4.1- Análise elementar: resultados e valores da literatura.

	Referência	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%) [*]	H/C	O/C
Casca de macadâmia	Este Trabalho	47,89	5,82	0,15	0,79	45,13	0,12	0,94
	Strezov <i>et al.</i> (2007)	53,0	6,0	0,32	0,03	40,65	0,11	0,77
	Turn <i>et al.</i> (2002)	54,99	5,98	0,38	0,05	37,83	0,11	0,69
	Bada <i>et al.</i> (2015)	49,70	6,20	0,30	0,30	35,20	0,12	0,71
	Antal <i>et al.</i> (2000)	58,30	8,12	0,36	0,04	32,77	0,14	0,56
Casca de amêndoas	Antal <i>et al.</i> (2000)	49,94	5,79	0,17	0,01	45,01	0,12	0,90
Casca de nozes	Antal <i>et al.</i> (2000)	49,95	5,87	0,62	0,13	42,52	0,12	0,85
Bagaço de cana de açúcar	Carrier <i>et al.</i> (2013)	45,0	6,0	0,5	0,1	38,8	0,13	0,86
Eucalipto	Carrier <i>et al.</i> (2013)	44,4	6,3	0,4	0,1	48,2	0,14	1,09
Carvão vegetal	García <i>et al.</i> (2014)	79,34	2,74	0,65	0,3	16,97	0,03	0,21

*obtido por diferença.

Existe sempre uma grande preocupação no que diz respeito a altos teores de enxofre, pois sua queima produz gases ambientalmente indesejáveis como SO₂ e SO₃. Entretanto, o teor de S presente na casca da macadâmia pode ser considerado baixo,

já que biomassas geralmente possuem teores de S em torno de 0,01 e 2,3% (VARGAS-MORENO *et al.*, 2012).

Todas as biomassas da Tabela 4.1, em seu estado natural, apresentam razão atômica de H/C similares (entre 0,11 e 0,14), porém altas quando comparadas com carvão vegetal (H/C de 0,03). Uma razão atômica H/C de 0,12 para a casca de macadâmia indica um alto grau de carbonização, porém menor do que o carvão vegetal, e uma alta aromaticidade da biomassa (CHEN *et al.*, 2008). A maioria dos resultados da razão atômica O/C, listados na Tabela 4.1, incluindo a casca da macadâmia, estão abaixo de 1,0. Uma razão atômica O/C de 0,94 para a casca de macadâmia, resultado de uma quase paridade entre as quantidades de Carbono e Oxigênio, indica uma maior hidrofobicidade de sua superfície (CHUN *et al.*, 2004). Comparando-a com alguns tipos de madeira, como por exemplo, o eucalipto com razão atômica O/C de 1,09, esta maior hidrofobicidade provavelmente a torna mais estável contra a decomposição (SPOKAR, 2010).

A razão atômica de $(O + N)/C$, que é indicador de polaridade, apresenta valores próximos aos da razão atômica O/C, já que os teores de N são bem menores que os teores de O e C (Tabela 4.1). Assim, pode-se inferir uma razão atômica $(O + N)/C$ de aproximadamente 0,94 para a casca de macadâmia, o que indica um maior número de grupos funcionais polares em sua superfície em comparação com o carvão vegetal ($(O + N)/C \approx 0,21$) (CHEN *et al.*, 2008). Além disso, o teor de oxigênio (45,13%) mais elevado conduz a uma maior reatividade, o que favorece uma rápida volatilização da biomassa durante os processos térmicos (ÇEPELOGULLAR *et al.*, 2016). Porém, resulta numa baixa densidade energética, bem como menor miscibilidade em combustíveis de hidrocarbonetos (YIN *et al.*, 2013). Assim, possivelmente o produto líquido da pirólise da casca de macadâmia não seria adequado para compor uma mistura contendo derivados de petróleo.

Normalmente, teores de nitrogênio em biomassas flutuam entre 0,1 a 12,0% (VARGAS-MORENO *et al.*, 2012). Assim, o teor de nirogênio (0,15%) da casca da macadâmia pode ser considerado baixo. Isso é uma particularidade importante em

termos de proteção ambiental, já que a produção de NO_x durante a queima de materiais apresentam um impacto considerável no equilíbrio ambiental.

Na Tabela 4.2 estão dispostos os resultados de massa específica real e poder calorífico superior da casca de macadâmia, sendo os valores de ambas as propriedades próximas aos encontrados na literatura para a mesma biomassa.

Tabela 4.2 - Massa específica real e poder calorífico superior: resultados e valores da literatura.

	Referência	Massa específica real (kg/m ³)	Poder calorífico superior (MJ/kg)
Casca macadâmia	Este Trabalho	1450	19,10
	Jennings; MacMillan (1986)	1500	-
	Bada <i>et al.</i> (2015)	-	19,64
	Turn <i>et al.</i> (2002)	-	21,10
Casca de amêndoas	García <i>et al.</i> (2014)	-	18,28
Casca de nozes	García <i>et al.</i> (2014)	-	18,38
Bagaço de cana de açúcar	Carrier <i>et al.</i> (2013)	-	17,60
Eucalipto	Carrier <i>et al.</i> (2013)	-	14,30
Carvão vegetal	García <i>et al.</i> (2014)	-	29,71

A relação das razões atômica de H/C e O/C (Tabela 4.1) e do poder calorífico superior (Tabela 4.2) é ilustrado na Figura 4.1 (adaptação do diagrama de *Van Krevelen*). Uma comparação entre as biomassas e o carvão vegetal, mostra claramente que a maior proporção de oxigênio e hidrogênio, em comparação com o carbono, reduz o valor energético (poder calorífico) de um combustível, devido à energia contida em ligações carbono-oxigênio e carbono-hidrogênio que são menores que a energia das ligações carbono-carbono (MCKENDRY, 2002).

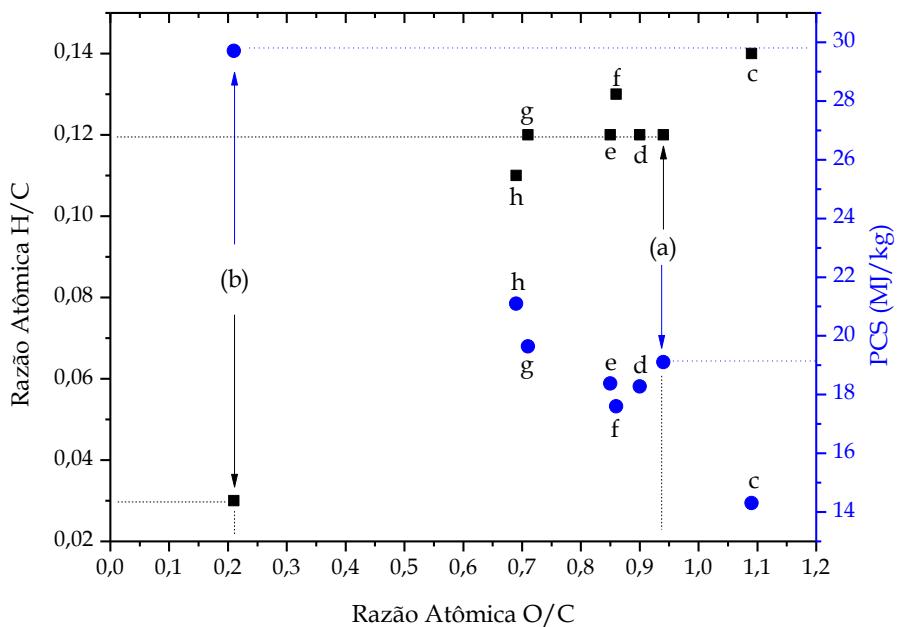


Figura 4.1- Adaptação do diagrama de *Van Krevelen* para as relações de PCS (●) e H/C (■) com O/C: (a) casca de macadâmia, (b) carvão vegetal, (c) Eucalipto, (d) casca de amêndoas, (e) casca de nozes, (f) bagaço de cana açúcar, (g) Bada *et al.* 2015 e (h) Turn *et al.* 2002.

Os resultados da análise imediata da casca de macadâmia, juntamente com os valores de referência encontrados na literatura, estão dispostos na Tabela 4.3. Observa-se que a casca de macadâmia apresenta alto teor de voláteis (80,99%) e baixo teor de cinzas (0,22%), resultando em uma quantidade de Carbono fixo de 18,74%. Essas características podem favorecer a qualidade e quantidade de produtos de sua pirólise. O teor de cinzas é inversamente proporcional à energia disponível do combustível (cinzas é o resíduo que permanece após ignição) e o teor de voláteis representa uma medida da facilidade com que a biomassa pode ser inflamada e subsequentemente gaseificada, ou oxidada, dependendo da forma de utilização como fonte de energia (MCKENDRY, 2002). Além disso, em processos de conversão termoquímica, é exigido um baixo teor de umidade (tipicamente <50%), desta forma a casca de macadâmia, com teor de umidade de 10,47%, pode ser uma fonte de biomassa alternativa para conversões térmicas a combustíveis líquidos, tal como a metanol (MCKENDRY, 2002).

Comparando os resultados da análise imediata da casca da macadâmia (Tabela 4.3), pode-se observar que os valores para os teores de cinzas, voláteis e

carbono fixo estão próximos dos encontrados na literatura para essa mesma biomassa, mostrando que mesmo com cultivo em locais diferentes as cascas de macadâmia analisadas possuem características semelhantes.

Tabela 4.3 - Análise imediata: comparação dos resultados da casca da macadâmia e valores da literatura para outros materiais.

Biomassa	Referência	Cinzas (%)	Umidade (%)	Voláteis* (%)	Carbono fixo* (%)
Casca de macadâmia	Este Trabalho	0,22	10,47	80,99	18,74
	Strezov <i>et al.</i> (2007)	0,40	8,80	72,60	18,20
	Turn <i>et al.</i> (2002)	0,82	0,00	81,73	17,45
	Bada <i>et al.</i> (2015)	0,33	0,00	76,25	23,40
Casca de amêndoas	Vassilev <i>et al.</i> (2010)	3,3	7,2	74,9	21,8
Casca de nozes	Vassilev <i>et al.</i> (2010)	2,8	6,8	59,3	37,9
Bagaço de Cana de Açúcar	Carrier <i>et al.</i> (2013)	9,6	6,7	76,1	6,9
Eucalipto	Carrier <i>et al.</i> (2013)	0,5	6,2	80,9	19,1
Carvão Vegetal	García <i>et al.</i> (2014)	5,9	5,29	26	68,1

*base seca

Entretanto, ao comparar os resultados da análise imediata e poder calorífico da casca de macadâmia com valores para o eucalipto (biomassa tradicionalmente utilizada em processos de conversão termoquímica), observa-se que mesmo possuindo teores de cinzas e voláteis semelhantes, o poder calorífico da casca da macadâmia (19,10 MJ/kg) é maior que do eucalipto (14,50 MJ/kg). Uma possível explicação para este valor superior pode estar no fato de que a casca de macadâmia apresenta um teor de lignina três vezes maior do que o relatado para o eucalipto (Tabela 4.4).

Tabela 4.4 - Composição lignocelulósica: resultados e valores da literatura.

Biomassa	Referência	Extrativos (%)	Hemicelulose (%)	Celulose (%)	Lignina (%)	Razão Celulose/Lignina
Casca de macadâmia	Este Trabalho	14,2	13,2	30,3	42,1	0,72
	Toles <i>et al.</i> (1998)	-	11,7	25,6	47,6	0,54
	Antal <i>et al.</i> (2000)	-	17,8	26,9	40,1	0,67
Casca de amêndoas	Antal <i>et al.</i> (2000)	-	24,7	27,0	27,2	0,99
Casca de nozes	Antal <i>et al.</i> (2000)	-	21,0	18,8	32,7	0,57
Bagaço de Cana de Açúcar	Carrier <i>et al.</i> (2013)	9,7	23,8	44,2	22,4	1,97
Eucalipto	Carrier <i>et al.</i> (2013)	2,6	24,7	57,5	15,2	3,78

Quando se compara os valores da composição lignocelulósica (celulose, hemicelulose e lignina) da casca de macadâmia com valores encontrados na literatura, para mesma biomassa, é possível verificar uma semelhança entre os resultados, dispostos na Tabela 4.4. Alguma variação dos valores pode estar relacionada a diferenças entre espécies e gêneros específicos, entre outros parâmetros genéticos, e também diferenças climáticas e geográficas que influenciam diretamente as condições de cultivo da biomassa (por exemplo, índice de pluviosidade, altitude acima do nível do mar, qualidade do solo e exposição à luz).

O teor de lignina da casca de macadâmia é superior aos teores tipicamente associados à madeira, o que lhe confere uma maior resistência mecânica e rigidez. Testes de compressão realizados apresentaram altos valores de resistência, 2240 ± 430 N, 2500 N e 2400 ± 500 N para cascas de macadâmia originárias da Austrália, Brasil e Havaí, respectivamente (TEH *et al.*, 2015).

O teor de lignina também está diretamente relacionado ao rendimento de produto sólido (bio-carvão). O alto teor de lignina (42,1%) parece ser o responsável pelas baixas razões molares O/C e H/C (0,94 e 0,12, respectivamente), o que resulta em um alto grau de carbonização, conforme discutido anteriormente.

Como a biodegradabilidade da celulose é bem maior que a da lignina (MCKENDRY, 2002), consequentemente a conversão bioquímica de biomassas como o bagaço de cana de açúcar ou o eucalipto, com valores da razão celulose/lignina de 1,97 e 3,78, respectivamente, é maior do que biomassas com altos teores de lignina, tais como a casca da macadâmia com razão celulose/lignina de 0,72. Assim, a casca de macadâmia mostra-se uma biomassa não muito interessante para processos de conversão bioquímica, tal como para a produção de etanol.

Uma análise dos grupos funcionais presentes na superfície da casca de macadâmia foi realizada via espectrometria de infravermelho. O espectro de infravermelho da casca de macadâmia *in natura* é apresentado na Figura 4.2, e foi analisado de acordo com as atribuições propostas por Silverstein *et al.* (2007).

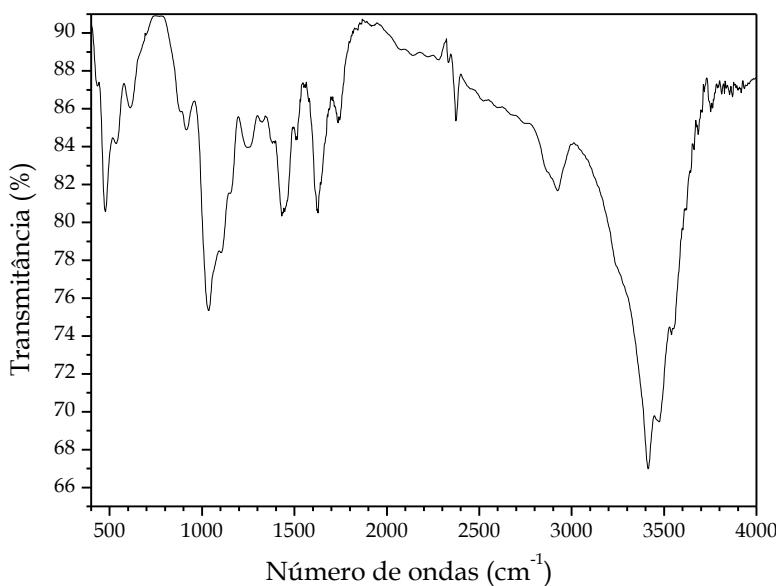


Figura 4.2 - Espectro de infravermelho da casca de macadâmia.

É possível observar uma banda larga e mais intensa entre os números de onda 3500 e 3300 cm⁻¹ associada à deformação de grupos OH. O pico em 3545 cm⁻¹ corresponde a deformação axial O-H de hidroxila livre, que não participa de ligações de hidrogênio, tais como as que ocorrem em álcoois presentes na holocelulose e em fenóis presentes na lignina.

Entre 3482 e 3230 cm⁻¹, os picos estão relacionados com deformações axiais de O-H em ligações de hidrogênio intermolecular e deformações axiais assimétricas e

simétricas de N-H referentes a grupos amínicos e são análogas às vibrações correspondentes de grupo CH₃. Esses estiramentos O-H também podem ser provenientes de umidade (CEPELIOGULLAR *et al.*, 2016).

A banda na região entre 3000 e 2830 cm⁻¹ corresponde a estiramentos simétricos e assimétricos alifático C-H causado por grupos alquila (metila e metileno) na estrutura da celulose e hemicelulose. E também por deformações axiais de C-H de aromáticos na estrutura da lignina, já que a lignina é o único constituinte aromático na biomassa e responsável por 42,1% da constituição lignocelulósica da casca de macadâmia.

Observam-se também bandas múltiplas na região de 2800-2000 cm⁻¹, sendo estas relacionadas a vibrações de deformação axial N-H de sais de aminas primárias. O pico em 1736 cm⁻¹ pode ser atribuído à deformação axial de carbonila (C=O) de cetonas, tais como os presentes na lignina. A banda com picos em 1616 cm⁻¹ e em 1511 cm⁻¹ evidenciam a presença da lignina, sendo atribuída a deformação axial C=C e C-C do anel aromático, respectivamente (CHEN *et al.*, 2008). O pico em 1432 cm⁻¹ pode ser relacionado com deformação angular assimétrica de CH₃ e com deformação angular O-H de grupo carboxílico da lignina, referente ao grupo O-CH₃ da lignina (XU e CHEN, 2013), seguido de deformação angular no plano de O-H com pico em 1375 cm⁻¹.

Ainda é possível verificar picos menos expressivos em 1322 cm⁻¹ devido à deformação axial de grupos C-OH, seguido de deformação axial assimétrica de C-O-C de éter em 1250 cm⁻¹. A banda que compreende os picos 1154 cm⁻¹, 1117 cm⁻¹ e 1029 cm⁻¹ está relacionada, respectivamente, com absorção de: ligações C-C-O característico de ésteres de álcoois primários; deformação de álcool terciário cíclico; e deformação axial simétrica de C-O-C de éteres juntamente com deformação axial C-O de álcoois primários, devido a um acoplamento com outras vibrações da molécula.

As bandas entre 902 e 610 cm⁻¹ podem ser relacionadas a absorções da deformação angular fora do plano de C-H de aromáticos. Além disso, essa faixa de

absorção é característica de grupos aromáticos mono, policíclicos e substituídos (GU *et al.*, 2013).

Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foi utilizada para investigar as características superficiais da casca de macadâmia *in natura* e os resultados podem ser observados por meio da Figura 4.3. Nestas imagens é possível observar a presença de uma morfologia heterogênea, com regiões de textura microporosa, e com outras de textura menos fibrosa, com aspecto típico de estrutura de madeira (*hardwood*) por apresentar grandes vasos/poros abertos (KAUPP e KAUPP, 2007).

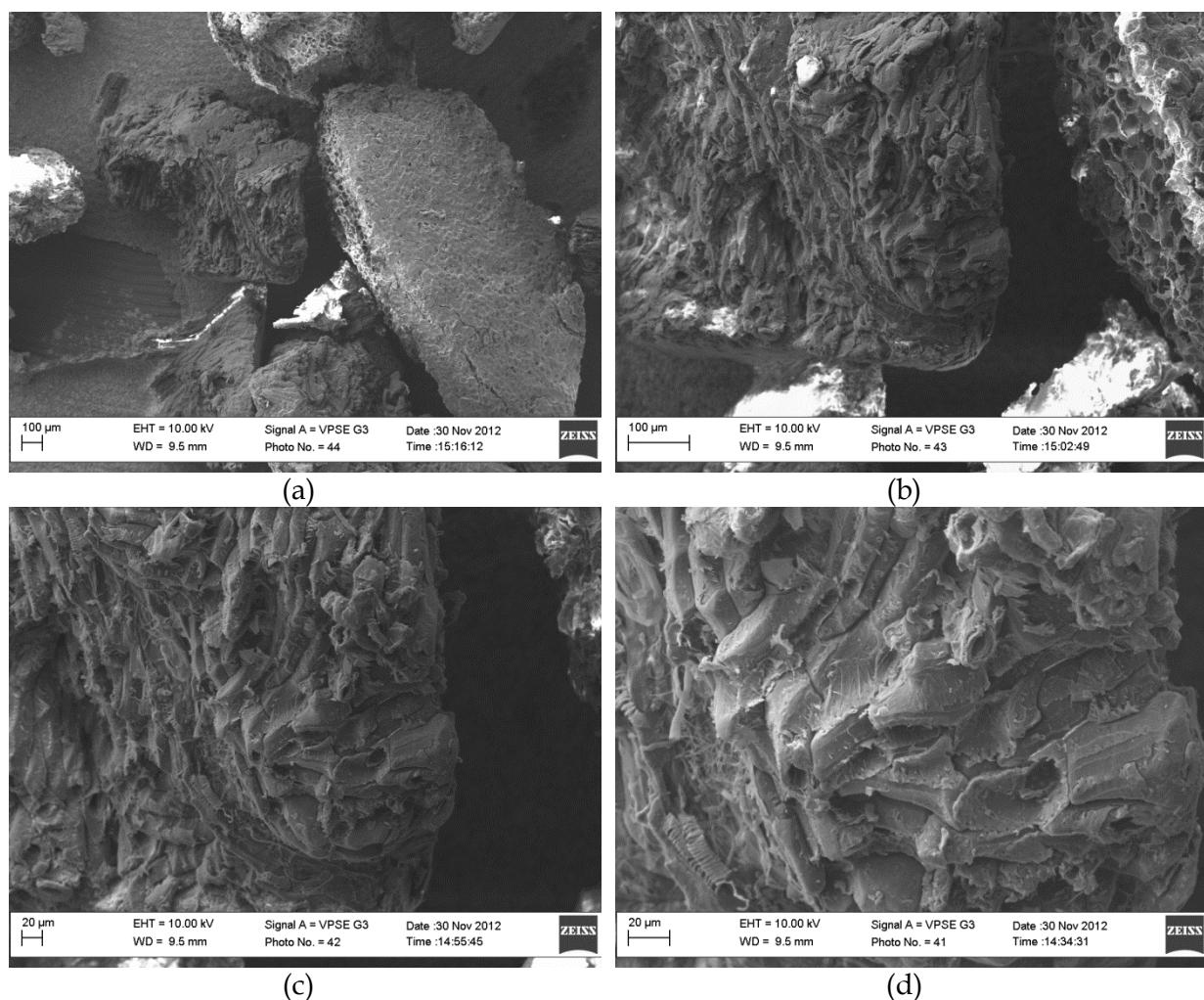


Figura 4.3 - Micrografias da casca de macadâmia. Com ampliações de: (a) 100 vezes, (b) 300 vezes, (c) 500 vezes e (d) 1000 vezes.

Pela ampliação de 1000x (Figura 4.3d) é possível observar mais detalhadamente que as células são agrupadas em "feixes vasculares", aleatoriamente

distribuídos, de células significadas em formato empacotado (WANG e MAI, 1994). Essa organização celular parece ser a responsável pela notável densidade e resistência, anteriormente discutida. Comparado com alumínio recozido e concreto, a casca de macadâmia apresenta o dobro da resistência mecânica do metal e sua força específica excede a do concreto (WANG e MAI, 1994).

Essas características tornam a casca de macadâmia apta a ser usada como matéria-prima para a produção de bio-carvão e carbono ativado durável (POINERN *et al.*, 2011), já que apresentam uma estrutura bem desenvolvida e alta capacidade de adsorção (NGUYEN e DO, 1995).

Assim, os produtos sólidos da pirólise da casca da macadâmia poderiam ser interessantes para utilização em processos de adsorção de contaminantes orgânicos (CHUN *et al.*, 2004; RODRIGUES *et al.*, 2013), remoção de metais (TOLES *et al.*, 1998), no tratamento de água (ALBUQUERQUE JÚNIOR *et al.*, 2008) e ainda como condicionadores de solo (MCCELLAN *et al.*, 2007).

4.2 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA CASCA DE MACADÂMIA

4.2.1 Análise Termogravimétrica

Na Figura 4.4 são mostradas as curvas referentes à perda de massa e à taxa da perda de massa ($-dm/dt$) em função da temperatura para a pirólise da casca de macadâmia a diferentes taxas de aquecimento.

É possível observar quatro etapas distintas de devolatilização das amostras da casca da macadâmia (Figura 4.4-b). A primeira etapa, a temperaturas mais baixas (até 450 K), pode ser indexada à perda de massa devido à perda de água.

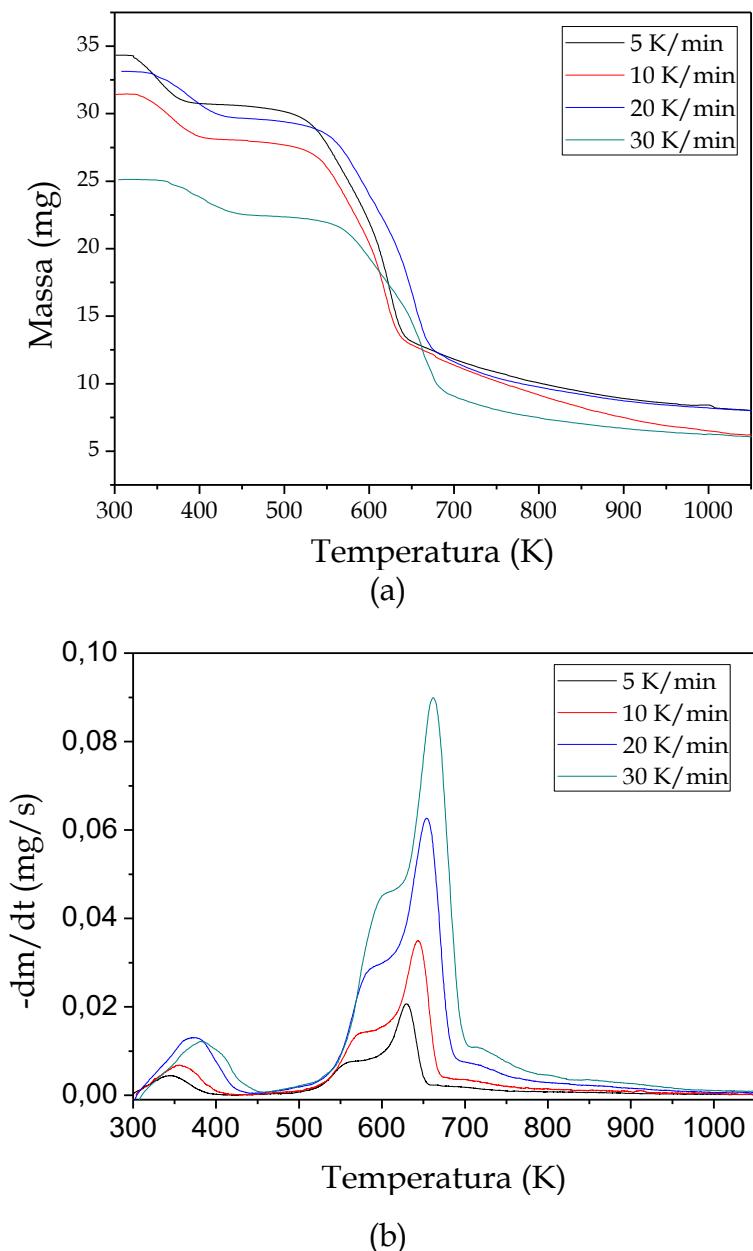


Figura 4.4 - Perda de massa (a) e taxa da perda de massa (b) nos da casca de macadâmia, vazão N₂ de 50 mL/min a diferentes taxas de aquecimento.

A segunda etapa, no intervalo de 500 a 625 K, pode ser relacionada a devolatilização dos extrativos e hemicelulose. Para a maioria das biomassas encontradas na literatura, não é possível visualizar a decomposição dos extrativos. Porém, para a casca de macadâmia, observa-se um ombro um pouco mais largo do que o tradicional para o que seria a devolatilização da hemicelulose. Por ser um resíduo de região tropical e possuir uma quantidade expressiva de extrativos, nesta faixa de temperatura, juntamente com a hemicelulose, ocorre a devolatilização de extrativos. Segundo Raveendran *et al.* (1996), os extrativos começam a devolatilizar

antes mesmo da hemicelulose e sua faixa de degradação térmica é parcialmente sobreposta pela hemicelulose.

A terceira etapa pode ser atribuída à devolatilização da celulose, que ocorre na faixa de 600 a 700K. Como a lignina é conhecida por se decompor de forma lenta e numa faixa mais ampla de temperatura (573 a 823K) (MANYÀ e ARAÙZO, 2008; RIEGEL *et al.*, 2008), sua devolatilização foi sobreposta pelas devolatilizações dos outros subcomponentes. Porém, é possível visualizar o final da devolatilização da lignina, que corresponde a quarta etapa e ocorre a temperaturas maiores que 660 K.

As curvas da taxa de perda de massa (Figuras 4.4-b) possuem perfis semelhantes. Essas curvas apresentaram deslocamento dos picos principais para maiores temperaturas à medida que foi aumentada a taxa de aquecimento: 630K a 5 K/min, 644K a 10 K/min, 654K a 20 K/min, e 661K a 30 K/min. Este comportamento, segundo Vamvuka *et al.* (2003), é atribuído aos efeitos combinados da transferência de calor e cinética da decomposição para as diferentes taxas de aquecimento, resultando em decomposição tardia. Ademais, a velocidade máxima de conversão da casca de macadâmia durante a pirólise aumenta com o aumento da taxa de aquecimento. Isto reforça que a velocidade de reação está diretamente relacionada à quantidade de energia fornecida ao sistema reacional, uma vez que as reações de pirólise são endotérmicas.

4.2.2 Modelos Cinéticos

Para as estimativas de parâmetros cinéticos da degradação térmica da casca de macadâmia foram utilizados dados de termogravimetria na faixa de temperatura de 450K a 850K.

Cálculo da Energia de Ativação - Métodos Isoconversionais

As regressões lineares referentes aos métodos de Ozawa, Starink, Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S) e Kissinger para a reação de pirólise da casca de macadâmia são mostradas na Figura 4.5. Para os três primeiros métodos, as regressões lineares

são para uma faixa de conversão de 10 a 80%. O modelo de Kissinger, por utilizar apenas a temperatura de pico, fornece uma única reta.

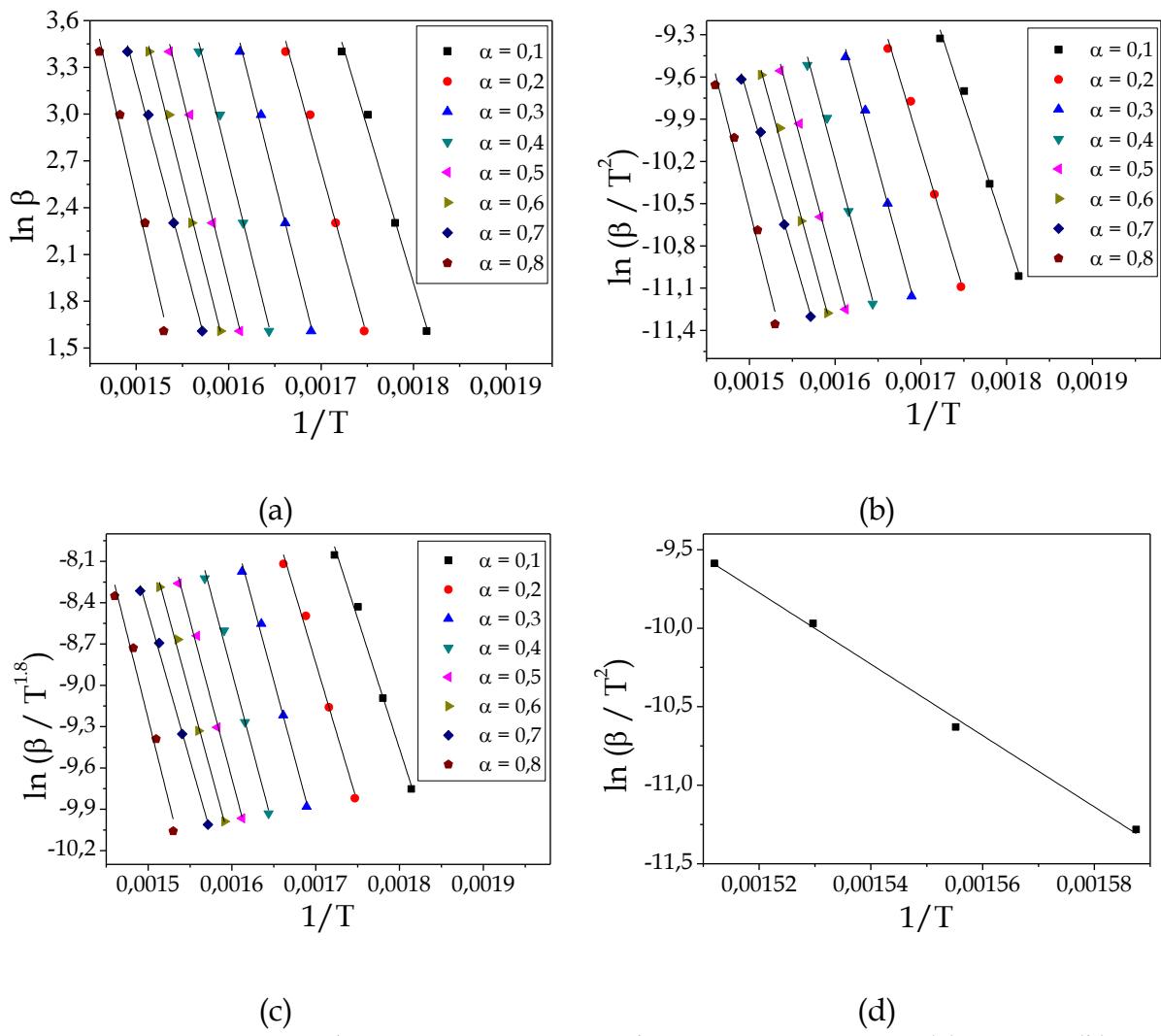


Figura 4.5 - Regressões lineares para os métodos isoconversionais: (a) Ozawa (b) K-A-S, (c) Starink e (d) Kissinger.

Nos métodos apresentados nas Figuras 4.5-a, 4.5-b e 4.5-c as retas obtidas do ajuste linear são aproximadamente paralelas. O paralelismo destas retas denota um comportamento cinético semelhante, indicando que provavelmente o mecanismo de reação para essa faixa de conversão é o mesmo ou há uma unificação dos mecanismos de reações múltiplas.

Utilizando o coeficiente angular das retas obtidas por regressão linear e as equações propostas por Ozawa (OZAWA, 1965), Starink (STARINK, 1996), Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S) (AKAHIRA e SUNOSE, 1971) e Kissinger (1956),

foi possível obter a energia de ativação da pirólise da casca de macadâmia. A energia de ativação global obtida pelo método de Kissinger foi de 188,59 KJ/mol com r^2 de 0,996.

Na Tabela 4.5 são mostradas as energias de ativação calculadas para cada valor de conversão e seus respectivos coeficientes de correlação dos outros três métodos. Através da comparação das energias de ativação estimadas com os diferentes modelos, pode-se afirmar que os modelos Ozawa, K-A-S e Starink apresentam resultados semelhantes, no entanto o método de Kissinger resulta em valor ligeiramente superior. Esta diferença pode ser atribuída a diferenças no método de integração da Equação 3.7 utilizado pelos autores. Apesar disso, todos os resultados se mostraram dentro da faixa de energia de ativação encontrada na literatura para a pirólise de material lignocelulósico: 150-200 kJ/mol (RIEGEL *et al.*, 2008).

Tabela 4.5 - Energias de ativação da pirolise da casca de macadâmia calculadas pelos métodos Ozawa, Starink e K-A-S.

Conversão	Ozawa		Starink		K-A-S	
	E_a (kJ/mol)	r^2	E_a (kJ/mol)	r^2	E_a (kJ/mol)	r^2
$\alpha = 0,1$	157,3	0,99	156,2	0,99	156,0	0,99
$\alpha = 0,2$	169,5	0,99	168,7	0,99	168,6	0,99
$\alpha = 0,3$	186,7	0,99	186,4	0,99	186,3	0,99
$\alpha = 0,4$	189,4	0,99	189,0	1,00	188,9	1,00
$\alpha = 0,5$	190,1	0,99	189,5	0,99	189,4	0,99
$\alpha = 0,6$	186,2	0,99	185,3	0,99	185,2	0,99
$\alpha = 0,7$	177,9	0,99	176,5	0,99	176,3	0,99
$\alpha = 0,8$	202,1	0,98	201,7	0,97	201,5	0,97
Media	182,4		181,7		181,5	
Desvio-padrão	13,9		14,1		14,1	

Um comportamento parabólico da energia de ativação da pirólise da casca de macadâmia para conversões de 10 a 70%, calculadas pelos métodos de Ozawa, Starink e K-A-S, pode ser observado na Figura 4.6. Este comportamento pode ser atribuído à sobreposição dos eventos de devolatilização dos subcomponentes da biomassa (WU *et al.*, 2014). Para a conversão de 80%, houve um rápido aumento da energia de ativação. Segundo Wu *et al.* (2014), são as reações secundárias do carvão que contribuem para este aumento significativo da energia de ativação.

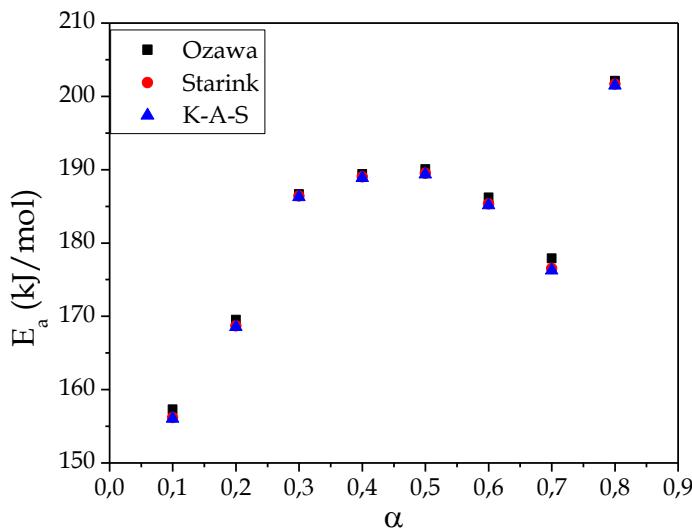


Figura 4.6 - Energia de ativação da pirólise da casca de macadâmia em função da conversão.

4.2.3 Análise de Sensibilidade Paramétrica do Modelo Cinético RPI

Inicialmente, os parâmetros do modelo RPI tradicional foram obtidos utilizando o Método Evolução Diferencial e dados de termogravimetria para taxa de aquecimento de 10 K/min. Os parâmetros estimados foram fator pré-exponencial (k_{0i}), energia de ativação (E_{ai}) e fração mássica do subcomponente (X_i). Os resultados desta estimação estão na Tabela 4.6. Na Figura 4.7 é mostrada a comparação entre o modelo RPI tradicional simulado e os dados experimentais de taxa de perda de massa da casca de macadâmia. Em seguida, os coeficientes de sensibilidade absoluta e as equações diferenciais do modelo RPI tradicional (os códigos em FORTRAN estão no Apêndice A.1) foram resolvidos usando o código DASPK 3.1. Os coeficientes de sensibilidade absoluta foram obtidos usando perturbações de 1% em cada um dos parâmetros do modelo RPI tradicional.

Tabela 4.6 – Valores dos parâmetros usados na análise de sensibilidade.

Subcomponente	$k_{0i} (s^{-1})$	$E_{ai} (kJ.mol^{-1})$	X_i
Extrativos	2,78E+16	199,5	0,06
Hemicelulose	2,95E+09	132,2	0,17
Celulose	1,14E+19	258,3	0,37
Lignina	8,70E+02	65,8	0,40

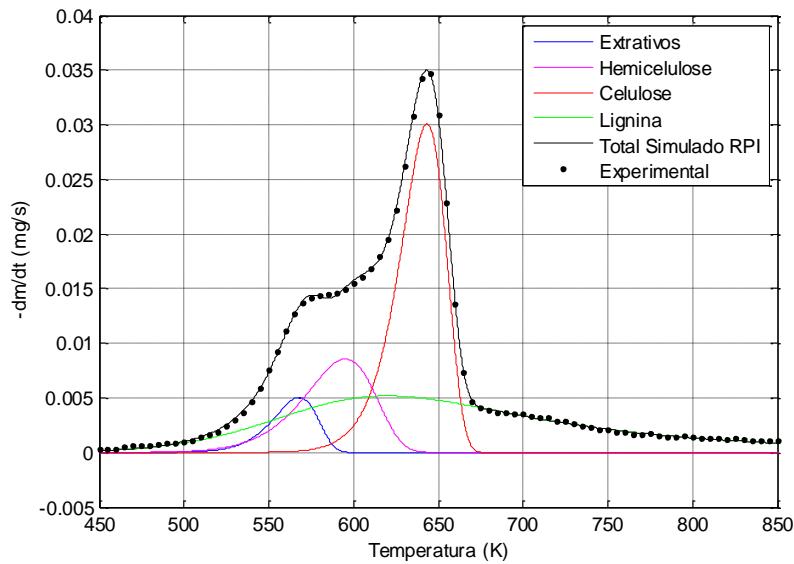


Figura 4.7 - Taxa de conversão de biomassa: experimental e calculado empregando o modelo RPI tradicional, para 10 K/mim.

Os coeficientes de sensibilidade após normalização são mostrados na Figura 4.8. Sabe-se que sensibilidades próximas de zero indicam que alterações no parâmetro não causam efeito significativo na variável dependente. Em contrapartida, à medida que a sensibilidade aumenta, mudanças nos valores do parâmetro tornam-se mais significativas para a variável dependente.

Entre os parâmetros investigados, as maiores sensibilidades são daqueles relativos à energia de ativação (Fig. 4.8-b). Frações mássicas de subcomponentes e fatores pré-exponencial da equação Arrhenius resultam de uma sensibilidade moderada, enquanto as ordens de reação possuem sensibilidades mais baixas. Vale a pena lembrar que, neste trabalho as ordens de reação não foram estimadas.

Para um parâmetro ser estimado de forma confiável, a conversão da casca de macadâmia deve ser altamente sensível a mudanças neste parâmetro, como acontece com as energias de ativação. Quanto menor for o coeficiente de sensibilidade, mais difícil é para atribuir um único valor ao parâmetro.

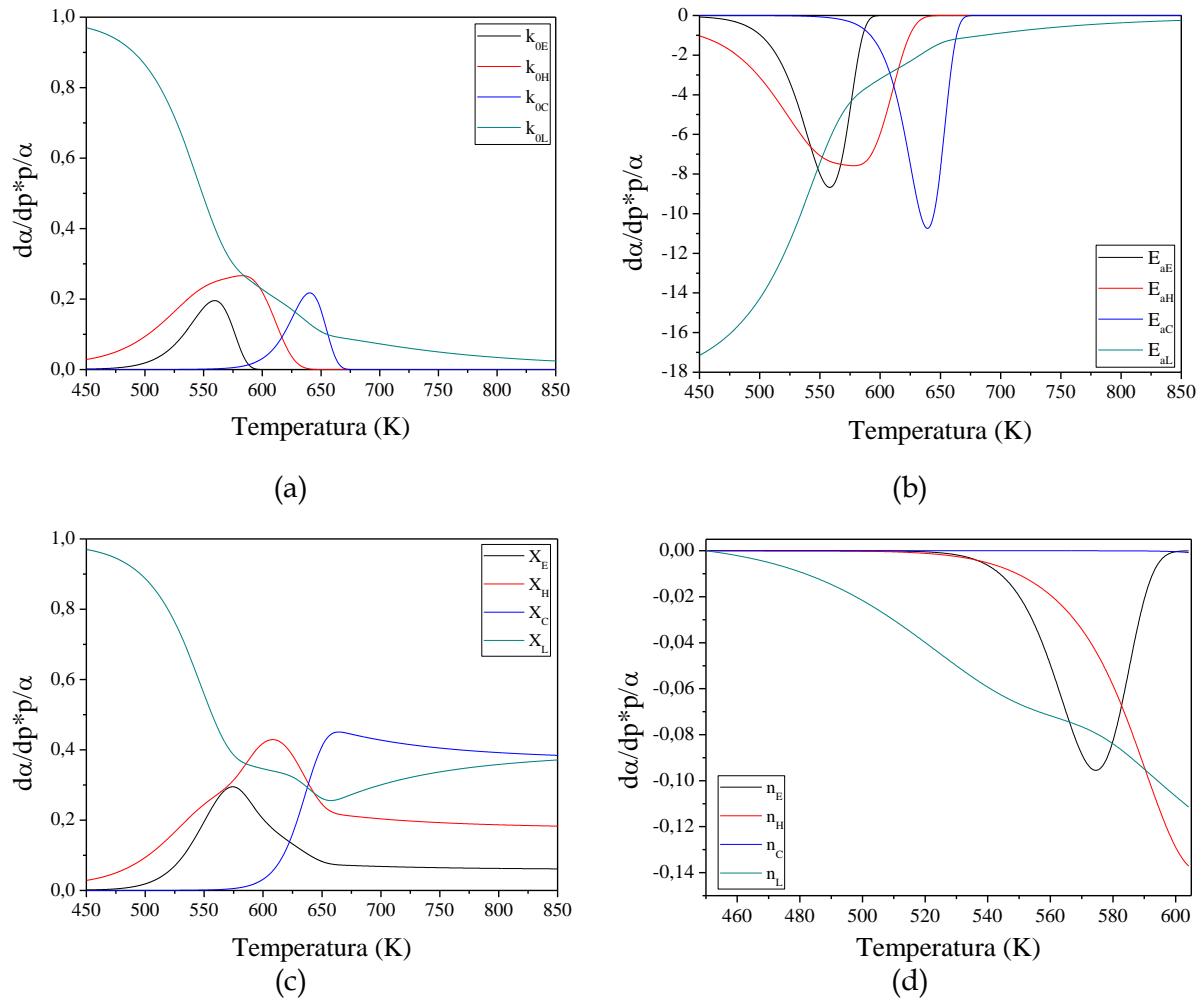


Figura 4.8 - Coeficientes de sensibilidade normalizados dos parâmetros do modelo de RPI tradicional, para a taxa de aquecimento de 10 K/min: (a) fator pré-exponencial, (b) Energia de ativação, (c) fração mássica e (d) ordem da reação.

Também pode ser observado que os parâmetros associados à lignina são mais significativos no início da decomposição da casca de macadâmia. Enquanto que para os outros componentes, eles são significativos nos seus respectivos intervalos de conversão. Isto ocorre porque a decomposição da lignina ocorre ao longo de um amplo intervalo de temperatura e a sua contribuição para a degradação da casca de macadâmia é maior no início, quando os outros componentes ainda não começaram a se decompor.

Neste trabalho, o modelo cinético RPI tradicional para a pirólise de casca de macadâmia tem um componente que normalmente não é considerado pela literatura para outras biomassas, os extrativos. Isto porque na maioria dos casos ele está presente em pequenas quantidades, quando comparado com outros componentes.

Apesar da casca de macadâmia conter pequenas quantidades de extrativos, sua contribuição é quase tão importante como a hemicelulose na taxa de perda de massa.

4.2.4 Medidas de Não Linearidade do Modelo Cinético RPI

Antes da análise de não linearidade do modelo RPI, foram feitas estimativas da composição dos subcomponentes usando o Algoritmo de Evolução Diferencial. A partir da média dos valores obtidos para as quatro taxas de aquecimento, as frações mássicas dos subcomponentes foram fixadas em: extrativos ($X_1=0,06$), hemicelulose ($X_2=0,16$), celulose ($X_3=0,37$) e lignina ($X_4=0,41$).

Após a fixação da composição dos subcomponentes, os parâmetros fator pré-exponencial (k_{0i}) e energia de ativação (E_{ai}) foram novamente estimados. Na Tabela 4.7 são apresentados os resultados da estimação dos parâmetros do **modelo cinético RPI tradicional** e as respectivas medidas de curvatura de Bates e Watts (1980) e os vícios de Box (1971). Os códigos implementados em MATLAB para resolver o modelo RPI tradicional e os códigos em FORTRAN para as análises de não linearidade estão nos Apêndices A.2 e A.3, respectivamente.

Observa-se que todos os valores referentes à não linearidade intrínseca (IN) não são significativos ($IN < 1/\sqrt{F}$), inferindo que a solução do modelo pouco desvia da linearidade. Por outro lado, os valores calculados da não linearidade paramétrica (PE) são significativos ($PE > 1/\sqrt{F}$), indicando que pelo menos um dos parâmetros da equação apresenta comportamento fortemente não linear.

Esse comportamento não linear está associado ao parâmetro k_0 , como mostrado pela porcentagem de vício de Box ($> 1\%$). Os resultados sugerem problema de não linearidade paramétrica na equação de Arrhenius, que deve ser reparametrizado, principalmente com relação ao parâmetro pré-exponencial.

Tabela 4.7 - Resultados estatísticos da estimativa de mínimos quadrados para o modelo RPI tradicional.

Taxa de aquecimento	Componente	Curvatura	Valor crítico*	Parâmetro	Vício (%)	Desvio (%)
5 K/min	Extrativos	IN= 0,00 PE=18,16	1,73	$k_0 = 4,00E+16$ $E_a = 199$	1,13 0,00	0,53
	Hemicelulose	IN= 0,00 PE=17,31	1,74	$k_0 = 1,13E+10$ $E_a = 138$	1,94 0,00	
	Celulose	IN=0,00 PE=12,15	1,73	$k_0 = 5,27E+19$ $E_a = 263$	0,81 0,00	
	Lignina	IN= 0,01 PE=3,47	1,73	$k_0 = 2,70E+2$ $E_a = 62$	0,96 0,00	
10 K/min	Extrativos	IN= 0,00 PE=11,50	1,73	$k_0 = 8,73E+16$ $E_a = 205$	0,98 0,00	0,41
	Hemicelulose	IN= 0,00 PE=10,72	1,74	$k_0 = 1,55E+10$ $E_a = 140$	0,94 0,00	
	Celulose	IN= 0,00 PE=10,26	1,74	$k_0 = 5,94E+18$ $E_a = 255$	0,92 0,00	
	Lignina	IN= 0,02 PE=5,79	1,73	$k_0 = 7,98E+2$ $E_a = 65$	2,12 0,01	
20 K/min	Extrativos	IN= 0,01 PE=37,69	1,74	$k_0 = 5,67E+15$ $E_a = 193$	5,67 0,00	0,63
	Hemicelulose	IN= 0,01 PE=49,25	1,75	$k_0 = 8,82E+8$ $E = 125$	15,93 0,01	
	Celulose	IN= 0,01 PE=18,62	1,74	$k_0 = 1,86E+16$ $E_a = 225$	3,17 0,00	
	Lignina	IN= 0,02 PE=9,36	1,74	$k_0 = 5,52E+3$ $E_a = 73$	4,99 0,02	
30 K/min	Extrativos	IN=0,01 PE=40,52	1,74	$k_0 = 8,88E+15$ $E_a = 196$	6,74 0,00	0,73
	Hemicelulose	IN= 0,01 PE=62,83	1,77	$k_0 = 2,18E+10$ $E_a = 140$	21,80 0,01	
	Celulose	IN= 0,01 PE=22,51	1,75	$k_0 = 5,10E+16$ $E_a = 232$	4,50 0,00	
	Lignina	IN= 0,04 PE=18,49	1,74	$k_0 = 1,34E+4$ $E_a = 76$	18,30 0,05	

*(1/ \sqrt{F})

Na Tabela 4.8 são apresentados os resultados da estimativa dos parâmetros do **modelo cinético RPI reparametrizado** (Equações 3.19 e 3.12) e suas respectivas medidas de curvatura de Bates e Watts (1980) e os vícios de Box (1971). Observa-se que após a reparametrização do modelo não há nenhuma medida de não linearidade significativa, garantindo assim a validade dos estimadores de mínimos quadrados.

Tabela 4.8 - Resultados estatísticos da estimativa de mínimos quadrados para o modelo RPI reparametrizado.

Taxa de aquecimento	Componente	Curvatura	Valor crítico*	Parâmetro	Vício (%)	Desvio (%)
5 K/min	Extrativos	IN= 0,00 PE=0,42	1,73	$\beta = -49,88$ $\gamma = 10,09$	0,00 0,00	0,53
	Hemicelulose	IN= 0,00 PE=0,70	1,74	$\beta = -37,92$ $\gamma = 9,72$	0,00 0,00	
	Celulose	IN= 0,00 PE=0,34	1,73	$\beta = -70,64$ $\gamma = 10,36$	0,00 0,00	
	Lignina	IN= 0,01 PE=0,53	1,73	$\beta = -21,85$ $\gamma = 8,92$	0,00 0,00	
	Extrativos	IN=0,00 PE=0,04	1,73	$\beta = -50,63$ $\gamma = 10,10$	0,00 0,00	
	Hemicelulose	IN= 0,00 PE=0,03	1,74	$\beta = -38,19$ $\gamma = 9,73$	0,00 0,00	
10 K/min	Celulose	IN= 0,00 PE=0,01	1,74	$\beta = -69,00$ $\gamma = 10,33$	0,00 0,00	0,41
	Lignina	IN= 0,02 PE=0,88	1,73	$\beta = -22,00$ $\gamma = 8,97$	0,01 0,00	
	Extrativos	IN= 0,01 PE=1,02	1,74	$\beta = -48,54$ $\gamma = 10,05$	0,00 0,00	
	Hemicelulose	IN= 0,01 PE=1,45	1,75	$\beta = -34,46$ $\gamma = 9,62$	0,01 0,00	
	Celulose	IN= 0,01 PE=0,69	1,74	$\beta = -61,77$ $\gamma = 10,21$	0,00 0,00	
	Lignina	IN= 0,02 PE=1,34	1,74	$\beta = -23,42$ $\gamma = 9,08$	0,01 0,01	
20 K/min	Extrativos	IN= 0,01 PE=1,14	1,74	$\beta = -49,87$ $\gamma = 10,07$	0,00 0,00	0,63
	Hemicelulose	IN=0,02 PE=1,40	1,77	$\beta = -38,11$ $\gamma = 9,73$	0,01 0,00	
	Celulose	IN= 0,01 PE=0,85	1,75	$\beta = -63,66$ $\gamma = 10,24$	0,00 0,00	
	Lignina	IN=0,04 PE=1,60	1,74	$\beta = -24,17$ $\gamma = 9,13$	0,04 0,02	

$*(1/\sqrt{F})$

Os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial calculados a partir das Equações 3.14 a 3.18 e com os valores dos parâmetros β e γ , para cada subcomponente nas taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 30 K/min, estão na Tabela 4.9. Comparando os valores dos parâmetros das Tabelas 4.7 e 4.9, observa-se que a energia de ativação é a mesma. Por outro lado, os fatores pré-exponenciais são diferentes, o que já era de se esperar uma vez que a análise de não-linearidade

apontou falta de confiabilidade estatística na estimação deste parâmetro no **modelo cinético RPI tradicional**.

As energias de ativação estão dentro da faixa de valores encontrados na literatura para cada subcomponente, quais sejam: 80-272 kJ/mol para hemicelulose; 195-286 kJ/mol para a celulose e 18-105 kJ/mol para a lignina (DI BLASI, 2008). Valores de energia de ativação para extractivos de biomassa não foram encontrados na literatura.

Tabela 4.9 - Energia de ativação por subcomponente obtidos a partir do modelo RPI reparametrizado para diferentes taxas de aquecimento.

Taxa de aquecimento (K/min)	Componente	Energia de ativação (kJ/mol)	Fator pré-exponencial (s ⁻¹)
5	Extractivos	200	4,53e+16
	Hemicelulose	138	1,00e+10
	Celulose	262	3,30e+19
	Lignina	62	2,53e+2
10	Extractivos	202	5,20e+16
	Hemicelulose	140	1,41e+10
	Celulose	255	5,58e+18
	Lignina	65	8,88e+2
20	Extractivos	193	5,44e+15
	Hemicelulose	125	9,63e+8
	Celulose	226	2,39e+16
	Lignina	73	6,10e+3
30	Extractivos	196	7,98e+15
	Hemicelulose	140	1,53e+10
	Celulose	233	7,47e+16
	Lignina	77	1,50e+4

Nas Figuras 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12 são comparados os dados experimentais e simulados da taxa de perda de massa e perda de massa, utilizando o modelo RPI reparametrizado, para as taxas de 5, 10, 20 e 30 K/min, respectivamente. Pode-se observar uma boa concordância entre os dados experimentais e as previsões do modelo cinético.

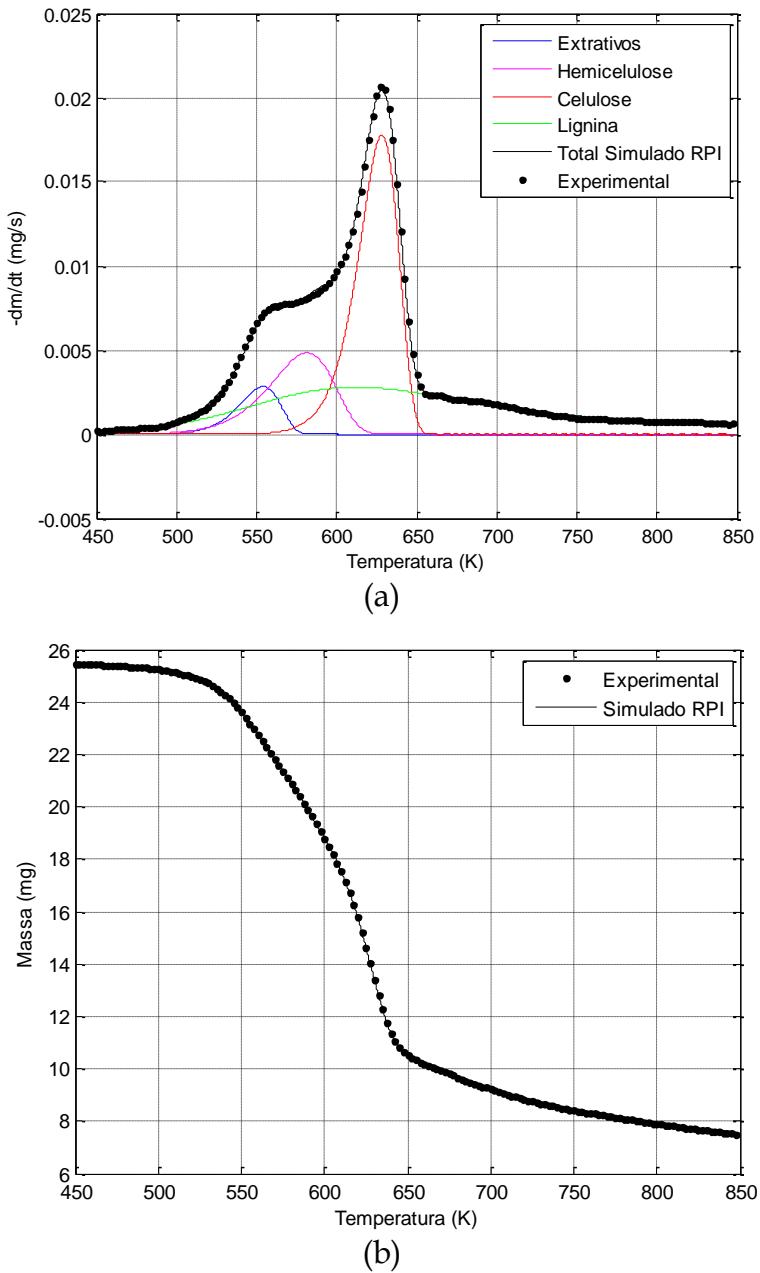


Figura 4.9 - Comparaçao dos dados experimentais e simulados utilizando o modelo cinético reparametrizado para a taxa de 5 K/min: (a) Derivada da perda de massa (DTG) e (b) Perda de massa (TG).

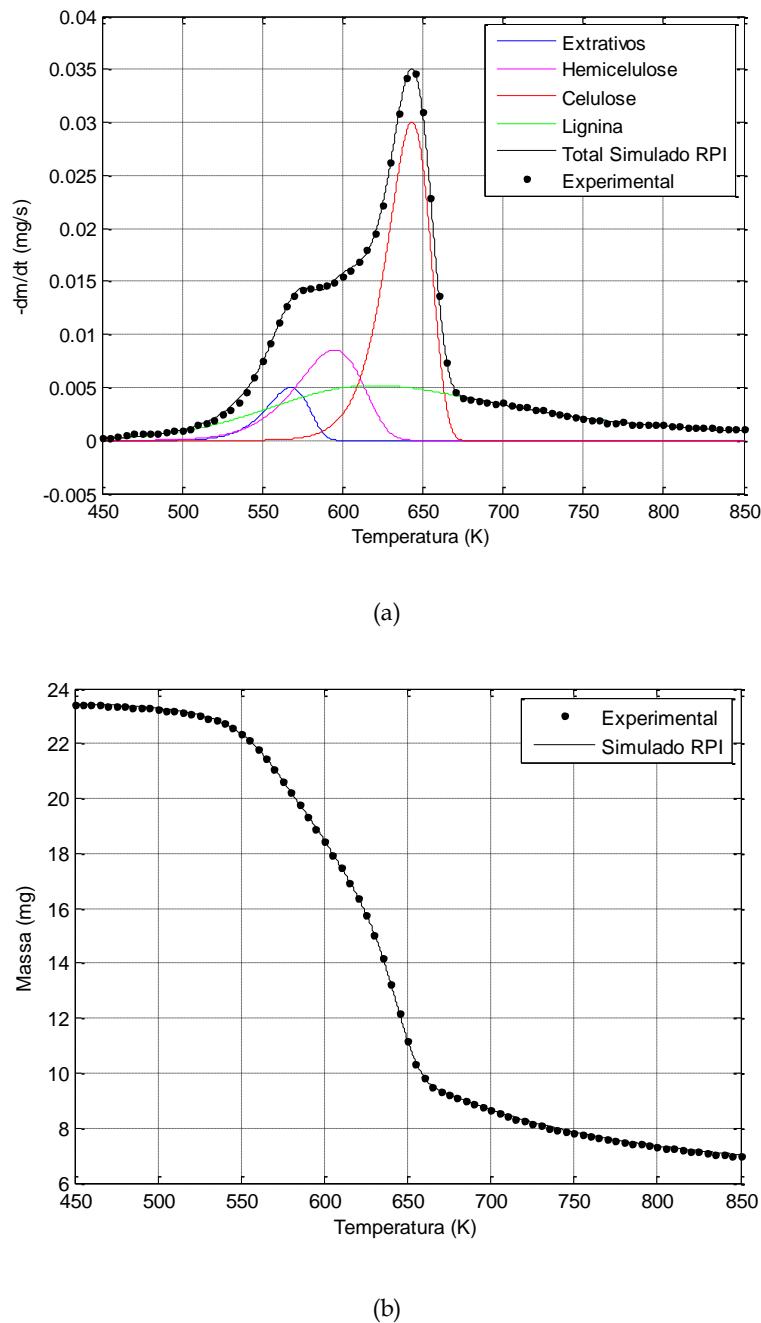


Figura 4.10 - Comparação dos dados experimentais e simulados utilizando o modelo cinético reparametrizado para a taxa de 10 K/min: (a) Derivada da perda de massa (DTG) e (b) Perda de massa (TG).

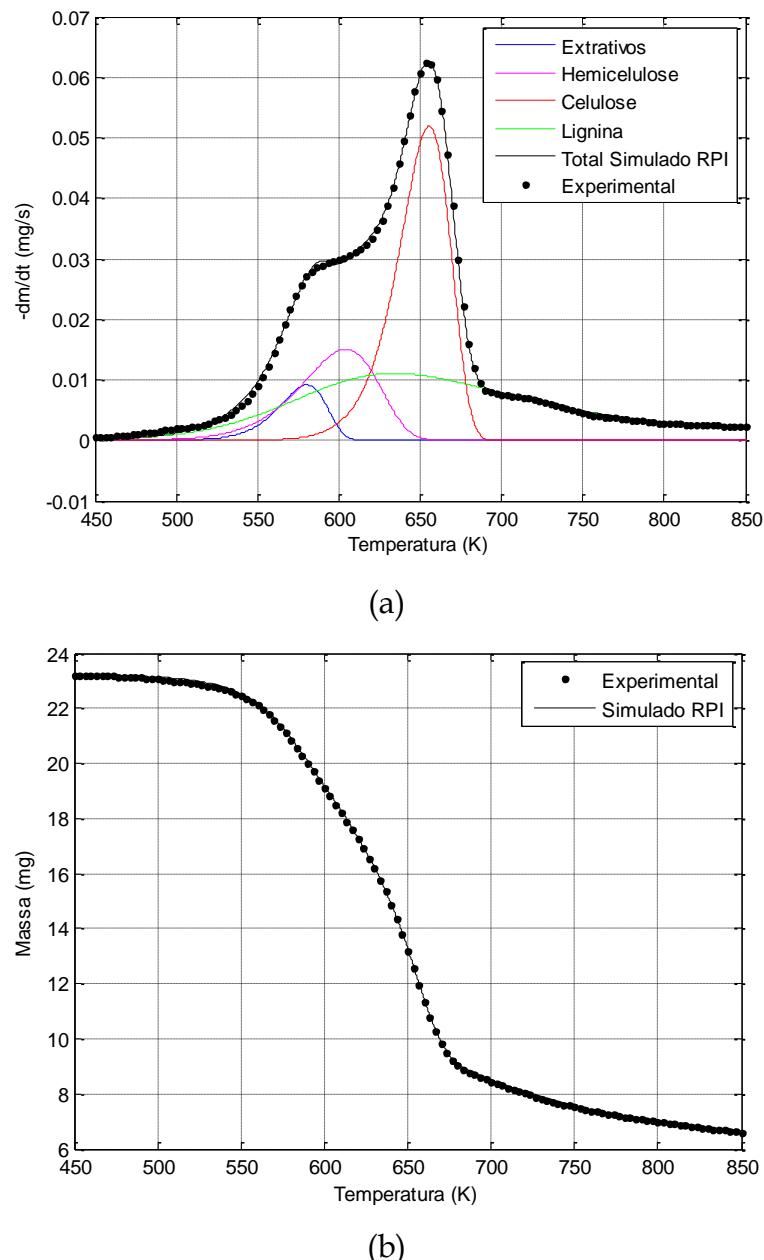


Figura 4.11 - Comparação dos dados experimentais e simulados utilizando o modelo cinético reparametrizado para a taxa de 20 K/min: (a) Derivada da perda de massa (DTG) e (b) Perda de massa (TG).

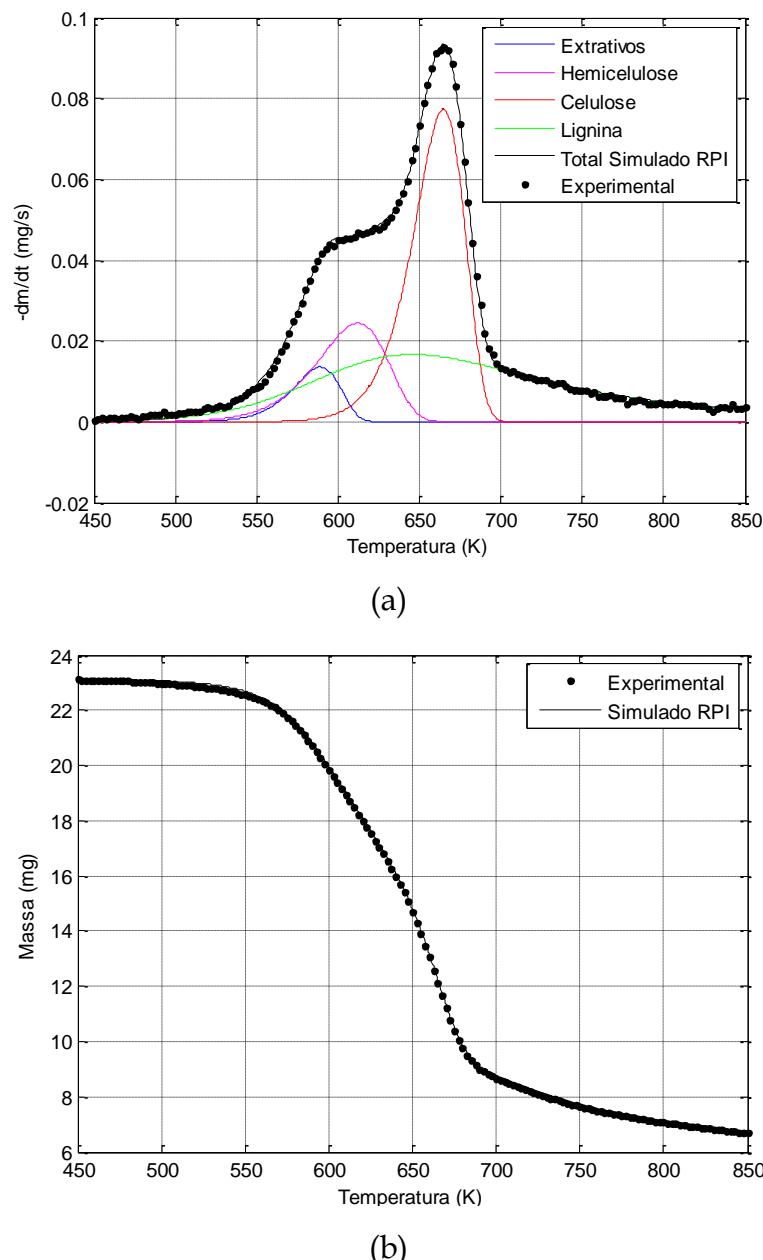


Figura 4.12 - Comparaçao dos dados experimentais e simulados utilizando o modelo cinético reparametrizado para a taxa de 30 K/min: (a) Derivada da perda de massa (DTG) e (b) Perda de massa (TG).

4.3 FLUIDODINÂMICA DA MISTURA DE CASCA DE MACADÂMIA E AREIA EM LEITO DE JORRO CÔNICO

4.3.1 Caracterização Física das Partículas

As informações obtidas na caracterização física das partículas usadas nos ensaios de fluidodinâmica encontram-se listadas na Tabela 4.10, enquanto que a porosidade do leito para diferentes composições de mistura é apresentada na Figura 4.13.

Tabela 4.10 - Propriedades físicas das partículas utilizadas no leito de jorro.

Partícula	Massa específica (kg/m ³)	Esfericidade	Diâmetro médio (m)	Porosidade
Areia	2624	0,76	2,58E-3	0,399
Casca de macadâmia	1190	0,72	1,55E-3	0,418

Observa-se na Tabela 4.10 que foram utilizadas cascas de macadâmia com diâmetro médio um pouco menor do que o da areia, pois quanto menor o tamanho da biomassa, maior é o rendimento de bio-óleo. Isto pode favorecer a segregação das partículas já que a biomassa tem massa específica aparente menor. Porém, as outras propriedades físicas podem melhorar os índices de mistura das partículas no leito de jorro. A massa específica aparente da casca de macadâmia é bem maior do que de outras biomassas, como por exemplo, do bagaço de cana usado por Santos (2011) que é 686 kg/m³. Além disso, as partículas têm esfericidade maior que 0,7. Segundo Nienow e Cheesman (1980), partículas com esfericidade maior que 0,5 comportam-se de maneira similar a partículas mais regulares, com esfericidade maior que 0,8. Observa-se também na Figura 4.13 que a porosidade do leito não se altera com o aumento da fração mássica de biomassa devido aos valores próximos de esfericidade das duas partículas. Os detalhes da porosidade da mistura encontram-se no Apêndice B.

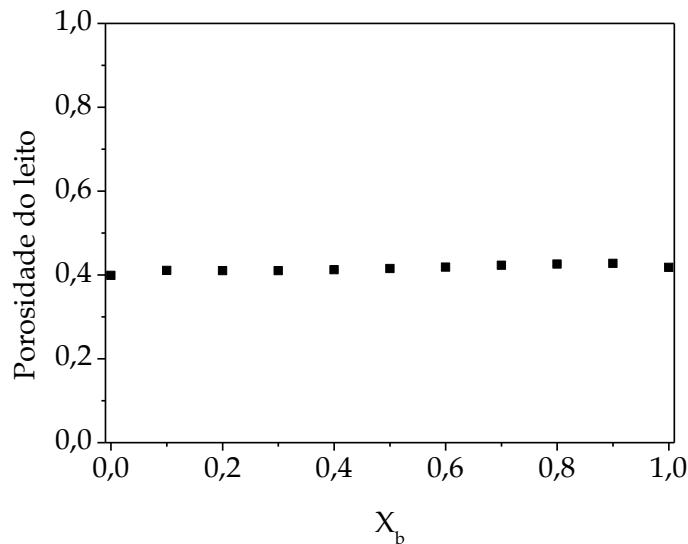


Figura 4.13 - Porosidade do leito como uma função da fração mássica de casca de macadâmia.

4.3.2 Curva Característica e Condição de Jorro Mínimo

Na Figura 4.14 é ilustrado o leito de jorro cônico operando com uma mistura composta por 75% em massa da casca de macadâmia e altura de leito estático de 0,08 m. Observa-se visualmente a formação de uma fonte, caracterizando o regime de jorro e a não ocorrência de segregação radial nessa mistura. Comportamentos visuais semelhantes foram observados para as outras condições experimentais.

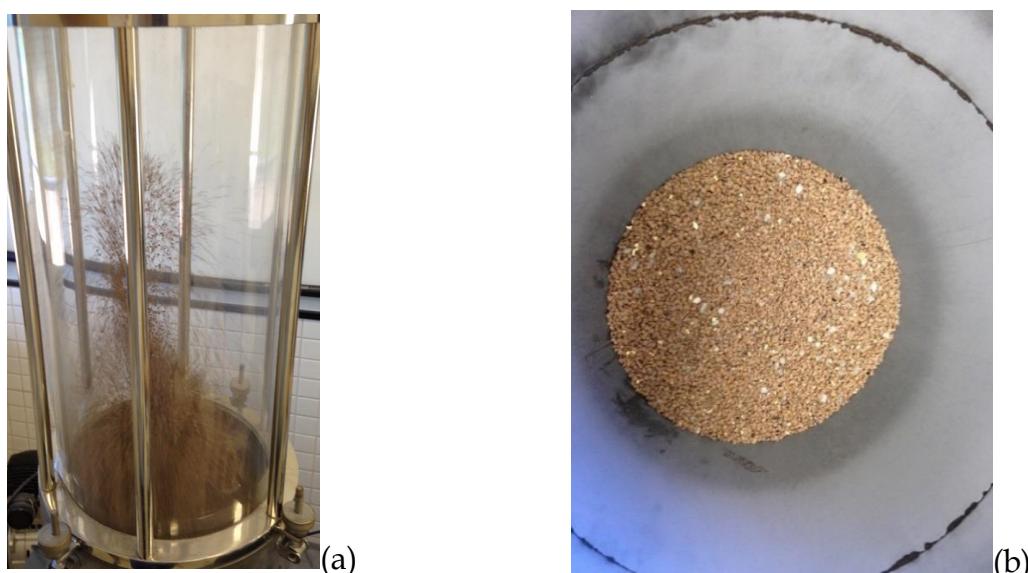


Figura 4.14 - Leito de jorro com mistura composta por 75% em massa da casca de macadâmia e altura de leito estático de 0,08 m: (a) regime de jorro (b) distribuição radial das partículas na superfície do leito após operação.

A curva característica da Figura 4.15, para a mistura composta por 50% em massa da casca de macadâmia e altura de leito estático de 0,08 m, apresenta comportamento fluidodinâmico típico de regime de jorro de um leito operando com monopartículas. No processo de velocidade decrescente, por exemplo, pode-se constatar que a queda de pressão não foi alterada significativamente durante o jorro estabelecido. Quando a velocidade foi reduzida abaixo do mínimo jorro, ocorreu um aumento da queda de pressão. Por fim, observa-se a região de leito fixo, onde a queda de pressão diminuiu linearmente à medida que a velocidade do ar foi reduzida.

Este comportamento fluidodinâmico difere do encontrado por Santos (2011) para mistura de partículas com mesmo diâmetro e massa específica diferente. Em seu estudo, Santos (2011) encontrou duas condições de jorro mínimo, uma para cada tipo de partícula, e denominou de “jorro mínimo completo” a condição correspondente a mínima vazão de ar em que as partículas joram em conjunto. O comportamento fluidodinâmico da mistura casca de macadâmia e areia, semelhante ao de um leito de monopartículas, pode ser atribuído ao fato dos valores das massas específicas serem mais próximos do que o estudado por Santos (2011).

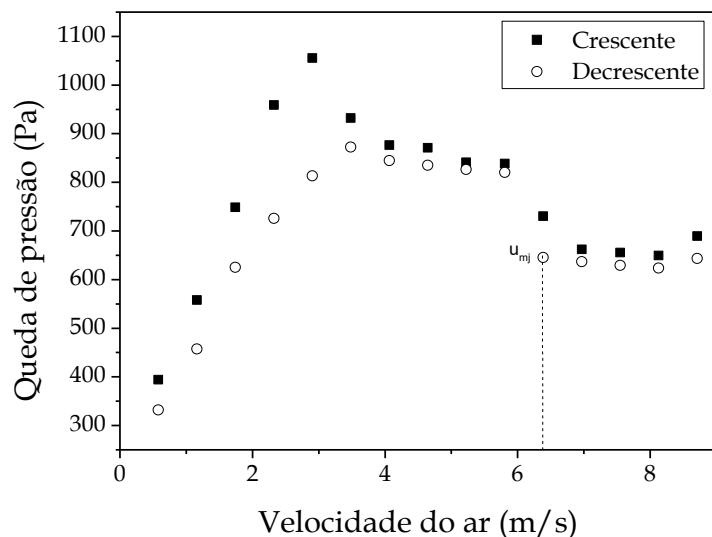


Figura 4.15 - Queda de pressão em função da velocidade decrescente do ar para uma mistura com 50% em massa de biomassa e altura de leito estático de 0,08 m.

Observa-se na Figura 4.16 que o desvio padrão da queda de pressão no leito (σ) aumenta ligeiramente com o acréscimo da velocidade do ar na região de leito fixo, caracterizando o aumento da complexidade da dinâmica do escoamento ar-sólido. Em seguida, ao passar do regime de leito fixo para o de jorro, o desvio padrão da queda de pressão continua aumentando, embora ainda se mantenha estável. O aumento abrupto do desvio padrão acontece quando a velocidade do ar é significativamente superior à velocidade de jorro mínimo, gerando assim, o regime de jorro instável. Este comportamento do desvio padrão da queda de pressão é semelhante ao reportado na literatura para regime de jorro estável (BACELOS e FREIRE, 2009). Para as demais condições determinadas pelo planejamento experimental foram obtidas curvas com comportamento semelhante. Essas curvas estão dispostas no Apêndice C.

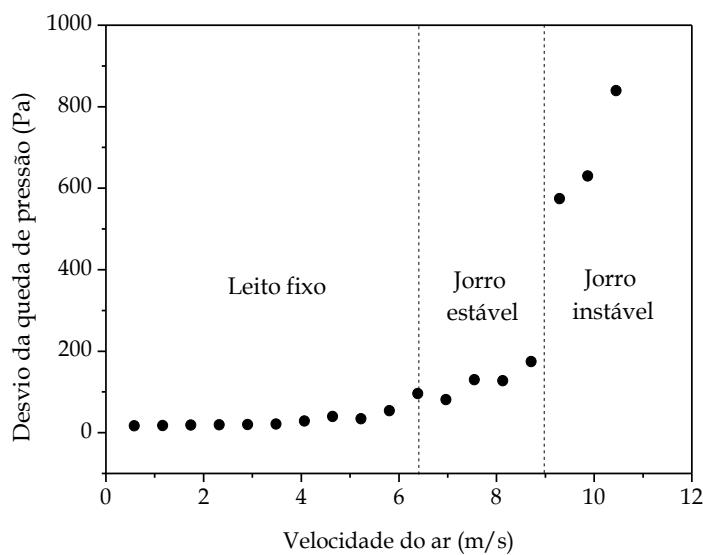


Figura 4.16- Desvio padrão da queda de pressão em função da velocidade decrescente do ar para uma mistura com 50% em massa de biomassa e altura de leito estático de 0,08 m.

Pela curva característica para velocidades crescentes do ar, pôde-se obter a queda de pressão máxima ($-\Delta P_{max}$) de cada uma das condições experimentais, as quais são apresentadas na Tabela 4.11. Verifica-se que ao operar o leito de jorro cônico com maiores alturas de leito estático e menores frações mássicas da casca de

macadâmia, maior será a potência do soprador necessária para se atingir o regime de jorro estabelecido.

Tabela 4.11 - Queda de pressão máxima ($-\Delta P_{\max}$).

Altura de leito estático (H_o)	Fração mássica da casca de macadâmia (X_b)		
	0,25	0,50	0,75
0,06 m	819,731 Pa	601,504 Pa	514,341 Pa
0,08 m	971,803 Pa	872,327 Pa	753,772 Pa
0,10 m	1196,41 Pa	1077,75 Pa	914,397 Pa

Na Figura 4.17 são apresentadas as curvas de queda de pressão no leito em função da velocidade decrescente de entrada do ar para as diferentes condições de composição da mistura e altura de leito estático.

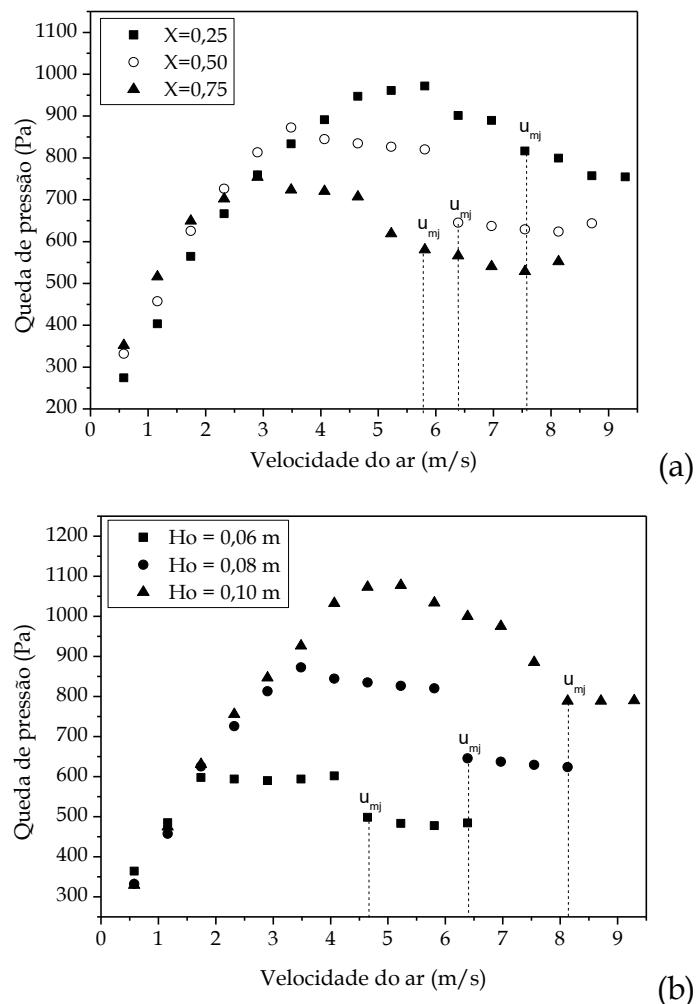


Figura 4.17 - Curvas características obtidas para (a) mistura de diferentes composições e altura de leito estático igual à $H_o=0,08$ m e (b) mistura com fração mássica da casca de macadâmia de $X_b=0,50$ com diferentes alturas.

Observa-se que as curvas características diferem quanto à condição de jorro mínimo e que são função tanto da massa total das partículas no leito (variação da altura de leito estático), quanto da porosidade da mistura (variação da fração mássica de casca de macadâmia).

Na Tabela 4.12 estão dispostas as velocidades do ar (u_{mj}) e as quedas de pressão ($-\Delta P_{mj}$) referentes ao jorro mínimo de cada uma das condições do planejamento experimental. Para a análise estatística destes resultados, foram calculados os efeitos de cada variável independente (termos lineares [L] e quadráticos [Q]), bem como das possíveis interações, nas respostas analisadas. A determinação dos efeitos significativos foi realizada por meio de um teste de hipótese utilizando a distribuição *t-student* com nível de significância de 5%. Os efeitos significativos para as variáveis respostas queda de pressão ($-\Delta P_{mj}$) e velocidade do ar (u_{mj}) na condição de mínimo jorro são apresentados na Tabela 4.13. Observa-se que apenas os efeitos lineares das variáveis individuais (X_b [L] e H_o [L]) foram significativos.

Tabela 4.12 - Resultados dos experimentos de fluidodinâmica em leito de jorro.

Corrida	X_b	H_o (m)	u_{mj} (m/s)	$-\Delta P_{mj}$ (Pa)	Massa da Mistura (g)	Porosidade da Mistura		
1	-1	0,25	-1	0,06	6,39	688,53	283,76	0,403
2	-1	0,25	0	0,08	7,55	816,26	435,15	0,403
3	-1	0,25	+1	0,10	9,29	1018,65	684,31	0,403
4	0	0,50	-1	0,06	4,65	489,09	212,06	0,415
5	0	0,50	0	0,08	6,39	644,26	377,11	0,415
6	0	0,50	+1	0,10	8,13	788,57	572,82	0,415
7	+1	0,75	-1	0,06	4,06	433,10	182,25	0,424
8	+1	0,75	0	0,08	5,81	526,01	331,19	0,424
9	+1	0,75	+1	0,10	6,39	606,78	483,26	0,424

Ao analisar a tabela de efeitos obtida para a queda de pressão, percebe-se que essa variável aumenta diretamente com a altura do leito estático e diminui com a fração mássica da casca de macadâmia, como pode ser visualizado pela Figura 4.18-a. Os leitos com maiores alturas e menores frações mássicas de biomassa são mais pesados e resultam em maiores valores de queda de pressão durante o regime de jorro.

Tabela 4.13 - Efeitos das variáveis X_b (x_1) e H_o (x_2) sobre as variáveis respostas: u_{mj} e $-\Delta P_{mj}$.

Variável Resposta	Fator	Efeito	Desvio Padrão	p-valor
u_{mj}	Média	6,49	0,09	<0,001
	x_1 (L)	-2,32	0,25	<0,001
	x_2 (L)	2,90	0,25	<0,001
$-\Delta P_{mj}$	Média	663,42	5,29	<0,001
	x_1 (L)	-319,18	13,92	<0,001
	x_2 (L)	267,76	13,92	<0,001

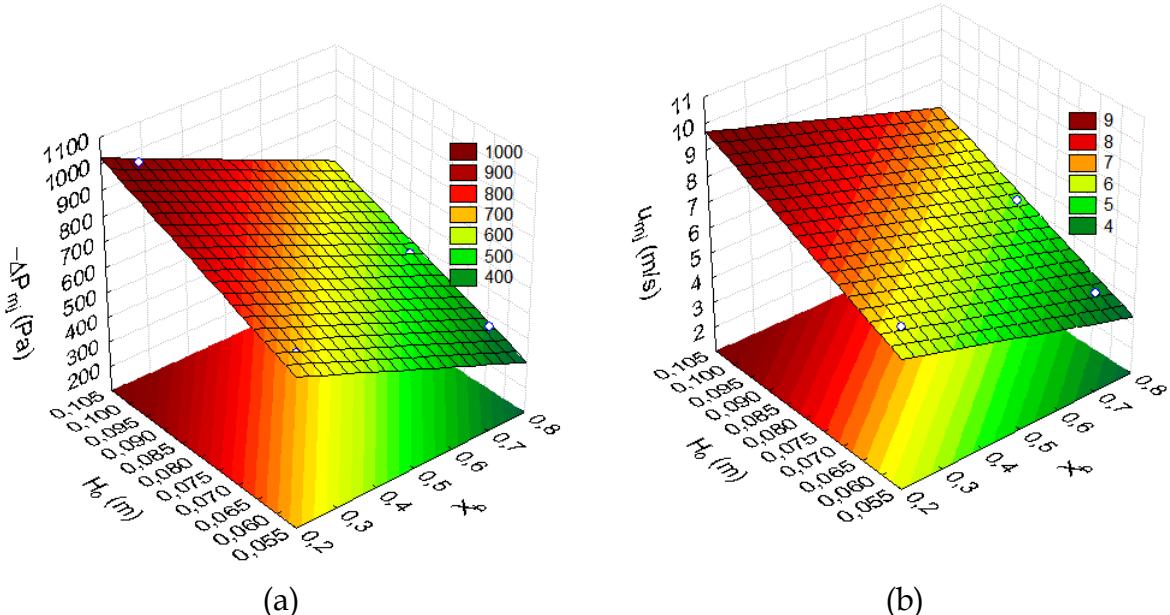


Figura 4.18 - Superfícies de resposta para (a) queda de pressão e (b) velocidade do ar na condição de jorro mínimo em função da fração mássica da casca de e da altura do leito estático.

Com relação à velocidade de jorro mínimo (Figura 4.18-b), observa-se também que apenas a massa total do leito influencia esta variável. Isto é, uma maior vazão de ar é requerida para manter a condição de jorro estável na combinação das maiores alturas de leito estático e menores frações mássicas da biomassa.

Diferentemente do comportamento fluidodinâmico de outras misturas binárias, com diferenças significativas de esfericidade das partículas, como no caso de Santos *et al.* (2013) e Bortolotti (2013), a porosidade do leito da mistura casca de macadâmia e areia não influenciou a velocidade do ar e queda de pressão na condição de jorro mínimo, uma vez que a porosidade do leito foi praticamente constante para todas as composições da mistura.

As equações empíricas para velocidade do ar e queda de pressão na condição de jorro mínimo, obtidos a partir da estimativa dos efeitos, são, respectivamente, as Equações 4.1 e 4.2. Os resíduos dessas regressões foram aleatórios e normalmente distribuídos.

$$u_{mj} = 6,49 - 1,16x_1 + 1,45x_2 \quad (r^2=0,97) \quad (4.1)$$

$$-\Delta P_{mj} = 663,42 - 159,59x_1 + 133,88x_2 \quad (r^2=0,96) \quad (4.2)$$

4.3.3 Correlações Empíricas para u_{mj} e $-\Delta P_{mj}$

A partir de regressões não lineares dos dados experimentais da Tabela 4.12, foram obtidos os parâmetros das correlações empíricas propostas por Olazar *et al.* (1992) e Olazar *et al.* (1993), para estimação da u_{mj} (Equação 3.26) e $-\Delta P_{mj}$ (Equação 3.27), respectivamente. Os desvios relativos da u_{mj} foram 3,77% e 4,40% usando definições de massa específica efetiva e diâmetro efetivo de Asif (2010) e Bai *et al.* (1996), respectivamente. Enquanto que os desvios relativos da $-\Delta P_{mj}$ foram 4,82% para as duas definições das propriedades efetivas da mistura, uma vez que ambas são matematicamente iguais.

Provavelmente, os menores valores de desvios relativos obtidos para u_{mj} pelas definições Asif (2010) deve-se ao fato destas equações considerarem a esfericidade no cálculo do diâmetro efetivo. Assim, as novas correlações para o leito de jorro cônico operando com uma mistura binária (areia e casca de macadâmia) são as Equações 4.3 e 4.4.

$$\frac{\rho_f u_{mj} D_o}{\mu} = 63,80 \left[\frac{d_{eff}^3 \rho_f (\rho_{eff} - \rho_f) g}{\mu^2} \right]^{0,32} \left(\frac{D_b}{D_i} \right)^{1,13} \left[\tan \left(\frac{\gamma}{2} \right) \right]^{-0,57} \quad (r^2=0,91) \quad (4.3)$$

$$-\frac{\Delta P_{mj}}{H_o \rho_{eff} g} = 0,04 \left[\tan \left(\frac{\gamma}{2} \right) \right]^{-0,11} \left(\frac{\rho_g u_{mj} D_o}{\mu} \right)^{-0,09} \left(\frac{H_o}{D_o} \right)^{0,03} \quad (r^2=0,88) \quad (4.4)$$

Na Figura 4.19 pode-se visualizar o ajuste das Equações 4.3 e 4.4 aos dados experimentais de u_{mj} e $-\Delta P_{mj}$ da Tabela 4.12, respectivamente. Os pontos

correspondem aos dados experimentais e as linhas os resultados calculados com as equações. Um bom ajuste é observado, o que é uma prova da validade destas equações para predizer a velocidade de jorro mínimo sob estas condições.

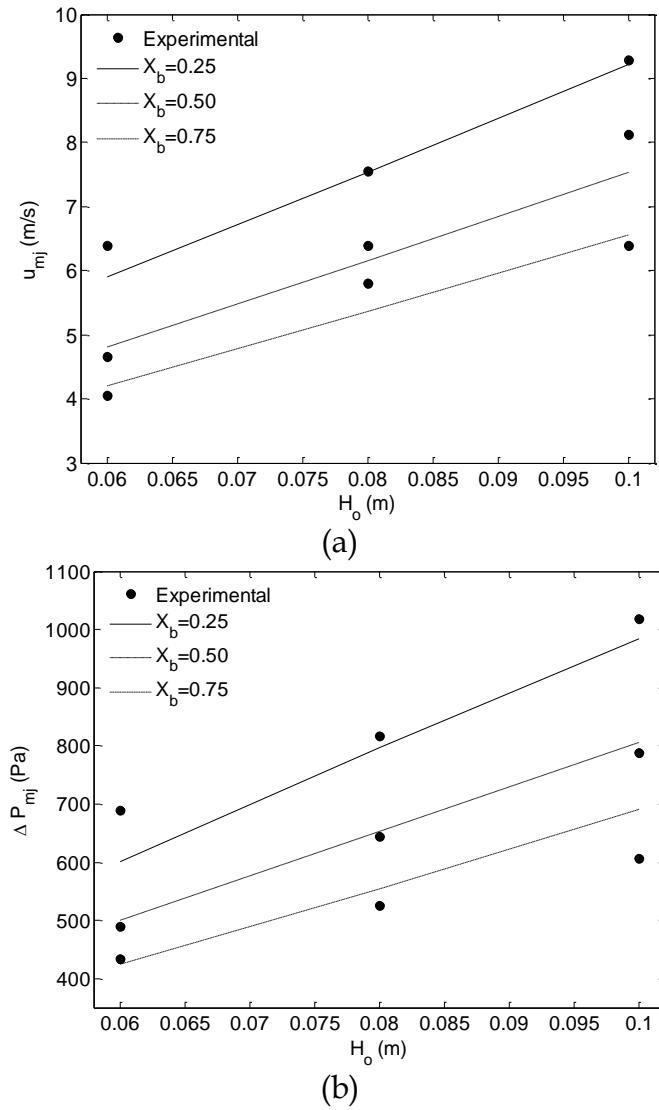


Figura 4.19 – Comparaçao entre os dados experimentais e as previsões das correlações: (a) u_{mj} e (b) $-\Delta P_{mj}$.

4.3.4 Segregação das Partículas

Os índices de mistura (I_M) das condições experimentais definidas na Tabela 3.2 são comparados na Figura 4.20. A mistura de partículas foi submetida a uma condição de jorro estável com velocidade do ar 20% acima da velocidade de jorro mínimo. Os detalhes dos índices de mistura encontram-se no Apêndice D. A

condição ideal de segregação pode ser expressa quando o $I_M \approx 1$, ou seja, a fração mássica da casca de macadâmia em uma determinada região do leito é próxima da fração mássica inicial deste componente. As regiões axiais do leito podem ser visualizadas na Figura 3.2, apresentada na seção Materiais e Métodos.

Na Figura 4.20, percebe-se que na região 1 (base do leito), para todas as alturas de leito estático e frações mássicas da biomassa, o índice esteve abaixo do ideal ($I_M < 0,45$), mostrando que há uma fração majoritária de areia em relação à casca de macadâmia. Uma explicação plausível para este fenômeno é que as partículas de casca de macadâmia têm massa específica e diâmetro menores e por isso são arrastadas com maior facilidade para o topo do leito. No entanto, durante o jorro, quase toda esta região fica vazia, o que não atrapalharia o processo de pirólise. Por outro lado, no topo do leito foram observados valores mais próximos a 1, apresentando, assim, níveis de segregação aceitáveis para um processo de pirólise de biomassa. O mesmo comportamento foi verificado por Santos *et al.* (2013) ao trabalhar com misturas de bagaço de cana de açúcar e areia. Embora a homogeneidade da mistura areia-casca de macadâmia (este trabalho) fosse maior do que areia-bagaço de cana (SANTOS *et al.*, 2013).

Além disso, nas regiões intermediárias e no topo do leito, não foi possível, a partir da Figura 4.20, observar uma tendência evidente entre as diferentes condições de frações mássicas da biomassa (X_b) e alturas de leito estático (H_o) sobre o índice de mistura (I_M). Então, foi realizada uma análise dos efeitos (significância de 5%) destas variáveis sobre o índice de mistura na região de topo do leito (regiões 3, 4 e 5 para as alturas 0,06, 0,08 e 0,10 m, respectivamente), utilizando um teste de hipótese (*t-student*). Observa-se na Tabela 4.14 que apenas os efeitos lineares das variáveis individuais foram significativos.

Tabela 4.14 - Efeitos das variáveis X_b (x_1) e H_o (x_2) sobre o índice de mistura no topo.

Fator	Efeito	Desvio Padrão	p-valor
Média	1,06	0,01	<0,001
x_1 (L)	0,12	0,02	<0,001
x_2 (L)	-0,11	0,02	<0,002

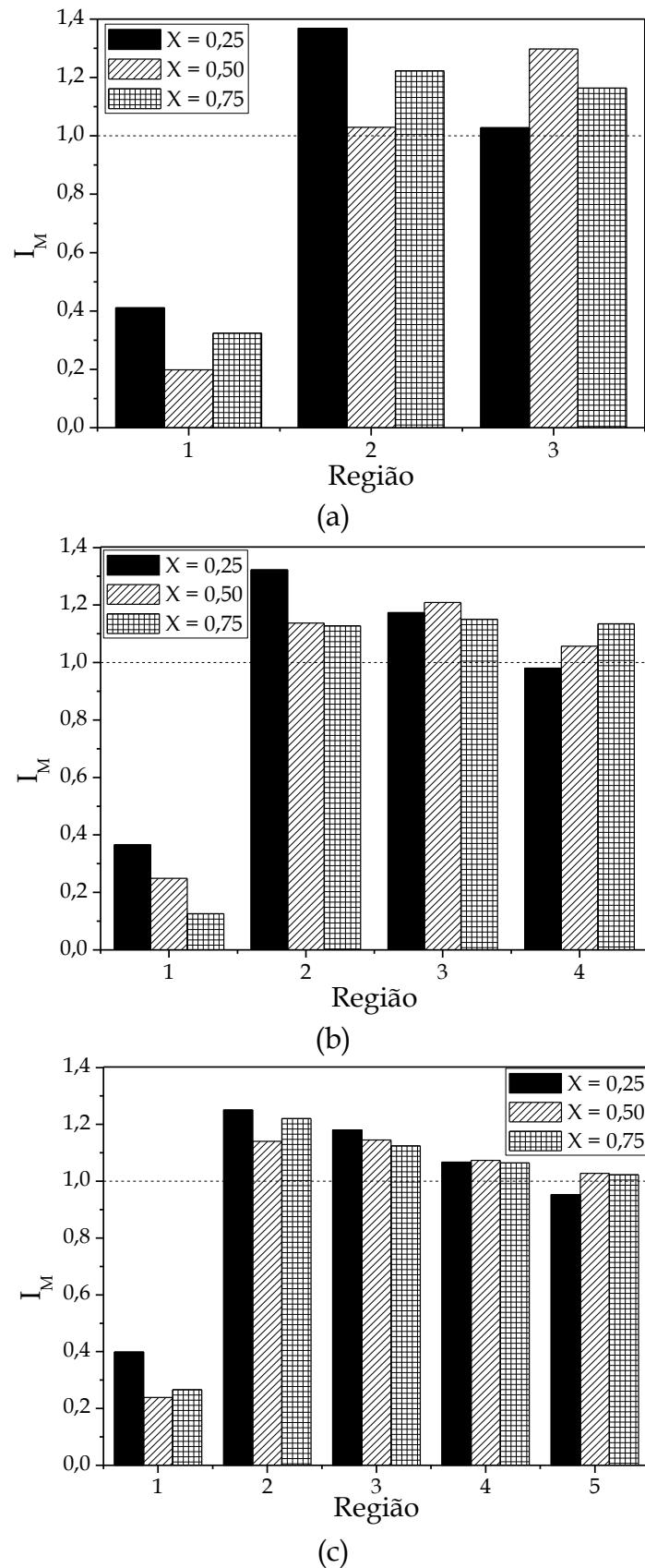


Figura 4.20 - Nível de segregação (I_M) nas regiões do leito de jorro para as alturas de:
 (a) $H_o=0,06\text{ m}$, (b) $H_o=0,08\text{ m}$ e (c) $H_o=0,10\text{ m}$.

Nota-se na Tabela 4.14 e na Figura 4.21 que o aumento da fração mássica de biomassa (X_b) leva ao aumento da segregação das partículas no topo do leito, já que a média do índice de mistura nesta região é 1,06. Isto porque, a redução da fração mássica de areia, que tem características físicas mais adequadas para uma melhor fluidodinâmica do leito, aumenta o índice de mistura. Já com relação à altura do leito estático (H_o), observa-se efeito inverso, ou seja, o aumento desta variável diminui o índice de mistura no topo do leito. Pode-se atribuir este comportamento a influência do volume da região analisada. Quanto maior H_o , maior é o volume da região de topo, o que pode levar a um valor médio de segregação menor.

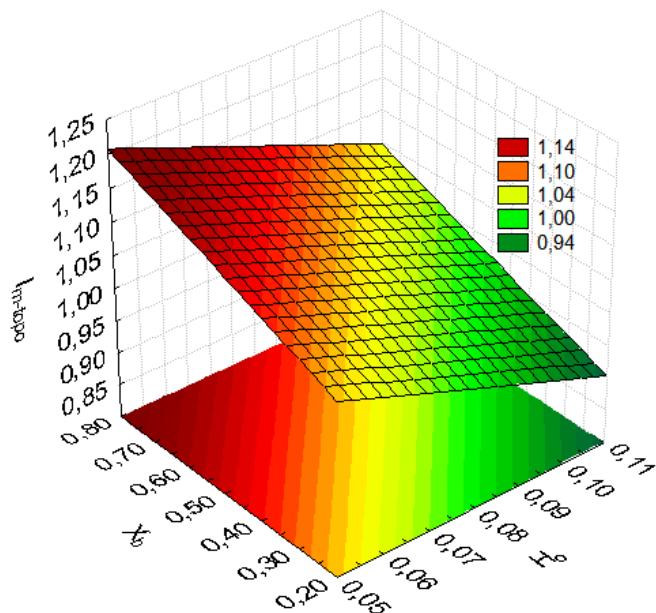


Figura 4.21 – Superfície de resposta para o índice de mistura no topo do leito em função da fração mássica de casca de macadâmia e da altura de leito estático.

A equação empírica para o índice de mistura no topo do leito em função da fração mássica de casca de macadâmia (x_1) e da altura de leito estático (x_2), obtida a partir da análise dos efeitos é apresentada a seguir. Os resíduos desta regressão foram aleatórios e normalmente distribuídos.

$$I_{m-topo} = 1,06 + 0,06x_1 - 0,05x_2 \quad (r^2=0,91) \quad (4.5)$$

4.4 MICROPIRÓLISE ANALÍTICA DA CASCA DE MACADÂMIA

Materiais lignocelulósicos, tais como a casca da macadâmia, são fontes abundantes de lignina, celulose e hemicelulose, além de outros componentes orgânicos. Desta forma, quando a casca da macadâmia foi pirolisada, houve o craqueamento térmico de suas biomoléculas em compostos orgânicos mais simples. Os cromatogramas registrados durante a pirólise rápida da casca de macadâmia nas temperaturas de 450, 550 e 650°C são apresentados nas Figuras 4.22, 4.23 e 4.24, respectivamente; e a relação das principais substâncias produzidas para cada uma das temperaturas são apresentados na Tabela 4.15.

Os principais compostos gerados na pirólise rápida da casca à 450°C foram: Limoneno que é uma substância química, orgânica, natural, pertencente à família dos terpenos, classe dos monoterpenos, de fórmula molecular $C_{10}H_{16}$, encontrada em frutas cítricas (cascas principalmente de limões e laranjas) sendo muito usado como solvente biodegradável; (Z)-13-Docosenamida (Erucamida) que é uma amida graxa muito utilizada como co-intercalante na fabricação de filmes, compósitos e peças injetadas (ALVES *et al.*, 2013); o Esqualeno que é um isoprenóide com estrutura semelhante ao betacaroteno, pertence à família de antioxidantes (KELLY, 1999); o Tioglicol (2-mercaptopo-Etanol) que é um organosulfurado de odor desagradável devido à sua baixa pressão de vapor; e o 3-methyl-3-Buten-1-ol (Isoprenol) que é um hemiterpeno (C5) produzido industrialmente como um intermediário para o Prenol (3-metilbut-2-en-1-ol).

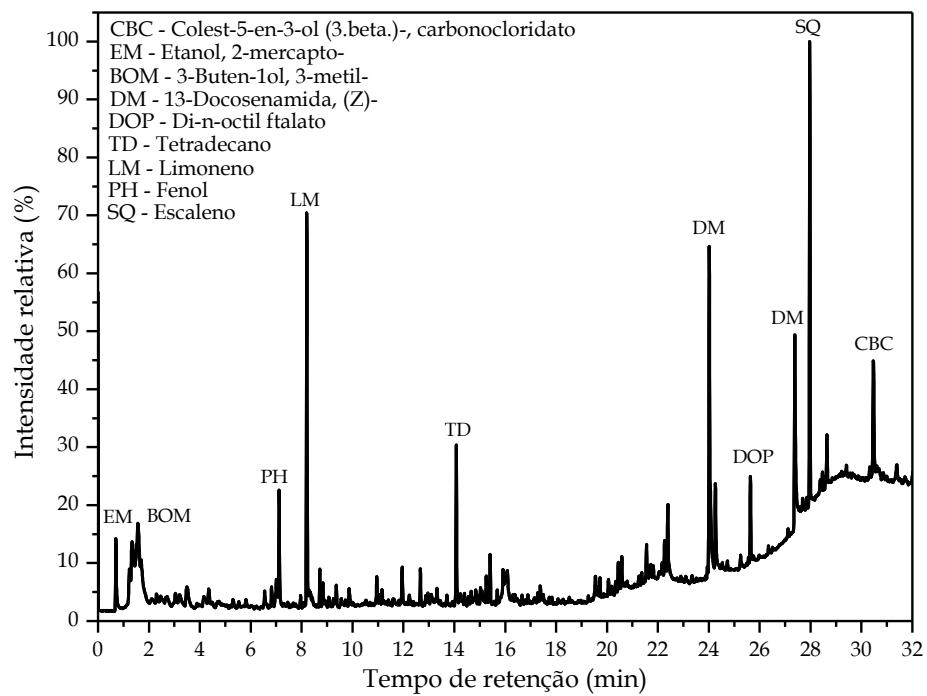


Figura 4.22 - Cromatograma do vapor gerado na pirólise analítica da casca de macadâmia a temperatura de 450°C.

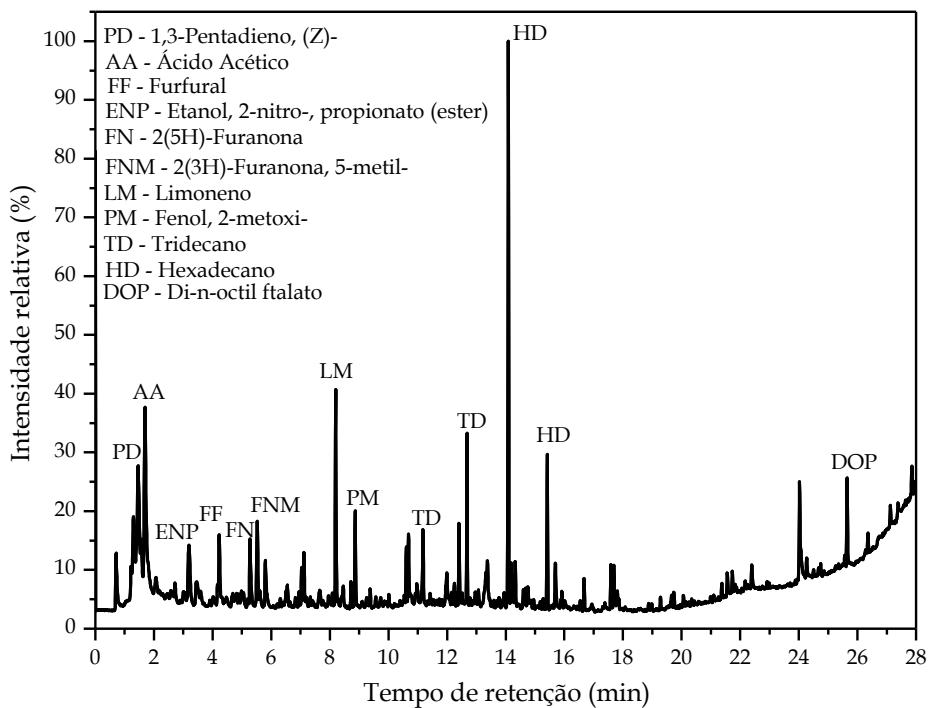


Figura 4.23 - Cromatograma do vapor gerado na pirólise analítica da casca de macadâmia a temperatura de 550°C.

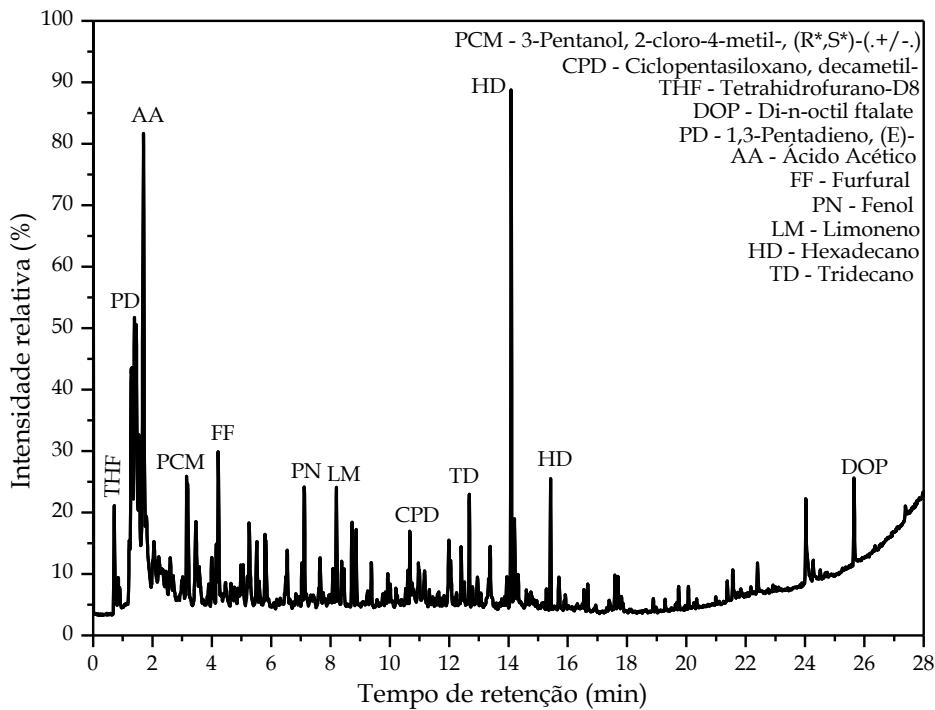


Figura 4.24 - Cromatograma do vapor gerado na pirólise analítica da casca de macadâmia a temperatura de 650°C.

Tabela 4.15 – Principais compostos identificados na pirólise analítica da casca de macadâmia à 450, 550, 650°C.

Categoria	Composto	(Continua)		
		450°C	550°C	650°C
Alcanos	Tetradecano	2,01	-	-
	Heneicosano	1,31	-	-
	Esqualano	15,06	-	-
	Heptacosano	0,76	-	-
	Tetratetracontano	1,14	-	-
	Tetratriacontano	0,72	-	-
	Dodecano	-	-	0,64
Alcenos	Tridecano	-	3,69	1,52
	Hexadecano	-	7,60	8,74
	1-Deceno	-	-	0,67
	(E)-2-Buteno	-	-	6,31
Alcadienos	(Z)-2-Deceno	-	-	1,23
	3-metileno-Heptano	-	-	2,23
	(E)-1,3-Pentadieno	-	-	10,05
Aromáticos	(Z)-1,3-Pentadieno	-	5,65	-
	Estireno	-	0,79	2,16
	Tolueno	-	-	2,10
Álcoois	o-Xileno	-	-	0,63
	3-metil-3-Buten-1-ol	3,53	-	4,37
	(3β)-Colest-4,6-dien-3-ol	0,49	-	-
	β-Sitosterol	2,14	1,47	-
	2-Etil-1-Hexanol	-	-	0,81

Categoria	Composto	(Continuando)		
		450°C	Área (%) 550°C	650°C
Aldeídos	3-metoxi-Propanal	-	2,71	-
	Furfural	-	2,54	1,79
	5-metil-2-Furancarboxaldeido	-	0,66	-
	3-hidroxi-4-metoxi-Benzaldeido	-	1,30	-
Ácidos carboxílicos	4-Hidroxi-2-metoxicinamaldeido	-	2,17	1,02
	ácido Dodecanóico	0,66	-	-
	ácido n-Hexadecanoico	1,28	-	-
	ácido Acético, metoxi-	2,04	-	-
	ácido Acético	-	15,22	6,81
Cicloalceno	ácido Propanóico	-	-	1,66
	Limoneno	8,35	3,95	4,92
Cetonas	2-Ciclopenten-1-ona	-	0,58	-
	2-Ciclopenteno-1,4-diona	-	0,64	-
	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-Etanona	-	0,63	-
	Acetona	-	-	1,25
Nitrogenados	2,5-Pirrolidinadiona	0,55	-	-
	Indol	0,63	-	-
	Oleanitrilo	1,34	-	-
	Octadecanamida	2,53	-	-
	(Z)-13-docosenamida	17,39	-	-
	Tetradecanamida	3,22	-	-
	ácido 3-pirrolidin-2-il-propionico	0,69	-	-
	Benzenoacetonitrila, α -acetil	0,62	-	-
	L-alanina, N-metil-	-	4,67	-
	(S)-(+)-2-amino-3-metil-1-butanol	-	1,80	-
Fenóis	Etanol, 2-nitro-, propionato (ester)	-	4,65	-
	3-Pirazolidinona, 1,4-dimetil	-	1,94	-
	Hidrazinacarboxamida, N,N-difenil-	-		2,04
	Fenol	2,27	0,94	0,95
	3-metil-Fenol,	0,61	3,41	0,89
	2-metoxi-Fenol (guaiacol)	-	-	0,90
	2-metoxi-4-methyl-Phenol	-	2,15	-
Lactonas	1,2-Benzenodiol	-	1,76	-
	4-metil-1,2-Benzenodiol,	-	1,04	-
	2-Metoxi-4-vinilfenol	-	3,14	0,60
	2-metoxi-4-(1-propenil)- Fenol	-	2,01	-
Éteres	4-((1E)-3-Hidroxi-1-propenil)-2-metoxifenol	-	2,76	-
	2(5H)-Furanona	-	3,22	0,90
	5-metil-2(3H)-Furanona	-	2,13	-
Ésteres	1,4-Dioxaspiro[2,4]Heptan-5-one	-	0,62	-
	Dimetil éter	-	0,84	1,57
	2,2'-bioxirano, (R*,R*)-(.+/-.)	-	0,92	-
	Tetrahidrofurano-D8	-	2,68	5,19
Anidridos	ácido 3-metil-2-butenóico, heptadecil éster	0,60	-	-
	ácido Dicloroacetico, Tetradecil éster	0,67	-	-
	di-n-octil ftalato	2,74	1,22	1,73
	ácido 9-hexadecenóico, octadecil éster	0,64	-	-
	ácido Hexadecanoico, Hexadecil éster	0,53	-	-
Anidridos	ácido 1,2-Benzenodicarboxílico, dipentil éster	-	-	0,57
	Anidrido Ftalico	-	-	0,91

Categoria	Composto	(Conclusão)		
		450°C	550°C	650°C
Silicatos	decametil Ciclopentasiloxano	-	-	8,64
	hexadecametil-Ciclooctasiloxano	-	-	1,77
	Octasiloxano,			
	1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15- Hexadecametil- 3-Isopropoxi-1,1,1,7,7,7-hexametil-3,5,5- tris(trimetilsiloxi)tetrasiloxano	-	-	0,86
Organossulfurados	2-mercaptop-Etanol	7,29	-	-
	dissulfeto Carbono	3,30	-	-
	Dihidro-2-(3H)-Tiofenona	-	0,76	-
Organofluorados	3-Pentanol, 2-cloro-4-metil-, (R*,S*)-(.+/-.)	-	-	2,18
	2-metiloctadecanodi-7,8-ol, 7-o-trifluoroace	0,48	-	-
Organofosforados	metil Fosfina	1,53	-	-
Organobromados	2-bromo-Hexano	-	0,66	-
Organoclorados	Colest-5-en-3-ol (3β)-, carbonocloridato	4,54	-	-
Açúcares	1,6-Anidro-β-D-glucopiranose (levoglucosano)	-	5,46	-

Nas temperaturas de 450 e 550°C foi observado ainda a formação de betasitosterol, composto natural similar ao colesterol, que é um aliado da saúde cardiovascular, além de atuar na redução dos níveis de cortisol, hormônio relacionado ao aumento da compulsão alimentar e do acúmulo de gordura na região abdominal.

Nas temperaturas de 550 e 650°C não foram observados os mesmos compostos principais gerados na pirólise rápida da casca de macadâmia na temperatura de 450°C. À 550°C foram produzidos principalmente: ácido Acético, (Z)-1,3-Pentadieno (cis-Piperíleno), Hexadecano. Já na temperatura de reação de 650°C, os principais compostos gerados na pirólise rápida da casca de macadâmia foram: Tetrahidrofurano-D8, (E)-1,3-Pentadieno (trans-Piperíleno), ácido Acético, Limoneno, Hexadecano e Decametil-ciclopentasiloxano, um silicato com a fórmula $[(CH_3)_2SiO]_5$ comumente usado em cosméticos, tais como desodorantes, protetor solar, sprays para cabelo e hidratantes para pele.

Nas temperaturas de 550 e 650°C, destaca-se a ocorrência de Hexadecano que também é conhecido como cetano, pois trata-se de um alcano, com formula química $C_{16}H_{34}$, usado muitas vezes para determinar o índice de cetano, uma medida da detonação (faixa de potência) do diesel combustível. Quanto maior o número de

cetano, menor é o atraso da ignição e uma melhor qualidade de combustão é conferida ao combustível.

Foi observado que as maiores temperaturas da pirólise (550°C e 650°C) favoreceram a formação de ácido acético, o que pode contribuir para aumentar a acidez de bio-óleo. Na menor temperatura (450°C) não foi observado a formação deste ácido, entretanto foram observados a formação menos significativa de outras ácidos carboxílicos de cadeias maiores tais como ácido dodecanóico, ácido n-hexadecanóico e ácido metoxi-acético. Esta formação de ácidos, especialmente o ácido acético, está relacionada com a degradação da hemicelulose durante a pirólise (KANAUJIA *et al.*, 2014).

A formação de aldeídos é mais significativa na temperatura intermediária (550°C), acompanhada de traços de Furfural e 4-Hidroxi-2-metoxicinamaldeido na maior temperatura (650°C). Estas duas últimas substâncias estão relacionadas com a degradação de lignina e celulose nas condições de pirólise (KANAUJIA *et al.*, 2014). Na menor temperatura (450°C) não foi observada a formação de aldeídos.

Ainda, foi observada a presença de compostos fenólicos em todas as temperaturas, tal como o guaiacol (2-methoxy-fenol) e o Fenol. Entretanto na temperatura de 550°C foi observada a formação mais significativa de outros compostos fenólicos. A formação de compostos fenólicos está intimamente relacionada com a degradação da lignina durante a pirólise (KANAUJIA *et al.*, 2014).

Compostos nitrogenados foram gerados principalmente na menor temperatura (450°C), com destaque para a (Z)-13-Docosenamida (Erucamida). Na maior temperatura (650°C) houve somente a presença de traços de Semicarbazida (Hidrazinacboxamida, N,N-difenil-) que é usada na preparação de produtos farmacêuticos, incluindo nitrofuranos antibacterianos (furazolidona, nitrofurazona, nitrofurantoína) e compostos relacionados. Provavelmente, nas temperaturas de 550 e 650°C, ocorre a fragmentação das moléculas nitrogenadas em NOx e hidrocarbonetos saturados e insaturados, tais como o Hexadecano (cetano) e o (E)-1,3-Pentadieno (C₅H₈).

Somente à 550°C foi observada a formação de Levoglucosano (1,6-Anhydro- β -D-glucopiranose) que é um composto orgânico com uma estrutura cílica de seis carbonos ($C_6H_{10}O_5$), formado a partir da pirólise de carboidratos, tal como a celulose (KANAUJIA *et al.*, 2014).

Os cromatogramas e a relação completa de compostos gerados na pirólise da casca de macadâmia estão disponíveis no Apêndice E.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

As análises termogravimétricas dinâmicas possibilitaram entender o comportamento da pirólise da casca de macadâmia. Foi possível observar quatro etapas distintas de perda de massa: perda de água (até 450 K); hemicelulose e extrativos (500 a 625 K); celulose (600 a 700 K) e lignina remanescente (660 a 850 K). Os picos de devolatilização dos extrativos e da lignina foram sobrepostos pelos picos de devolatilização dos outros subcomponentes. As curvas de taxa de perda de massa apresentaram deslocamento dos picos principais para maiores temperaturas à medida que foi aumentada a taxa de aquecimento, devido provavelmente aos efeitos combinados da transferência de calor e cinética da decomposição.

A estimativa da energia de ativação global da pirólise de casca de macadâmia empregando os métodos isoconversionais Ozawa, Starink e K-A-S foi de 182 kJ/mol, enquanto com o método de Kissinger resultou em um valor próximo, porém superior de 189 kJ/mol. Os métodos de Ozawa, Starink e K-A-S apresentaram retas do ajuste linear aproximadamente paralelas, indicando um comportamento cinético semelhante para uma faixa de conversão de 10 a 80%.

A análise de sensibilidade paramétrica do modelo RPI revelou que a energia de ativação foi o parâmetro que mais influenciou a conversão da casca de macadâmia, seguido pela fração mássica de subcomponente e fator pré-exponencial de equação de Arrhenius. Os maiores coeficientes de sensibilidade relativa foram obtidos no início da conversão para os parâmetros relacionados à lignina. Além disso, a contribuição dos extrativos no modelo de RPI foi tão importante quanto à contribuição da hemicelulose.

As medidas de não linearidade mostraram que a estimativa dos parâmetros para o modelo RPI tradicional (com dependência de temperatura do tipo Arrhenius) apresenta problemas com a confiabilidade estatística. Já as medidas de não

linearidade dos parâmetros estimados com o modelo RPI reparametrizado não foram significativas, garantindo a validade estatística dos parâmetros estimados pelo método dos mínimos quadrados.

Houve uma boa concordância entre os dados experimentais e as previsões do modelo RPI reparametrizado. Os valores de energia de ativação estimados para cada componente foram: extrativos (193-202 kJ/mol), hemicelulose (125-140 kJ/mol), celulose (226-262 kJ/mol) e lignina (62-77 kJ/mol).

As curvas características de queda de pressão em função da velocidade do ar de um leito de jorro cônico operando com mistura de casca de macadâmia e areia, nas combinações das condições: fração mássica da biomassa 25, 50 e 75% e altura de leito estático 0,06, 0,08 e 0,10 m, apresentaram comportamento fluidodinâmico típico de um leito de jorro com monopartículas.

A partir dos resultados obtidos para fluidodinâmica das misturas de areia e casca de macadâmia em leito de jorro, conclui-se que misturas com frações mássicas de biomassa entre 25-75% são adequadas para proceder a pirólise, uma vez que regimes de jorro estáveis foram alcançados em todas as condições experimentais trabalhadas. Entretanto, deve-se analisar se a quantidade de areia nas misturas é suficiente para aquecer a biomassa de forma adequada e assim, aumentar a eficiência de conversão no reator.

A condição de jorro mínimo variou significativamente nas condições experimentais estudadas. A velocidade de jorro mínimo, e sua respectiva queda de pressão, aumentam diretamente com a altura do leito estático e diminuem com a fração mássica da casca de macadâmia. Os leitos com maiores alturas e menores frações de biomassa são mais pesados, resultando em maiores valores de queda de pressão e vazão de ar para manter o regime de jorro.

Foram propostas novas correlações para velocidade do ar e queda de pressão na condição de jorro mínimo, sendo que a definição das propriedades efetivas de

Asif (2010) foi mais apropriada para representar a mistura casca de macadâmia e areia.

A segregação da mistura biomassa-areia foi mais acentuada na base do leito, havendo uma fração majoritária de areia em relação à casca de macadâmia nesta posição axial. Por possuir menor massa específica e diâmetro, a casca de macadâmia é arrastada com maior facilidade para o topo do leito. Nas outras regiões axiais, para todas as condições estudadas, foram observados níveis de segregação aceitáveis para um processo de pirólise de biomassa, de maneira a não comprometer a mistura das partículas no leito de jorro. Porém, no caso de processos contínuos, é recomendado que a alimentação da biomassa seja realizada na parte inferior do leito, de forma a evitar o aumento da segregação.

A micropirólise analítica da casca da macadâmia foi realizada para investigar as características dos vapores formados pela decomposição de seus principais constituintes. Foi verificado a presença de moléculas de caráter altamente apolar e de polaridade intermediária, como hidrocarbonetos alifáticos de cadeia normal e ramificada (parafinas), hidrocarbonetos alicíclicos (cicloparafinas), olefinas (normais, ramificadas e cíclicas) e aromáticos (simples, policíclicos e substituídos). E ainda, foram identificados outros compostos químicos de interesse industrial com características polares e altamente polares que consistem, principalmente, de moléculas oxigenadas tais como os carboxilatos, carbonilas, éteres de arila, fenóis e álcoois.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de dar continuidade a este trabalho, seguem algumas sugestões para futuras investigações:

- Realizar a pirólise catalítica da casca de macadâmia, adicionando para isso, sais inorgânicos ou mesmo zeólitas, para verificar a influência desses componentes tanto na perda de massa nos ensaios de termogravimetria, quanto na composição dos vapores durante a micropirólise analítica;

- Estudar o efeito da geometria do leito de jorro sobre a fluidodinâmica da mistura areia-biomassa;
- Ampliar as correlações para velocidade do ar e queda de pressão na condição de jorro mínimo, empregando dados de misturas de biomassas e areia com características físicas diferentes.
- Realizar pirólise da casca de macadâmia em leito fixo, avaliando a influência da temperatura, taxa de aquecimento, e diâmetro das partículas sobre o rendimento e características dos produtos.
- Simular as condições experimentais empregadas no leito de jorro cônicos por meio da técnica de Fluidodinâmica Computacional (CFD). E uma vez definido os modelos que melhor descrevem este processo, investigar uma faixa mais ampla de condições experimentais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOUTBOUL, H.; KERZNER, A. L.; SCHMIDELL, W. Modelo Matemático para fermentação alcoólica - Análise de Parâmetros, **Revista Brasileira de Engenharia Química**, v. 11, p. 35-42, 1988.
- ACIKGOZ, C.; KOCKAR, O. M. Characterization of slow pyrolysis oil obtained from linseed (*Linum usitatissimum* L.). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, p. 151-154, 2009.
- AGUADO, R.; OLAZAR, M.; GAISA, N. B.; PRIETO, R.; BILBAO, J. Kinetics of polystyrene pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 92, p. 91-99, 2003.
- AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. Joint convention of four electrical institutes. **Research Report Chiba Institute and Technology**, v. 16, p. 22-31, 1971.
- ALBUQUERQUE JÚNIOR, E. C.; MÉNDEZ, M. O. A., COUTINHO, A. R.; FRANCO, T. T. Removal of cyanobacteria toxins from drinking water by adsorption on activated carbon fibers. **Materials Research**, v. 11, p. 371-380, 2008.
- ALMEIDA, P. S. **Análise da fluidodinâmica da casca de cacau em leito de jorro - estudo experimental e simulação via CFD**. 2016. Dissertação (Mestrado em Energia) - Programa De Pós-Graduação Em Energia, Universidade Federal do Espírito Santo, 2016.
- ALVES, T. S.; BARBOSA, R.; ANGRIZANI, C. C.; COUTINHO, M. G.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Efeito do co-intercalante CIS-13-docosenamida na morfologia e propriedades mecânicas de compósitos polipropileno/argila organofílica. **Polímeros**, v.23, n.5, p. 672-677, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTINGAND MATERIALS (ASTM). E871-82: **Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels**, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTINGAND MATERIALS (ASTM). E872-82: **Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels**, 1998.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTINGAND MATERIALS (ASTM). E1534-93: **Standard Test Method for Determination of Ash Content of Particulate Wood Fuels**, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). D3172: **Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke**, 2013.

AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; ARTETXE, M.; ELORDI, G.; OLAZAR, M.; BILBÃO, J. Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 59, p. 23-31, 2012.

AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; ALVAREZ, J.; MOREIRA, R.; DUARTE, G.; NUNES, J.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Flash pyrolysis of forestry residues from the Portuguese Central Inland Region within the framework of the BioREFINA-Ter. **Bioresource Technology**, v. 129, p. 512-518, 2013.

ANTAL JR., M. J.; ALLEN, S. G.; DAI, X.; SHIMIZU, B.; TAM, M. S.; GRONLI, M. Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 4024-4031, 2000.

ARTETXE, M.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; BARBARIAS, I.; ARREGI, A.; AGUADO, R.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Styrene recovery from polystyrene by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Waste Management**, v. 45, p. 126-133, 2015.

ASIF, M. Minimum fluidization velocities of binary-solid mixtures: Model comparison. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 4, p. 158-162, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 11956: Coque - Determinação do poder calorífico superior - Método de ensaio, 2014.

BACELOS, M.S. **Análise do comportamento da fluidodinâmica do leito de jorro com misturas de tamanho de partículas**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

BACELOS, M. S.; FREIRE, J. T. Segregação de partículas esféricas em leitos de jorro cônicos. In: FREIRE, J. T.; FERREIRA, M. C (Org.). **Aplicações em Sistemas Particulados**. São Carlos: Suprema, 2009, v. 1, p. 96-112.

BACELOS, M. S.; CAMARGO, C. F. S.; SILVEIRA, A. M.; FREIRE, J. T. Local heat-transfer coefficient of immersed cylindrical surface in fluidized and vibrated fluidized beds. **Chemical Engineering and Processing**, v. 50, p. 1152-1159, 2011.

BADA, S. O.; FALCON, R. M. S., FALCON, L. M., MAKHULA, M. J. Thermogravimetric investigation of macadamia nut shell, coal, and anthracite

- in different combustion atmospheres. **Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, v. 115, p. 741-746, 2015.
- BAI, D.; MASUDA, Y.; NAKAGAWA, N.; KATO, K. Hydrodynamic behavior of a binary solids fluidized bed. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 29, p. 211-216, 1996.
- BARCELOS, K. M. **Análise do potencial do leito de jorro como reator para pirólise da casca de coco: estudo experimental e simulação via CFD**. 2016. Dissertação (Mestrado em Energia) - Programa De Pós-Graduação Em Energia, Universidade Federal do Espírito Santo, 2016.
- BARROZO, M.; ACHCAR, J.; SARTORI, D.; FREIRE, J. Discrimination of equilibrium moisture equations for soybean using nonlinearity measures. **Drying Technology**, v. 14, p. 1779-1794, 1996.
- BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis: practical design and theory**. Oxford: Elsevier, 2010.
- BATES, B. C. Nonlinear, discrete flood event models, 2. Assessment of statistical nonlinearity. **Journal Hydrology**, v. 99, p. 77-89, 1988.
- BATES, D. M.; WATTS, D. G. Relative Curvature Measures of Nonlinearity. **Journal of the Royal Statistical Society: Series B**, v.42, p.1-25, 1980.
- BORINI, G. B.; ANDRADE, T. C.; FREITAS, L. A. P. Hot melt granulation of coarse pharmaceutical powders in a spouted bed, **Powder Technology**, v. 89, p. 520-527, 2009.
- BORTOLOTTI, C. T. **Estudo experimental da fluidodinâmica de uma mistura de resíduos de acerola e soja em leito de jorro**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.
- BORTOLOTTI, C. T.; SANTOS, K. G.; FRANCISQUETTI, M. C. C.; DUARTE, C. R.; BARROZO, M. A. S. Hydrodynamic Study of a Mixture of West Indian Cherry Residue and Soybean Grains in a Spouted Bed, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 91, p. 1871-1880, 2013.
- BOX, M. J. Bias in Nonlinear Estimation. **Journal of the Royal Statistical Society: Series B**, v.33, p.171-201, 1971.
- BRIDGWATER, T. Biomass for energy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, n. 12, p. 1755-1768, 2006.

- BRIDGEWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass Bioenergy**, v. 38, p. 68-94, 2012.
- CARRIER, M.; JOUBERT, J.; DANJE, S.; HUGO, T.; GÖRGENS, J.; KNOETZE, J. H. Impact of the lignocellulosic material on fast pyrolysis yields and product quality. **Bioresource Technology**, v. 150, p. 129-138, 2013.
- CEYLAN, S.; TOPÇU, Y. Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 156, p. 182-188, 2014.
- ÇEPELIOGULLAR, O.; HAYKIRI-AÇMA, H.; YAMAN, S. Kinetic modelling of RDF pyrolysis: Model-fitting and model-free approaches. **Waste Management**, v. 48, p. 275-284, 2016.
- CHEN, B.; ZHOU, D.; ZHU, L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. **Environmental Science & Technology**, v. 42, p. 5137-5143, 2008.
- CHEN, Z.; HU, M.; ZHU, X.; GUO, D.; LIU, S.; HU, Z.; XIAO, B.; WANG, J.; LAGHARI, M. Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 441-450, 2015.
- CHUN, Y.; SHENG, G.; CHIOU, C.T.; XING, B. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. **Environmental Science & Technology**, v. 38, p. 4649-4655, 2004.
- CIRO-VELÁSQUEZ, H. J.; CUNHA, R. L.; MENEGALLI, F. C. Drying of xanthan gum using Two-Dimensional Spouted Fluidized Bed (2DSFB) with Inert Particles: Performance and Rheological Considerations. **Drying Technology**, v. 28, p. 389-401, 2010.
- CONESA, J. A.; SAKURAI, M.; ANTAL JUNIOR, M. J. Synthesis of a high-yield activated carbon by oxygen gasification of macadamia nut shell charcoal in hot, liquid water. **Carbon**, v. 38, p. 839-848, 2000.
- COOK, H. H.; BRIDGEWATER, J. Segregation in spouted beds, **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 56, p. 636-638, 1978.
- CUNHA, F. G. **Estudo da extração mecânica de bixina das sementes de urucum em leito de jorro**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.

- DI BLASI, C., Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, p. 47-90, 2008.
- DRAPER, N. R.; SMITH, H. **Applied Regression Analysis**, New York: John Wiley and Sons, 1981.
- DUARTE, C. R. **Estudo experimental e de simulação da fluidodinâmica e recobrimento em leito de jorro**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.
- EL-SAYED, S. A.; MOSTAFA, M.E. Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG). **Energy Conversion and Management**, v. 85, p. 165-172, 2014.
- EPSTEIN, N.; GRACE, J. R. **Spouted and spout-fluid beds: fundamentals and applications**. New York: Cambridge University Press, 2011.
- EVANS, R. J.; MILNE, T. A. Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. **Energy Fuels**, v. 1 p. 123-137, 1987.
- GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Spanish biofuels heating value estimation. Part I: Ultimate analysis data. **Fuel**, v. 117, p. 1130-1138, 2014.
- GÓMEZ, C.; MANYÀ, J. J.; VELO, E.; PUIGJANER, L. Further applications of a revisited summative model for kinetics of biomass pyrolysis. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 901-906, 2004.
- GRONLI, M. G., VARHEGYI, G., DI BLASI, C. M., Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood, **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 41, p. 4201-4208, 2002.
- GU, X.; MA, X.; LI, L.; LIU, C.; CHENG, K.; LI, Z. Pyrolysis of poplar wood sawdust by TG-FTIR and Py-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 102, p. 16-23, 2013.
- GUTTMAN, I.; MEETER, D. A. On Beale's Measures of Non-Linearity. **Technometrics**, v. 7, p. 623-637, 1965.
- 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.

- HU, Z.; CHEN, Z.; LI, G.; CHEN, X.; HU, M.; LAGHARI, M.; WANG, X.; GUO, D. Characteristics and kinetic studies of *Hydrilla verticillata* pyrolysis via thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 194, p. 364-372, 2015.
- HUANG, Yu-Fong, Pei-Te Chiueh, Shang-Lien Lo. A review on microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Sustainable Environment Research, In Press, Accepted Manuscript, Available online 26 April 2016**.
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Key World Energy Statistics 2015**, Paris: 2015.
- ISHIKURA, T.; NAGASHIMA, H.; IDE, M. Hydrodynamics of a Spouted Bed with a Porous Draft Tube Containing a Small Amount of Finer Particles. **Powder Technology**, v. 131, p. 56-65, 2003.
- JENNINGS, J. S.; MACMILLAN, N. H. A tough nut to crack. **Journal of Materials Science**, v. 21, p. 1517-1524, 1986.
- KANAUJIA, P. K.; SHARMA, Y.K.; GARG, M.O.; TRIPATHI, D.; SINGH, R. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 55-74, 2014.
- KAUPP G.; KAUPP, M. Advanced fullerene-type texture and further features of the macadamia nutshell as revealed by optical 3D microscopy. **Scientific Research and Essay**, v. 2, p. 150-158, 2007.
- KAWAMOTO, H.; MURAYAMA, M. Pyrolysis behavior of levoglucosan as an intermediate in cellulose pyrolysis: polymerization into polysaccharide as a key reaction to carbonized product formation. **The Japan Wood Research Society**, v. 49, p. 469-473, 2003.
- KELLY, G. S. Squalene and its potential clinical uses. **Alternative Medicine Review**, vol. 4, p. 29-36, 1999.
- KUTLUOGLU, E.; GRACE, J. R.; MURCHIE, K. W.; CAVANAGH, P. H. Particle segregation in spouted beds. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 61, p. 308-324, 1983.
- 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.

- LI, L.; PETZOLD, L.; ZHU, W. Sensitivity analysis of differential-algebraic equations: a comparison of methods on a special problem. **Applied Numerical Mathematics**, v. 32, p. 161-174, 2000.
- LIN, Y. C.; CHO, J.; TOMPSETT, G.A.; WESTMORELAND, P.R.; HUBER, G.W. Kinetics and mechanism of cellulose pyrolysis. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 20097-20107, 2009.
- LIRA, T. S.; SANTOS, K. G.; MURATA, V. V.; GIANESELLA, M.; BARROZO, M. A. S. The use of nonlinearity measures in the estimation of kinetic parameters of sugarcane bagasse pyrolysis. **Chemical Engineering Technology**, v. 33, p. 1699-1705, 2010.
- LOBATO, F. S. **Otimização multi-objetivo para o projeto de sistemas de engenharia**, 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.
- LÓPEZ, G.; OLAZAR, M.; AGUADO, R.; BILBAO, J. Continuous pyrolysis of waste tyres in a conical spouted bed reactor. **Fuel**, v.89, n. 8, p. 1946-1952, 2010.
- MAHFUD, F. H. **Exploratory Studies on Fast Pyrolysis Oil Upgrading**. 2007. Thesis (Doctor of Philosophy) - Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Groningen, Groningen, 2007.
- MAIA, C.M.B.F.; ARAÚJO, L.F.; MADARI, B.E.; GAIOSO, F.L.; GUIOTOKU, M.; ALHO, C.F.B.V. **Casca de macadâmia (Macadamia integrifolia) e seu potencial para a produção de biocarvões**. Colombo: Embrapa Florestas, 2012.
- MANYÀ, J. J.; ARAÙZO, J. An alternative kinetic approach to describe the isothermal pyrolysis of micro-particles of sugar cane bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 139, p. 549-561, 2008.
- MCCLELLAN, A.; DEENIK, J.; UEHARA, G.; ANTAL, M. Effects of Flash Carbonized Macadamia Nutshell Charcoal on Plant Growth and Soil Chemical Properties. **The ASA-CSSA-SSSA International Annual Meetings**, November 4-8, 2007.
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 37-46, 2002.
- MEZAKI, R.; KITTRELL, J. R. Parametric sensitivity in fitting nonlinear kinetic models. **Industrial Engineering Chemistry**, v. 59, p. 63, 1967.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). **Resenha Energética Brasileira 2014**, Brasília: 2015

MORAES, J. P. S.; ROSA, M. F.; MARCONCINI, J. M. **Procedimentos para análise lignocelulósica**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010.

MUJUMDAR, A. S. **Handbook of Industrial Drying**, 3. ed., Boca Raton: CRC Press, 2006.

NGUYEN, C.; DO, D.D. Preparation of carbon molecular sieves from macadamia nut shells. **Carbon**, v. 33, p. 1717, 1995.

NIENOW, A. W.; CHEESEMAN, D. J. The effect of shape on the mixing and segregation of large particles in gas-fluidized bed of small nos. In: GRACE, J. R.; MATSEN, J. M. (Eds.). **Fluidization**. New York: Plenum Press, 1980, p. 373-380.

OJIMA, M.; DALL'ORTO, F.A.C.; BARBOSA, W; RIGITANO, O. **Macadamia integrifolia Maid. e Bet.** Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, Seção de Fruticultura de Clima Temperado, 2005.

OLAZAR, M.; SAN JOSE, M. J.; AGUAYO, A. T.; ARANDES, J. M; BILBAO, J. Stable Operation Conditions for Gas-Solid Contact Regimes in Conical Spouted Beds. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, p. 1784-1792, 1992.

OLAZAR, M.; SAN JOSE, M. J.; AGUAYO, A. T.; ARANDES, J. M.; BILBAO, J. Pressure drop in conical spouted beds. **The Chemical Engineering Journal**, v. 51, p. 53-60, 1993.

ÓRFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials - three independent reactions model, **Fuel**, v. 78, p. 349-358, 1999.

OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, p.1881-1886, 1965.

PALIPANE, K. B.; DRISCOLL, R. H. Moisture sorption characteristics of in-shell macadamia nuts. **Journal of Food Engineering**, v. 18, p. 63-76, 1992.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G.K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel**, v. 84, p. 487-494, 2005.

PENONI, E. S.; PIO, R.; RODRIGUES, F. A.; MARO, L. A. C.; COSTA, F. C. Análise de frutos e nozes de cultivares de nogueira-macadâmia. **Ciência Rural**, v. 41, p. 2080-2083, 2011.

- PERDONÁ, M. J.; MARTINS, A. M.; SUGUINO, E.; SORATTO, R. P. Nutrição e produtividade da noqueira macadâmia em função de doses de nitrogênio. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.48, n.4, p.395-402, 2013.
- PIMENTEL, L. D. A cultura da Macadâmia. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 29, p. 414-716, 2007.
- PIMENTEL, L. D.; SANTOS, C. E. M.; WAGNER JÚNIOR, A.; SILVA, V. A.; BRUCKNER, C. H. Estudos de viabilidade econômica na cultura da noz-macadâmia no Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.29, p. 500-507, 2007.
- PIZA, P. L. B. T; MORIYA, L. M. Cultivo da macadâmia no Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 36, p. 39-45, 2014.
- PIZA, P. L. B. T. Secagem e escoamento da noz macadâmia (*M. integrifolia*) em silo secador de fundo cônico. 2000. 94 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2000.
- POINERN, G. E. J.; SENANAYAKE, G.; SHAH, N.; THI-LE, X. N.; PARKINSON, G. M.; FAWCETT, D. Adsorption of the aurocyanide complex on granular activated carbons derived from macadamia nut shells – A preliminary study. **Minerals Engineering**, v. 24, p. 1694-1702, 2011.
- RASUL, M. G.; RUDOLPH, V.; CARSKY, M. Physical properties of bagasse. **Fuel**, v. 78, p. 905–910, 1999.
- RATKOWSKY, D. A. **Nonlinear Regression Analysis**. Nova York: Marcel Dekker Inc., 1983.
- RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. **Fuel**, v. 75, p. 987–998, 1996.
- RIEGEL, I.; MOURA, A. B. D.; MORISSO, F. D. P.; MELLO, F. S., Thermogravimetric analysis of the pyrolysis of *Acacia mearnsii* de Wild. Harvested in Rio Grande do Sul, Brasil, **Revista Árvore**, v. 32, p. 533–543, 2008.
- RODRIGUES, L. A.; RIBEIRO, L. A. S.; THIM, G. P., FERREIRA, R. R.; ALVAREZ-MENDEZ, M. O., COUTINHO, A. R. Activated carbon derived from macadamia nut shells: an effective adsorbent for phenol removal. **Journal of Porous Materials**, v.. 20, p. 619-627, 2013.
- SAN JOSÉ, M. J.; OLAZAR, M.; PEÑAS; F. J.; BILBAO, J. Segregation in conical spouted beds with binary and ternary mixtures of equidensity spherical

- particles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 33, p. 1838-1845, 1994.
- SANTOS, K. G. **Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.
- SANTOS, K. G.; LIRA, T. S.; GIANESELLA, M.; LOBATO, F. S.; MURATA, V. V.; BARROZO, M. A. S. Bagasse pyrolysis: a comparative study of kinetic models. **Chemical Engineering Communications**, v. 199, p. 109-121, 2012a.
- SANTOS, K. G.; LOBATO, F. S.; LIRA, T. S.; MURATA, V. V.; BARROZO, M. A. S. Sensitivity analysis applied to independent parallel reaction model for pyrolysis of bagasse. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 1989-1996, 2012b.
- SANTOS, K. G.; CAMPOS, A. V. P.; FERREIRA, L. V.; SANTANA, R. C.; BARROZO, M. A. S. Fluid Dynamics of a Sand-Biomass Mixture in a Spouted-Bed Reactor for Fast Pyrolysis, **Chemical Engineering & Technology**, v. 36, p. 2148-2154, 2013.
- SÃO JOSÉ, A. R. **Macadâmia: tecnologia de produção e comercialização**. Vitória da Conquista, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 1991.
- SCHNEIDER, L.M.; ROLIM, G.S.; SIBIERAJSKI, G.R.; PRELA-PANTANO, A.; PERDONÁ, M.J. Zoneamento Agroclimático de Nogueira-Macadâmia para o Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.34, p.515-524, 2012.
- SHEN, D. K.; GU, S.; BRIDGWATER, A. V. Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 87, p. 199-206, 2010.
- SHEN, D.; GU, S. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 6496-6504, 2009.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. **Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking**. Berlin: Springer-Verlag, 1998.

- SOBIERAJSKI, G.R.; FRANCISCO, V. L. F. S.; ROCHA, P.; GHILARDI, A.A.; MAIA, M.L. Noz Macadâmia: produção, mercado e situação no Estado de São Paulo. **Informações Econômicas**, v.36, p.25-36, 2006.
- SPOKAR, K. A. Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratios. **Carbon Management**, v. 1, p. 289–303, 2010.
- STARINK, M. J. A New Method for the Derivation of Activation-Energies from Experiments Performed at Constant Heating Rate. **Thermochimica Acta**, v. 288, p. 97, 1996.
- STEFANIDIS, S. D.; KONSTANTINOS, G. K.; LLIPOULOU, E. F.; MICHAILOF, C. M.; PILAVACHI, P. A.; LAPPAS, A. A. A Study of Lignocellulosic Biomass Pyrolysis via the Pyrolysis of Cellulose, Hemicellulose and Lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.105, p. 143-150, 2014.
- STREZOV, V.; PATTERSON, M.; ZYMLA, V.; FISHER, K.; EVANS, T. J.; NELSON, P. F. Fundamental aspects of biomass carbonization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, p. 91–100, 2007.
- TAHAM, T. **Extração da Bixina utilizando tecnologia supercrítica e leito de jorro**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). T222 om-02: **Acid-insolub lignin in wood and pulp**, 2006.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). T204 cm-97: **Solvent extractives of wood and pulp**, 2007.
- TEH, W. X.; HOSSAIN, M. M.; TO, T. Q.; ALDOUS, L. Pretreatment of Macadamia Nut Shells with Ionic Liquids Facilitates Both Mechanical Cracking and Enzymatic Hydrolysis. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, p. 992–999, 2015.
- TOLES, C. A.; MARSHALL, W. E.; JOHNS, M. M. Phosphoric Acid Activation of Nutshells for Metals and Organic Remediation: Process Optimization. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 72, p. 255-263, 1998.
- TURN, S. Q.; KEFFER, V.; STAACKMANN, M. **Analysis of Hawaii biomass energy resources for distributed energy applications**. Honolulu: Hawaii Natural Energy Institute, School of Ocean and Earth Sciences and Technology, University of Hawaii, 2002.

- VAMVUKA, V.; KAKARAS, E.; KASTANAKI, E.; GRAMMELIS, P. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. **Fuel**, v. 82, p. 1949–1960, 2003.
- VARGAS-MORENO, J. M.; CALLEJÓN-FERRE, A. J.; PÉREZ-ALONSO, J.; VELÁZQUEZ-MARTÍ, B. A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 3065–3083, 2012.
- 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, C. H.; MAI, Y. W. Deformation and fracture of macadamia nuts 0.2. Microstructure and fracture-mechanics analysis of nutshell. **International Journal of Facture**, v. 69, p. 67–85, 1994.
- 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.
- WU, W.; MEI, Y.; ZHANG, L.; LIU, R.; CAI, J. Effective Activation Energies of Lignocellulosic Biomass Pyrolysis. **Energy Fuels**, v. 28, p. 3916–3923, 2014.
- XIU, S.; WANG, N.; YI, W.; LI, B.; SHAHBAZI, G. Validation of Kinetic Parameter Values for Prediction of Pyrolysis Behavior of Corn Stalks in a Horizontal Entrained Flow Reactor, **Biosystems Engineering**, v. 100, p. 79-85, 2008.
- XU, Y.; CHEN, B. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 485–493, 2013.
- YIN, R.; RONGHOU LIU, YUANFEI MEI, WENTING FEI, SUN, X. Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers. **Fuel**, v. 112, p. 96–104, 2013.
- ZHANG, X.; NGUYEN, D.; PAICE, M. G.; TSANG, A.; RENAUD, S. Degradation of wood extractives in thermo-mechanical pulp by soybean lipoxygenase. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, p. 866-873, 2007.
- ZHANG, S.; DONG, Q.; ZHANG, L.; XIONG, Y. Effects of water washing and torrefaction on the pyrolysis behavior and kinetics of rice husk through TGA and Py-GC/MS. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 352–361, 2016.

APÊNDICE A

A.1 CÓDIGOS EM FORTRAN DA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

```

PROGRAM MAIN
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
EXTERNAL RES,JAC
PARAMETER (NY = 5) !numero de equações do modelo
PARAMETER (NP = 8) !numero de parâmetros analisados
PARAMETER (NEQ = NY*(NP+1)) !numero total de equações
PARAMETER (LRW = 500)
PARAMETER (LIW = 50)
DIMENSION Y(NEQ),RWORK(LRW),IWORK(LIW),YPRIME(NEQ),DELTA(NEQ)
DIMENSION INFO(30),SENPAR(NP)
COMMON/propriedades/Rg,HR,T0,n1,n2,n3,n4,c1,c2,c3,c4

!arquivos de saída dos dados
OPEN(unit=1,file='sensk.dat',status='unknown')
OPEN(unit=2,file='sensE.dat',status='unknown')
OPEN(unit=3,file='sol.dat',status='unknown')

!tolerâncias
RTOL = 1.0d-8, ATOL = 1.0d-8

!vetor INFO
DO i = 1,30
INFO(i) = 0
END DO

INFO(19) = NP      !numero de parametros analisados
INFO(21) = 1      !muda o fator de perturbacao
RWORK(16) = 1.0d-2 !fator de perturbacao
INFO(22) = NP      !numero de parametros analisados em RES

!parametros analisados
senpar(1) = 2.7822685d16 ! k1 (1/s)
senpar(2) = 2.9546641d9  ! k2 (1/s)
senpar(3) = 1.1430140d19 ! k3 (1/s)
senpar(4) = 8.6971670d2  ! k4 (1/s)
senpar(5) = 1.9953336d5 ! Ea1 (J/mol)
senpar(6) = 1.3215626d5 ! Ea2 (J/mol)
senpar(7) = 2.5826661d5 ! Ea3 (J/mol)
senpar(8) = 6.5812028d4 ! Ea4 (J/mol)

n1=1., n2=1., n3=1., n4=3.

c2=0.17436178, c3=0.36610114, c4= 0.40060927, c1=1-c2-c3-c4

T0 = 450.          ! initial temperature (K)
Rg = 8.3144d0      ! constante universal dos gases
HR = 10.0          ! taxa de aquecimento (K/s)

!Condições iniciais das eq. do modelo
X=0.0
Y(1) = 0.0 !X1o -initial conversion of X1      EXTRATIVOS
Y(2) = 0.0 !X2o -initial conversion of X2      HEMICELULOSE
Y(3) = 0.0 !X3o -initial conversion of X3      CELULOSE
Y(4) = 0.0 !X4o -initial conversion of X4      LIGNINA
Y(5) = 0.0 !XTo -initial conversion of XT      TOTAL

!modelo
aux = T0+HR/60*X
aux1 = senpar(1)*exp(-senpar(5)/(Rg*aux))
aux2 = senpar(2)*exp(-senpar(6)/(Rg*aux))
aux3 = senpar(3)*exp(-senpar(7)/(Rg*aux))
aux4 = senpar(4)*exp(-senpar(8)/(Rg*aux))

yprime(1) = aux1*(1-y(1))**n1
yprime(2) = aux2*(1-y(2))**n2
yprime(3) = aux3*(1-y(3))**n3

```

```

yprime(4) = aux4*(1-y(4))**n4
yprime(5) = c1*(aux1*(1-y(1))**n1)+c2*(aux2*(1-y(2))**n2)
#           +c3*(aux3*(1-y(3))**n3)+c4*(aux4*(1-y(4))**n4)

!condições iniciais das eq. de sensibilidade
DO i = 6,neq
y(i)      = 0.0
yprime(i) = 0.0
END DO

XOUT  = 1
DXOUT = 1
NOUT  = 2407
DO 170 IOUT=1,NOUT
CALL DDASPK (RES, NEQ, X, Y, YPRIME, XOUT, INFO, RTOL, ATOL,
*           IDID, RWORK, LRW, IWORK, LIW, RPAR, IPAR, JAC, PSOL,
*           SENPAR, G_RES, K_RES, T_RES, A_RES)
aux = T0+HR/60*X
WRITE(1,140)aux,y(10)*(2.7822685d16)/(y(5)+1d-20),
*           y(15)*(2.9546641d9)/(y(5)+1d-20),
*           y(20)*(1.1430140d19)/(y(5)+1d-20),
*           y(25)*(8.6971670d2)/(y(5)+1d-20)

WRITE(2,140)aux,y(30)*(1.9953336d5)/(y(5)+1d-20),
*           y(35)*(1.3215626d5)/(y(5)+1d-20),
*           y(40)*(2.5826661d5)/(y(5)+1d-20),
*           y(45)*(6.5812028d4)/(y(5)+1d-20)

WRITE(3,140)aux,y(5)

140   FORMAT(1X,E15.5,5(E16.5))
170   XOUT = XOUT + DXOUT

CONTINUE
STOP
END

SUBROUTINE RES(X,Y,YPRIME,CJ,DELTA,IRES,RPAR,IPAR,SENPAR)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
DIMENSION Y(*),YPRIME(*),DELTA(*),SENPAR(*)
COMMON/propriedades/Rg,HR,T0,n1,n2,n3,n4,c1,c2,c3,c4

aux = Temp(x)
aux1 = senpar(1)*exp(-senpar(5)/(Rg*aux))
aux2 = senpar(2)*exp(-senpar(6)/(Rg*aux))
aux3 = senpar(3)*exp(-senpar(7)/(Rg*aux))
aux4 = senpar(4)*exp(-senpar(8)/(Rg*aux))

DELTA(1) = yprime(1)-aux1*(1-y(1))**n1
DELTA(2) = yprime(2)-aux2*(1-y(2))**n2
DELTA(3) = yprime(3)-aux3*(1-y(3))**n3
DELTA(4) = yprime(4)-aux4*(1-y(4))**n4
DELTA(5) = yprime(5)-c1*(aux1*(1-y(1))**n1)-c2*(aux2*(1-y(2))**n2)
#           -c3*(aux3*(1-y(3))**n3)-c4*(aux4*(1-y(4))**n4)

RETURN
END

SUBROUTINE JAC(X,Y,YPRIME,PD,CJ,RPAR,IPAR,SENPAR,IJAC)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
DIMENSION Y(*),YPRIME(*),PD(4,4),SENPAR(*)
RETURN
END

DOUBLE PRECISION FUNCTION Temp(x)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(a-h,o-z)
COMMON/propriedades/Rg,HR,T0,n1,n2,n3,n4,c1,c2,c3,c4
Temp = HR/60.0*x+T0
RETURN
END

```

A.2 CÓDIGOS EM MATLAB DO MODELO RPI

```

function inverse
% programa principal para a estimação de parâmetros utilizando o algoritmo
% de Evolução Diferencial
% subrotinas: differential_evolution.m (algoritmo de Evolução Diferencial)
%             eval_objective.m (função objetivo)
%             graficosDTG (simula o sistema de equações diferenciais a
%                           partir dos parâmetros obtidos pelo otimizador)

clc, clear all, close all, format long

initial_time = cputime;
VTR = 1.e-10;
D = 8;           % número parâmetros estimados

xref=[1.5478220e+010  1.4008699e+005  5.9438037e+018  2.5477627e+005...      3.2909443e+003
6.8157167e+004  8.7342162e+016  2.0485371e+005];

XVmin = [0.9*xref(1) 0.9*xref(2) 0.9*xref(3) 0.9*xref(4) 0.9*xref(5)... 0.9*xref(6)
0.9*xref(7) 0.9*xref(8)];
XVmax = [1.1*xref(1) 1.1*xref(2) 1.1*xref(3) 1.1*xref(4) 1.1*xref(5)... 1.1*xref(6)
1.1*xref(7) 1.1*xref(8)];

NP = 20;          % tamanho da população
itermax = 10000;  % número máximo de iterações (gerações)
F = 0.8;          % taxa de perturbação
CR = 0.8;          % probabilidade de cruzamento
strategy=7;        % estratégia para geração de candidatos a solução
refresh=10;

load dados_casca_10.txt;    % pontos experimentais

y=dados_casca_10;

% algoritmo de Evolução Diferencial
[X,FO,NF]=differential_evolution('eval_objective',VTR,D,XVmin,XVmax,y,NP,itermax,F,CR,strategy
,refresh);

limites=[XVmin; X; XVmax];
save limites.txt limites -ASCII, open limites.txt

final_time = 1/60*(cputime-initial_time);
fprintf(1,' time of execution (in minutes) = %f\n',final_time);

graficosDTG(X,y)

%*****%
% subrotina: differential_evolution.m

function [bestmem,bestval,nfeval] =
de(fname,VTR,D,XVmin,XVmax,y,NP,itermax,F,CR,strategy,refresh);
% minimization of a user-supplied function with respect to x(1:D),
% using the differential evolution (DE) algorithm of Rainer Storn
% (http://www.icsi.berkeley.edu/~storn/code.html)
%
% Special thanks go to Ken Price (kprice@solano.community.net) and
% Arnold Neumaier (http://solon.cma.univie.ac.at/~neum/) for their
% valuable contributions to improve the code.
%
% Strategies with exponential crossover, further input variable
% tests, and arbitrary function name implemented by Jim Van Zandt
% <jrv@vanzandt.mv.com>, 12/97.
%
% Output arguments:
% -----
% bestmem      parameter vector with best solution
% bestval      best objective function value
% nfeval       number of function evaluations
%
% Input arguments:
% -----
%
% fname        string naming a function f(x,y) to minimize

```

```

% VTR      "Value To Reach". devec3 will stop its minimization
%          if either the maximum number of iterations "itermax"
%          is reached or the best parameter vector "bestmem"
%          has found a value f(bestmem,y) <= VTR.
% D          number of parameters of the objective function
% XVmin     vector of lower bounds XVmin(1) ... XVmin(D)
%          of initial population
%          *** note: these are not bound constraints!! ***
% XVmax     vector of upper bounds XVmax(1) ... XVmax(D)
%          of initial population
% y          problem data vector (must remain fixed during the
%          minimization)
% NP         number of population members
% itermax    maximum number of iterations (generations)
% F          DE-stepsize F from interval [0, 2]
% CR         crossover probability constant from interval [0, 1]
% strategy   1 --> DE/best/1/exp      6 --> DE/best/1/bin
%          2 --> DE/rand/1/exp      7 --> DE/rand/1/bin
%          3 --> DE/rand-to-best/1/exp 8 --> DE/rand-to-best/1/bin
%          4 --> DE/best/2/exp      9 --> DE/best/2/bin
%          5 --> DE/rand/2/exp      else DE/rand/2/bin
%          Experiments suggest that /bin likes to have a slightly
%          larger CR than /exp.
% refresh    intermediate output will be produced after "refresh"
%          iterations. No intermediate output will be produced
%          if refresh is < 1

% The first four arguments are essential (though they have
% default values, too). In particular, the algorithm seems to
% work well only if [XVmin,XVmax] covers the region where the
% global minimum is expected. DE is also somewhat sensitive to
% the choice of the stepsize F. A good initial guess is to
% choose F from interval [0.5, 1], e.g. 0.8. CR, the crossover
% probability constant from interval [0, 1] helps to maintain
% the diversity of the population and is rather uncritical. The
% number of population members NP is also not very critical. A
% good initial guess is 10*D. Depending on the difficulty of the
% problem NP can be lower than 10*D or must be higher than 10*D
% to achieve convergence.
% If the parameters are correlated, high values of CR work better.
% The reverse is true for no correlation.

% default values in case of missing input arguments:
% VTR = 1.e-6;
% D = 2;
% XVmin = [-2 -2];
% XVmax = [2 2];
% y=[];
% NP = 10*D;
% itermax = 200;
% F = 0.8;
% CR = 0.5;
% strategy = 7;
% refresh = 10;

% Cost function:    function result = f(x,y);
%                   has to be defined by the user and is minimized
%                   w.r. to x(1:D).
% Example to find the minimum of the Rosenbrock saddle:
% -----
% Define f.m as:
%           function result = f(x,y);
%           result = 100*(x(2)-x(1)^2)^2+(1-x(1))^2;
%           end
% Then type:
% 
% VTR = 1.e-6;
% D = 2;
% XVmin = [-2 -2];
% XVmax = [2 2];
% [bestmem,bestval,nfeval] = devec3("f",VTR,D,XVmin,XVmax);

% The same example with a more complete argument list is handled in
% run1.m
%
% About devec3.m

```

```

% -----
% Differential Evolution for MATLAB
% Copyright (C) 1996, 1997 R. Storn
% International Computer Science Institute (ICSI)
% 1947 Center Street, Suite 600
% Berkeley, CA 94704
% E-mail: storn@icsi.berkeley.edu
% WWW: http://http.icsi.berkeley.edu/~storn
%
% devec is a vectorized variant of DE which, however, has a
% property which differs from the original version of DE:
% 1) The random selection of vectors is performed by shuffling the
%    population array. Hence a certain vector can't be chosen twice
%    in the same term of the perturbation expression.
%
% Due to the vectorized expressions devec3 executes fairly fast
% in MATLAB's interpreter environment.
%
% This program is free software; you can redistribute it and/or modify
% it under the terms of the GNU General Public License as published by
% the Free Software Foundation; either version 1, or (at your option)
% any later version.
%
% This program is distributed in the hope that it will be useful,
% but WITHOUT ANY WARRANTY; without even the implied warranty of
% MERCHANTABILITY or FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. See the
% GNU General Public License for more details. A copy of the GNU
% General Public License can be obtained from the
% Free Software Foundation, Inc., 675 Mass Ave, Cambridge, MA 02139, USA.

%----Check input variables-----
err=[];
if nargin<1, error('de 1st argument must be function name'); else
  if exist(fname)<1; 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 length(XVmin)~=D; err(1,length(err)+1)=4; end; end;
if nargin<5, XVmax = [2 2]; else
  if length(XVmax)~=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 = 250; else
  if length(itermax)~=1; err(1,length(err)+1)=8; end; end;
if nargin<9, F = 0.8; else
  if length(F)~=1; err(1,length(err)+1)=9; end; end;
if nargin<10, CR = 0.5; else
  if length(CR)~=1; err(1,length(err)+1)=10; end; end;
if nargin<11, strategy = 7; else
  if length(strategy)~=1; err(1,length(err)+1)=11; end; end;
if nargin<12, refresh = 10; else
  if length(refresh)~=1; err(1,length(err)+1)=12; end; end;
if length(err)>0
  fprintf(stdout,'error in parameter %d\n', err);
  usage('de
(string,scalar,scalar,vector,vector,any,integer,integer,scalar,scalar,integer,integer)');
end

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

%----Initialize population and some arrays-----

```

```

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

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

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

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

%-----Evaluate the best member after initialization-----

ibest    = 1;                   % start with first population member
val(1)   = feval(fname,pop(ibest,:),y);
bestval  = val(1);              % best objective function value so far
nfeval   = nfeval + 1;
for i=2:NP
    val(i) = feval(fname,pop(i,:),y);
    nfeval = nfeval + 1;
    if (val(i) < bestval)          % if member is better
        ibest = i;                 % save its location
        bestval = val(i);
    end
end
bestmemit = pop(ibest,:);        % best member of current iteration
bestvalit = bestval;             % best value of current iteration

bestmem = bestmemit;             % best member ever

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

pm1 = zeros(NP,D);              % initialize population matrix 1
pm2 = zeros(NP,D);              % initialize population matrix 2
pm3 = zeros(NP,D);              % initialize population matrix 3
pm4 = zeros(NP,D);              % initialize population matrix 4
pm5 = zeros(NP,D);              % initialize population matrix 5
bm  = zeros(NP,D);              % initialize bestmember matrix
ui  = zeros(NP,D);              % intermediate population of perturbed vectors
mui = zeros(NP,D);              % mask for intermediate population
mpo = zeros(NP,D);              % mask for old population
rot = (0:1:NP-1);              % rotating index array (size NP)
rotD= (0:1:D-1);              % rotating index array (size D)
rt  = zeros(NP);                % another rotating index array
rtd = zeros(D);                % rotating index array for exponential crossover
a1  = zeros(NP);                % index array
a2  = zeros(NP);                % index array
a3  = zeros(NP);                % index array
a4  = zeros(NP);                % index array
a5  = zeros(NP);                % index array
ind = zeros(4);                 % index pointer array

iter = 1;
logistic_F(1)=F;
logistic_cr(1)=CR;

worst=0.1;
%while ((iter <= itermax) & (bestval > VTR))
while ((iter <= itermax) & (abs(bestval-worst) > VTR))
    popold = pop;                 % save the old population

    logistic_F(iter+1)=3.57*logistic_F(iter)*(1-logistic_F(iter));
    logistic_cr(iter+1)=3.57*logistic_cr(iter)*(1-logistic_cr(iter));
    F=logistic_F(iter+1);
    CR=logistic_cr(iter+1);

    ind = randperm(4);            % index pointer array
    a1  = randperm(NP);           % shuffle locations of vectors

```

```

rt = rem(rot+ind(1),NP); % rotate indices by ind(1) positions
a2 = a1(rt+1); % rotate vector locations
rt = rem(rot+ind(2),NP);
a3 = a2(rt+1);
rt = rem(rot+ind(3),NP);
a4 = a3(rt+1);
rt = rem(rot+ind(4),NP);
a5 = a4(rt+1);

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

for i=1:NP % population filled with the best member
    bm(i,:) = bestmemit;
end

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

if (strategy > 5)
    st = strategy-5; % binomial crossover
else
    st = strategy; % exponential crossover
    mui=sort(mui'); % transpose, collect 1's in each column
    for i=1:NP
        n=floor(rand*D);
        if n > 0
            rtd = rem(rotd+n,D);
            mui(:,i) = mui(rtd+1,i); %rotate column i by n
        end
    end
    mui = mui'; % transpose back
end
mpo = mui < 0.5; % inverse mask to mui

if (st == 1) % DE/best/1
    ui = bm + F*(pm1 - pm2); % differential variation
    ui = popold.*mpo + ui.*mui; % crossover
elseif (st == 2) % DE/rand/1
    ui = pm3 + F*(pm1 - pm2); % differential variation
    ui = popold.*mpo + ui.*mui; % crossover
elseif (st == 3) % DE/rand-to-best/1
    ui = popold + F*(bm-popold) + F*(pm1 - pm2);
    ui = popold.*mpo + ui.*mui; % crossover
elseif (st == 4) % DE/best/2
    ui = bm + F*(pm1 - pm2 + pm3 - pm4); % differential variation
    ui = popold.*mpo + ui.*mui; % crossover
elseif (st == 5) % DE/rand/2
    ui = pm5 + F*(pm1 - pm2 + pm3 - pm4); % differential variation
    ui = popold.*mpo + ui.*mui; % crossover
end

for ii=1:NP
    for jj=1:D
        if ui(ii,jj)<XVmin(jj);
            ui(ii,jj)=XVmin(jj);
        end
        if ui(ii,jj)>XVmax(jj);
            ui(ii,jj)=XVmax(jj);
        end
    end
end
end

tempfun = [];
%-----Select which vectors are allowed to enter the new population-----
for i=1:NP
    tempval = feval(fname,ui(i,:),y); % check cost of competitor
    tempfun(i) = tempval;
    nfeval = nfeval + 1;
    if (tempval <= val(i)) % if competitor is better than value in "cost array"
        pop(i,:) = ui(i,:); % replace old vector with new one (for new iteration)
        val(i) = tempval; % save value in "cost array"
    end
end
%-----we update bestval only in case of success to save time-----

```

```

if (tempval < bestval)      % if competitor better than the best one ever
    bestval = tempval;      % new best value
    bestmem = ui(i,:);      % new best parameter vector ever
end
end
end %---end for imember=1:NP

bestmemit = bestmem;        % freeze the best member of this iteration for the coming
                            % iteration. This is needed for some of the strategies.

%----Output section-----
%niteration(iter,:)=[iter bestval];
%tempfun
%fprintf(1,'n');
%population=ui(:,1:D)
fprintf(1,'n');
average=1/NP*(sum(tempfun));
worst=max(tempfun);

fprintf(1,
=====
                Function Objective \n');
fprintf(1,
=====
                \n');
if (refresh > 0)
    fprintf(1, ' Iteration: %d,           Best Value: %f,  Average: %f,  Worst: %f,  Stop:
%f\n',iter,bestval,average,worst,abs(bestval-worst));
    for n=1:D
        fprintf(1, ' x(%d) = %1.4e',n,bestmem(n));
    end
    fprintf(1,'n');
end

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

%save evolutive_process.txt niteration -ASCII

fprintf(1,
=====
                \n');
% Subrotina: eval_objective

function result = eval_objective(x,y)

% x é o vetor de variaveis de projeto
% y é a matriz de dados experimentais

koh=x(1); Eoh=x(2); koc=x(3); Eoc=x(4); koL=x(5); EoL=x(6); koE=x(7); EoE=x(8);

fral=0.16; fra2=0.37; fra3=0.41; fra4 = 1 - fral- fra2 - fra3;

tempo = y(:,1); mexp = y(:,2); dmexp =(-1)* y(:,3); xexp = y(:,4); dydt = (-1)*y(:,5);
Temperatura = y(:,6);

options = odeset('RelTol',1e-5,'AbsTol',1e-5);

% solver para a resolução do sistema de equações diferenciais
sol = ode23s(@DEQ,[0 tempo(length(tempo))], [0 0 0 0],options,koh,Eoh,koc,Eoc,koL,EoL,koE,EoE);

Y(:,1) = deval(sol,tempo,1); Y(:,2) = deval(sol,tempo,2);
Y(:,3) = deval(sol,tempo,3); Y(:,4) = deval(sol,tempo,4);

dyH=fral*diff(Y(:,1)); dyC=fra2*diff(Y(:,2));
dyL=fra3*diff(Y(:,3)); dyE=fra4*diff(Y(:,4));
dy=dyH'+dyC'+dyL'+dyE';

erro = dy' - dydt(1:length(dy));
result = sum(erro.*erro); % função objetivo

% sistema de equações diferenciais
function dY = DEQ(tt,yy,koh,Eoh,koc,Eoc,koL,EoL,koE,EoE)
dY = zeros(4,1);
dY(1) = koh*exp(-Eoh/(8.314*(450+5/60*tt)))*(1-yy(1))^1;
dY(2) = koc*exp(-Eoc/(8.314*(450+5/60*tt)))*(1-yy(2))^1;
dY(3) = koL*exp(-EoL/(8.314*(450+5/60*tt)))*(1-yy(3))^3;
dY(4) = koE*exp(-EoE/(8.314*(450+5/60*tt)))*(1-yy(4))^1;

```

```
% subrotina: graficosDTG(X,y)

koh=X(1); Eoh=X(2); koc=X(3); Eoc=X(4); koL=X(5); EoL=X(6); koE=X(7); EoE=X(8);

fra1=0.16; fra2=0.37; fra3=0.41; fra4 = 1 - fra1- fra2 - fra3;

load dados_casca_5.txt

tempo = y(:,1); mexp = y(:,2); dmexp =(-1)* y(:,3); xexp = y(:,4); dydt = (-1)*y(:,5);
Temperatura = y(:,6);
T=450+5/60*tempo;

options = odeset('RelTol',1e-5,'AbsTol',1e-5);

sol = ode23s(@DEQ,[0 tempo(length(tempo))], [0 0 0 0],options,koh,Eoh,koc,Eoc,koL,EoL,koE,EoE);

Y(:,1) = deval(sol,tempo,1); Y(:,2) = deval(sol,tempo,2);
Y(:,3) = deval(sol,tempo,3); Y(:,4) = deval(sol,tempo,4);

mH = 25.46527*ones(1,length(mexp))'-Y(:,1).* (25.46527-6.67607);
mC = 25.46527*ones(1,length(mexp))'-Y(:,2).* (25.46527-6.67607);
mL = 25.46527*ones(1,length(mexp))'-Y(:,3).* (25.46527-6.67607);
mE = 25.46527*ones(1,length(mexp))'-Y(:,4).* (25.46527-6.67607);
m = fra1*mH'+fra2*mC'+fra3*mL'+fra4*mE';

dH=(-1)*fra1*diff(mH); dC=(-1)*fra2*diff(mC);
dL=(-1)*fra3*diff(mL); dE=(-1)*fra4*diff(mE);
dm=dH'+dC'+dL'+dE';

%FIGURAS
figure(1)
plot(T(1:length(dE)),dE,'b-',T(1:length(dH)),dH,'m-',T(1:length(dC)),dC,'r-',
',T(1:length(dL)),dL,'g-',T(1:length(dm)),dm,'k-',
',T(1:30:length(dm)),dmexp(1:30:length(dm)), 'k.')
grid on
ylabel('-dm/dt (mg/s)')
xlabel('Temperatura (K)')
legend('Extractivos','Hemicelulose','Celulose','Lignina', 'Total Simulado RPI',
'Experimental',1)

figure(2)
plot(T(1:30:length(m)),mexp(1:30:length(m)), 'k.',T,m,'k-')
grid on
ylabel('Massa (mg)')
xlabel('Temperatura (K)')
legend('Experimental','Simulado RPI',1)

mnt=length(m);
mresid=mexp-m';
mSQR=sum(mresid.*mresid);
mFIT= (100*(mSQR/mnt)^0.5)/max(m);
fprintf(1,'FIT para TG total = %f\n',mFIT);

dmnt=length(dmexp);
dmresid=dmexp(1:length(dy))-dm';
dmSQR=sum(dmresid.*dmresid);
dmFIT= (100*(dmSQR/dmnt)^0.5)/max(dm);
fprintf(1,'FIT para DTG total = %f\n',dmFIT);

function dY = DEQ(tt,yy,koh,Eoh,koc,Eoc,koL,EoL,koE,EoE)
dY = zeros(4,1);
dY(1) = koh*exp(-Eoh/(8.314*(450+5/60*tt)))*(1-yy(1))^1;
dY(2) = koc*exp(-Eoc/(8.314*(450+5/60*tt)))*(1-yy(2))^1;
dY(3) = koL*exp(-EoL/(8.314*(450+5/60*tt)))*(1-yy(3))^3;
dY(4) = koE*exp(-EoE/(8.314*(450+5/60*tt)))*(1-yy(4))^1;
```

A.3 CÓDIGOS EM FORTRAN PARA ANÁLISE DE NÃO LINEARIDADE

```

C  PROGRAMA PARA CALCULO DE VICIO E CURVATURA
C  MODELO RPI - PIROLISE DE CASCA DE MACADÂMIA
C  SUBCOMPONENTE: HEMICELULOSE
C  PROGRAMA PRINCIPAL
C      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Y)
C      INTEGER JPVT(3),LUNOUT,NP,NPTS,NITS
C      REAL PARAM(2),DERIVS(530),A(1060),QRAUX(2),WK1(3),WK2(265),
C      *BIAS(2),Z,Y,B,VARC(2,2)

C  VARIAVEIS INDEPENDENTES
C  COMMON/A/ T(265),X(265)
C  WRITE(*,*) '*** ENTRE COM O NUMERO DE PARAMETROS DO MODELO *** '
C  READ(*,*) NP
C  WRITE(*,*) '*** ENTRE COM O VALOR DOS PARAMETROS ESTIMADOS*** '
C  DO 10 I=1,NP
10  READ(*,*) PARAM(I)
C  WRITE(*,*) '*** ENTRE COM O NUMERO DE PONTOS EXPERIMENTAIS *** '
C  READ(*,*) NPTS
C
C  ARQUIVO DE DADOS
C  OPEN(UNIT=11,FILE='paralelasRH.dat',STATUS='OLD')
C  DO 20 I=1,NPTS
20  READ(11,*) T(I),X(I)
C  WRITE(*,*) '*** ENTRE COM O NUMERO DE ITERACOES *** '
C  READ(*,*) NITS
C  WRITE(*,*) '*** ENTRA COM A VARIANCIA *** '
C  READ(*,*) VAR
C
C  DATA LUNOUT/8/
C  CALL BATES(PARAM,VAR,NITS,NPTS,NP,LUNOUT,IFAIL,A,
C  %      DERIVS,VARC,QRAUX,WK1,JPVT,BIAS)
C  STOP
C  END
C*****SUBROUTINE EVAL(PARAM,I,ITASK,WK1,IFAIL,Z,Y,B)
C      COMMON/A/ T(265),X(265)
C      DIMENSION PARAM(2),WK1(3)
C      DATA ZERO/0.0E0/,ONE/1.0E0/,TWO/2.0E0/
C
C      IFAIL=0
C      IF (ITASK.NE.1) GO TO 2222
C
C      CALCULA DERIVADA PRIMEIRA
C      T = TEMPERATURA
C      X = DEVOLATILIZACAO
C      Z1=EXP(-PARAM(2)/(8.314*T(I)))*(1-X(I))
C      WK1(1)=Z1
C      WK1(2)=-PARAM(1)*Z1/(8.314*T(I))
C
C      RETURN
C
2222  CONTINUE
C      IF(ITASK.NE.2) GO TO 3333
C
C      CALCULA SEGUNDAS DERIVADAS
C      T = TEMPERATURA
C      X = DEVOLATILIZACAO
C      Z1=EXP(-PARAM(2)/(8.314*T(I)))*(1-X(I))
C      WK1(1)=0
C      WK1(2)=-Z1/(8.314*T(I))
C      WK1(3)=PARAM(1)*Z1/(8.314*T(I))**2
C
C      RETURN
C
3333  CONTINUE
C      IFAIL=1
C      RETURN
C
C*****
```

```

SUBROUTINE BATES(PARAM,VAR,NITS,NPTS,NP,LUNOUT,
+                 IFAIL,A,DERIVS,RINV,QRAUX,WK1,WK2,JPVT,BIAS)
C
C EXTERNAL EVAL
    INTEGER JPVT(2),NITS,NPTS,NP,LUNOUT,IFAIL,I,J,K,NW,M,ITASK
    REAL PARAM(2),A(NPTS,2,2),DERIVS(NPTS,2),RINV(2,2),
*          QRAUX(2),BIAS(2),WK1(3),WK2(NPTS),VAR,STRAD,TEMP,
*          C1,C2,W,ZERO,SQRT,FLOAT
C
    DATA ZERO/0.0E0/
C
    IFAIL=0
C    CONVERTE A VARIANCIA PARA RAIO PADRAO
    IF(VAR.LE.ZERO.OR.NP.LE.0) GO TO 2222
    STRAD=SQRT(VAR*FLOAT(NP))
C
C    CALCULA AS PRIMEIRAS E SEGUNDAS DERIVADAS, DIVIDINDO POR STRAD
    DO 100 I=1,NPTS
        ITASK=1
        CALL EVAL(PARAM,I,ITASK,WK1,IFAIL,Z,Y,B)
        DO 200 J=1,NP
            DERIVS(I,J)=WK1(J)/STRAD
100     CONTINUE
200     ITASK=2
        CALL EVAL(PARAM,I,ITASK,WK1,IFAIL,Z,Y,B)
        IF(IFAIL.NE.0) GO TO 4444
        NW=0
        DO 300 J=1,NP
            DO 400 K=1,J
                NW=NW+1
                W=WK1(NW)/STRAD
                A(I,J,K)=W
                IF(J.NE.K) A(I,K,J)=W
400     CONTINUE
300     CONTINUE
100     CONTINUE
        CALL ARRAYS(A,DERIVS,STRAD,NPTS,NP,LUNOUT)
C
C    FAZ JPVT=0 PARA POSSIBILITAR A TROCA DE COLUNAS DE TODAS COLUNAS
        DO 700 I=1,NP
            JPVT(I)=0
700     CONTINUE
C
C    DECOMPOSICAO QR DAS PRIMEIRAS DERIVADAS
        CALL SQRDC(DERIVS,NPTS,NPTS,NP,QRAUX,JPVT,WK1,1)
C
C    TRANSFERE A DIAGONAL DE R PARA QRAUX E GUARDA A DIAGONAL PRINCIPAL
C    DA TRANSFORMACAO DE HOUSEHOLDER PARA DERIVS, PADRONIZANDO A
C    TRANSFORMACAO DURANTE O PROCEDIMENTO
        DO 500 I=1,NP
            IF(QRAUX(I).EQ.ZERO.OR.DERIVS(I,I).EQ.ZERO) GO TO 3333
            TEMP=QRAUX(I)
            QRAUX(I)=DERIVS(I,I)
            DERIVS(I,I)=TEMP
            DO 600 J=I,NPTS
                DERIVS(J,I)=-DERIVS(J,I)*QRAUX(I)
600     CONTINUE
500     CONTINUE
C
C    TRANSFORMA MATRIZ DAS SEGUNDAS DERIVADAS EM ARRANJO ACELERACAO
        CALL ACCEL(A,DERIVS,RINV,QRAUX,WK1,JPVT,NPTS,NP)
C
C    CALCULA OS VICIOS DE BOX
        CALL BOX(A,RINV,BIAS,WK1,NPTS,NP)
C
C    CALCULA A MEDIDA DE CURVATURA INTRINSECA
        M=NP+1
        CALL CURVE(A,DERIVS,WK1,QRAUX,WK2,C1,M,NPTS,NITS,NPTS,NP,IFAIL)
        IF(IFAIL.EQ.0) GO TO 1111
C
C    DECLARA ERRO NA CONVERGENCIA
        IFAIL=5
        WRITE(LUNOUT,30) NITS
1111     CONTINUE
C
C    CALCULA A MEDIDA DE CURVATURA DEVIDA A EFEITO DE PARAMETRO

```

```

CALL CURVE(A,DERIVS,WK1,QRAUX,WK2,C2,1,NP,NITS,NPTS,NP,IFAIL)
IF(IFAIL.EQ.6) WRITE(LUNOUT,30) NITS
C
C      IMPRIME RESULTADOS
CALL WATTS(A,BIAS,PARAM,C1,C2,NPTS,NP,LUNOUT)
RETURN
C
2222 CONTINUE
C      RAI0 PADRAO INCORRETO
IFAIL=3
WRITE(LUNOUT,10)
RETURN
3333 CONTINUE
C
C      MATRIZ SINGULAR
IFAIL=4
WRITE(LUNOUT,20)
RETURN
C
4444 CONTINUE
C      ERRO NA SOBROUTINE EVAL
IFAIL=8
WRITE(LUNOUT,40)
RETURN
C
10 FORMAT(//1H ,43H*** SUBROUTINE BATES: RAI0 PADRAO INCORRETO//)
20 FORMAT(//1H ,37H*** SUBROUTINE BATES: MATRIZ SINGULAR//)
30 FORMAT(//1H ,50H*** SUBROUTINE BATES: CONVERGENCIA NAO OBTIDA APOS,
+ I10,2X,9HITERACOES//)
40 FORMAT(//1H ,33H*** SUBROUTINE BATES ERRO EM EVAL//)
END
C
C*****SUBROUTINE ACCEL(A,DERIVS,RINV,ALPHA,TEMPV,JPVT,NPTS,NP)
C
C      ESTA SUBROUTINE TRANSFORMA A MATRIZ DE DERIVADAS SEGUNDAS NO ARRANJO
C      ACELERACAO, USANDO O RESULTADO DA DECOMPOSICAO QR DA MATRIZ DAS PRIMEIRAS
C      DERIVADAS, FEITO NA SUBROUTINE BATES
C
      INTEGER JPVT(2),NPTS,NP,I,J,K,L,IMIN1,JJ,JPLUS1
      REAL A(NPTS,2,2),DERIVS(NPTS,2),RINV(2,2),ALPHA(2),
*          TEMPV(3),ACCUM,GAMMA,ZERO,ONE
C
      DATA ZERO/0.E0/,ONE/1.0E0/
C
C      MULTIPLICA MATRIZ DAS SEGUNDAS DERIVADAS POR QR TRANPOSTA
      DO 100 I=1,NP
          DO 200 J=1,I
              DO 300 K=1,NP
                  ACCUM=ZERO
                  DO 400 L=K,NPTS
                      ACCUM=ACCUM+DERIVS(L,K)*A(L,I,J)
400          CONTINUE
                      GAMMA=ACCUM/(ALPHA(K)*DERIVS(K,K))
                      DO 500 L=K,NPTS
                          A(L,I,J)=A(L,I,J)+GAMMA*DERIVS(L,K)
500          CONTINUE
300          CONTINUE
              DO 600 K=1,NPTS
                  A(K,J,I)=A(K,I,J)
600          CONTINUE
200          CONTINUE
100 CONTINUE
C
C      CALCULA A INVERSA DE R
      DO 700 I=1,NP
          DO 800 J=1,NP
              TEMPV(J)=ZERO
800          CONTINUE
              TEMPV(I)=ONE/ALPHA(I)
              IMIN1=I-1
              IF(IMIN1.LT.1) GO TO 1111
              DO 900 JJ=1,IMIN1
                  J=IMIN1-JJ+1
                  JPLUS1=J+1
                  ACCUM=ZERO
                  DO 1000 K=JPLUS1,NP

```

```

          ACCUM=ACCUM+DERIVS (J,K)*TEMPV (K)
1000      CONTINUE
          TEMPV (J)=-ACCUM/ALPHA (J)
900      CONTINUE
1111      CONTINUE
          DO 1100 J=1,NP
          K=JPVT (J)
          RINV (K,I)=TEMPV (J)
1100      CONTINUE
700      CONTINUE
C
C      FAZ A PRE E POS MULTIPLICACAO DE A POR RINV TRANSPOSTA
C      E POR RINV
          DO 1200 I=1,NPTS
          DO 1300 J=1,NP
          DO 1400 K=1,NP
          ACCUM=ZERO
          DO 1500 L=1,NP
          ACCUM=ACCUM+A (I,J,L)*RINV (L,K)
1500      CONTINUE
          DERIVS (J,K)=ACCUM
1400      CONTINUE
1300      CONTINUE
          DO 1600 J=1,NP
          DO 1700 K=1,J
          ACCUM=ZERO
          DO 1800 L=1,NP
          ACCUM=ACCUM+RINV (L,J)*DERIVS (L,K)
1800      CONTINUE
          A (I,J,K)=ACCUM
          A (I,K,J)=ACCUM
1700      CONTINUE
1600      CONTINUE
1200      CONTINUE
          RETURN
          END
C
C*****SUBROUTINE BOX(A,RINV,BIAS,TEMPV,NPTS,np)
C
C      ESTA SOBRUTINE CALCULA OS VICIOS DE BOX PARA CADA PARAMETRO
C      ESTIMADO E DEVOLVE ESTES VALORES PARA O ARRANJO DE VICTOS
C
        INTEGER NPTS,np,i,j
        REAL A(NPTS,2,2),RINV(2,2),BIAS(2),TEMPV(3),ZERO,FLOAT
        DATA ZERO/0.E0/
C
        DO 100 I=1,np
        TEMPV(I)=ZERO
        DO 200 J=1,np
        TEMPV(I)=TEMPV(I)+A(I,J,J)
200      CONTINUE
        TEMPV(I)=-TEMPV(I)/FLOAT(2*np)
100      CONTINUE
        DO 300 I=1,np
        BIAS(I)=ZERO
        DO 400 J=1,np
        BIAS(I)=BIAS(I)+RINV(I,J)*TEMPV(J)
400      CONTINUE
300      CONTINUE
          RETURN
          END
C
C*****SUBROUTINE CNTEST(DIR,GRAD,COSA,SINA,THQA,np,CNVED)
C
C      ESTA SOBRUTINE FAZ UM TESTE DE CONVERGENCIA PARA A DETERMINACAO ITERATIVA DA
C      CURVATURA MAXIMA INTRINSECA OU DE EFEITO DE PARAMETRO
C
        INTEGER np,i
        REAL DIR(6),GRAD(3),COSA,SINA,THQA,EPS,PI,TEST,ABS,SIGN,ATAN2,
+        SGN,ZERO,ONE,TWO,PSF,SQRT
        LOGICAL CNVGED
        DATA EPS/1.0E-4/,PI/3.141592654E0/,ZERO/0.E0/,ONE/1.0E0/,
+TWO/2.0E0/,PSF/7.5E-1/
C
        CNVGED=.FALSE.

```

```

TEST=ONE-EPS
IF(ABS(COSA).LE.TEST) GO TO 1111
C
C CONVERGENCIA
SGN=SIGN(ONE,COSA)
DO 100 I=1,NP
    DIR(I)=SGN*GRAD(I)
100 CONTINUE
CNVGED=.TRUE.
RETURN
C
C NAO CONVERGENCIA
1111 CONTINUE
SINA=SQRT(ONE-COSA**2)
IF(SINA.NE.ONE) GO TO 2222
THQA=PSF*PI/TWO
RETURN
2222 CONTINUE
IF(COSA.GE.ZERO) GO TO 3333
THQA=PSF*(ATAN2(SINA,COSA)+PI)
RETURN
3333 CONTINUE
THQA=PSF*(ATAN2(SINA,COSA))
RETURN
END
C
C*****SUBROUTINE CURVE(A,TEMPML,DIR,GRAD,TEMPL,CMAX,IM,IN,NITS,NPTS,
+NP,IFAIL)
C
C ESTA SUBROUTINE CALCULAS AS MEDIDAS DE CURVATURA MAXIMA INTRINSECA
C E DE EFEITO DE PARAMETRO POR UM PROCESSO ITERATIVO QUE TERMINA QUANDO
C A CONVERGENCIA E OBTIDA OU QUANDO O NUMERO MAXIMO DE ITERACOES E
C EXCEDIDO. FALHA NA CONVERGENCIA E REPRESENTADA PELO NUMERO IFAIL
C IGUAL A 6.
C
INTEGER IM,IN,NITS,NPTS,IFAIL,I,J,K,ITER,NPMIN1
REAL A(NPTS,2,2),TEMPML(NPTS,2),DIR(6),GRAD(3),TEMPL(NPTS),
+      CMAX,ACCUM,ALENG,SINA,COSA,SIN,COS,SQRT,THQA,C1,C2,ZERO,ONE
LOGICAL CNVGED
C
DATA ZERO/0.E0/,ONE/1.0E0/
C
C CALCULA O MAXIMO DA CURVATURA
NPMIN1=NP-1
IF(NPMIN1.LE.1) GO TO 1111
DO 400 I=1,NPMIN1
    DIR(I)=ZERO
400 CONTINUE
1111 CONTINUE
DIR(NP)=ONE
ITER=1
C
C REALIZA LOOP ATE QUE A CONVERGENCIA SEJA ATINGIDA OU QUE O
C NUMERO DE ITERACOES SEJA EXCESSIVO
2222 CONTINUE
DO 500 I=IM,IN
    DO 600 J=1,NP
        ACCUM=ZERO
        DO 700 K=1,NP
            ACCUM=ACCUM+A(I,J,K)*DIR(K)
700    CONTINUE
        TEMPML(I,J)=ACCUM
600    CONTINUE
500 CONTINUE
DO 800 I=IM,IN
    ACCUM=ZERO
    DO 900 J=1,NP
        ACCUM=ACCUM+TEMPML(I,J)*DIR(J)
900    CONTINUE
    TEMPL(I)=ACCUM
800 CONTINUE
DO 1000 I=1,NP
    ACCUM=ZERO
    DO 1100 J=IM,IN
        ACCUM=ACCUM+TEMPML(J,I)*TEMPL(J)
1100   CONTINUE

```

```

        GRAD(I)=ACCUM
1000 CONTINUE
        ACCUM=ZERO
        DO 1200 I=1,NP
            ACCUM=ACCUM+GRAD(I)*GRAD(I)
1200 CONTINUE
        ALENG=SQRT(ACCUM)
        IF(ALENG.EQ.ZERO) GO TO 4444
        DO 1300 I=1,NP
            GRAD(I)=GRAD(I)/ALENG
1300 CONTINUE
        COSA=ZERO
        DO 1400 I=1,NP
            COSA=COSA+DIR(I)*GRAD(I)
1400 CONTINUE
C
C      TESTE DE CONVERGENCIA
        CALL CNTEST(DIR,GRAD,COSA,SINA,THQA,NP,CNVGED)
        IF(CNVGED) GO TO 4444
C
C      TESTE PARA ITERACOES EXCESSIVAS
        ITER=ITER+1
        IF(ITER.LE.NITS) GO TO 3333
        IFAIL=6
        GO TO 4444
3333 CONTINUE
        C2=SIN(THQA)/SINA
        C1=COS(THQA)-C2*COSA
        DO 1500 I=1,NP
            DIR(I)=C1*DIR(I)+C2*GRAD(I)
1500 CONTINUE
        GO TO 2222
C
C      FINALIZACAO DO LOOP COMECADO EM 2222
4444 CONTINUE
        DO 1600 I=IM,IN
            DO 1700 J=1,NP
                ACCUM=ZERO
                DO 1800 K=1,NP
                    ACCUM=ACCUM+A(I,J,K)*DIR(K)
1800 CONTINUE
        TEMPML(I,J)=ACCUM
1700 CONTINUE
1600 CONTINUE
        DO 1900 I=IM,IN
            ACCUM=ZERO
            DO 2000 J=1,NP
                ACCUM=ACCUM+TEMPML(I,J)*DIR(J)
2000 CONTINUE
        TEMPML(I)=ACCUM
1900 CONTINUE
        ACCUM=ZERO
        DO 2100 I=IM,IN
            ACCUM=ACCUM+TEMPML(I)*TEMPML(I)
2100 CONTINUE
        CMAX=SQRT(ACCUM)
        RETURN
        END
C
C*****
C      SUBROUTINE WATTS(A,BIAS,PARAM,C1,C2,NPTS,NP,LUNOUT)
C
C      IMPRIME OS RESULTADOS REQUERIDOS PELA SUBROUTINE BATES DE ACORDO COM
C      O ESPECIFICADO EM JOB
C
        INTEGER NPTS,NP,LUNOUT,I,J,K
        REAL A(NPTS,2,2),BIAS(2),PARAM(2),C1,C2,PERCEN,ZERO,HUNDRD
C
        DATA ZERO/0.E0/,HUNDRD/1.0E2/
C
C      IMPRIMA O ARRANJO ACELERACAO
        WRITE(LUNOUT,10)
        DO 200 I=1,NP
            WRITE(LUNOUT,20)
            DO 300 J=1,NP
                WRITE(LUNOUT,30) (A(I,J,K),K=1,NP)
300      CONTINUE

```

```

200 CONTINUE
C
C      IMPRIMA OS VICIOS
      WRITE(LUNOUT,40)
      DO 400 I=1,NP
         IF(PARAM(I).EQ.ZERO) GO TO 2222
         PERCENT=BIAS(I)/PARAM(I)*HUNDRD
         WRITE(LUNOUT,50) I,PARAM(I),BIAS(I),PERCENT
         GO TO 400
2222      CONTINUE
      WRITE(LUNOUT,50) I,PARAM(I),BIAS(I)
400 CONTINUE
C
C      IMPRIMA AS MEDIDAS DE CURVATURA MAXIMAS
      WRITE(LUNOUT,60) C1,C2
      RETURN
C
10 FORMAT(//1H ,10X,18HARRANJO ACELERACAO,
      + 21H(efeito de parametro))
20 FORMAT(/1H )
30 FORMAT(1H ,10X,10F12.4)
40 FORMAT(//1H ,10X,13HVICIOS DE BOX,///1H ,8X,9HPARAMETRO,9X,
      + 16HESTIMATIVA DE MQ,16X,5HVICIO,8X,
      + 20HPORCENTAGEM DE VICIO/)
50 FORMAT(1H ,6X,9HPARAMETRO,I2,2E20.8,F20.4)
60 FORMAT(///1H ,10X,18HCURVATURAS MAXIMAS//1H ,
      + 15HINTRINSECA (IN),11X,F12.4//1H ,
      + 24HEFEITO DE PARAMETRO (PE),3X,F12.4)
      END
C
C*****SUBROUTINE SQRDC(X,LDX,N,P,QRAUX,JPVT,WORK,JOB)
C***BEGIN PROLOGUE  SQRDC
C      THIS PROLOGUE HAS BEEN REMOVED FOR REASONS OF SPACE
C      FOR A COMPLETE COPY OF THIS ROUTINE CONTACT THE AUTHORS
C      From the book "Numerical Methods and Software"
C          by D. Kahaner, C. Moler, S. Nash
C          Prentice Hall 1988
C***END PROLOGUE  SQRDC
      INTEGER LDX,N,P,JOB
      INTEGER JPVT(P)
      REAL X(LDX,2),QRAUX(2),WORK(3)
C
      INTEGER J,JP,L,LP1,LUP,MAXJ,PL,PU
      REAL MAXNRM,SNRM2,TT
      REAL SDOT,NRMXL,T
      LOGICAL NEGJ,SWAPJ
C
C***FIRST EXECUTABLE STATEMENT  SQRDC
      PL = 1
      PU = 0
      IF (JOB .EQ. 0) GO TO 60
C
C      PIVOTING HAS BEEN REQUESTED.  REARRANGE THE COLUMNS
C      ACCORDING TO JPVT.
C
      DO 20 J = 1, P
         SWAPJ = JPVT(J) .GT. 0
         NEGJ = JPVT(J) .LT. 0
         JPVT(J) = J
         IF (NEGJ) JPVT(J) = -J
         IF (.NOT.SWAPJ) GO TO 10
            IF (J .NE. PL) CALL SSWAP(N,X(1,PL),1,X(1,J),1)
            JPVT(J) = JPVT(PL)
            JPVT(PL) = J
            PL = PL + 1
10      CONTINUE
20      CONTINUE
      PU = P
      DO 50 JJ = 1, P
         J = P - JJ + 1
         IF (JPVT(J) .GE. 0) GO TO 40
            JPVT(J) = -JPVT(J)
            IF (J .EQ. PU) GO TO 30
               CALL SSWAP(N,X(1,PU),1,X(1,J),1)
               JP = JPVT(PU)
               JPVT(PU) = JPVT(J)
50      CONTINUE

```

```

          JPVT(J) = JP
30      CONTINUE
        PU = PU - 1
40      CONTINUE
50      CONTINUE
60 CONTINUE
C
C      COMPUTE THE NORMS OF THE FREE COLUMNS.
C
C      IF (PU .LT. PL) GO TO 80
DO 70 J = PL, PU
      QRAUX(J) = SNRM2(N,X(1,J),1)
      WORK(J) = QRAUX(J)
70 CONTINUE
80 CONTINUE
C
C      PERFORM THE HOUSEHOLDER REDUCTION OF X.
C
C      LUP = MIN0(N,P)
DO 200 L = 1, LUP
      IF (L .LT. PL .OR. L .GE. PU) GO TO 120
C
C      LOCATE THE COLUMN OF LARGEST NORM AND BRING IT
C      INTO THE PIVOT POSITION.
C
      MAXNRM = 0.0E0
      MAXJ = L
      DO 100 J = L, PU
        IF (QRAUX(J) .LE. MAXNRM) GO TO 90
        MAXNRM = QRAUX(J)
        MAXJ = J
90      CONTINUE
100     CONTINUE
      IF (MAXJ .EQ. L) GO TO 110
      CALL SSWAP(N,X(1,L),1,X(1,MAXJ),1)
      QRAUX(MAXJ) = QRAUX(L)
      WORK(MAXJ) = WORK(L)
      JP = JPVT(MAXJ)
      JPVT(MAXJ) = JPVT(L)
      JPVT(L) = JP
110     CONTINUE
120     CONTINUE
      QRAUX(L) = 0.0E0
      IF (L .EQ. N) GO TO 190
C
C      COMPUTE THE HOUSEHOLDER TRANSFORMATION FOR COLUMN L.
C
      NRMXL = SNRM2(N-L+1,X(L,L),1)
      IF (NRMXL .EQ. 0.0E0) GO TO 180
        IF (X(L,L) .NE. 0.0E0) NRMXL = SIGN(NRMXL,X(L,L))
        CALL SSCAL(N-L+1,1.0E0/NRMXL,X(L,L),1)
        X(L,L) = 1.0E0 + X(L,L)
C
C      APPLY THE TRANSFORMATION TO THE REMAINING COLUMNS,
C      UPDATING THE NORMS.
C
      LP1 = L + 1
      IF (P .LT. LP1) GO TO 170
      DO 160 J = LP1, P
        T = -SDOT(N-L+1,X(L,L),1,X(L,J),1)/X(L,L)
        CALL SAXPY(N-L+1,T,X(L,L),1,X(L,J),1)
        IF (J .LT. PL .OR. J .GT. PU) GO TO 150
        IF (QRAUX(J) .EQ. 0.0E0) GO TO 150
          TT = 1.0E0 - (ABS(X(L,J))/QRAUX(J))**2
          TT = AMAX1(TT,0.0E0)
          T = TT
          TT = 1.0E0 + 0.05E0*TT*(QRAUX(J)/WORK(J))**2
          IF (TT .EQ. 1.0E0) GO TO 130
            QRAUX(J) = QRAUX(J)*SQRT(T)
          GO TO 140
130      CONTINUE
        QRAUX(J) = SNRM2(N-L,X(L+1,J),1)
        WORK(J) = QRAUX(J)
140      CONTINUE
150      CONTINUE
160      CONTINUE
170      CONTINUE

```

```

C           SAVE THE TRANSFORMATION.
C
C           QRAUX(L) = X(L,L)
C           X(L,L) = -NRMXL
180       CONTINUE
190       CONTINUE
200       CONTINUE
        RETURN
        END
C
C*****SUBROUTINE SAXPY(N,SA,SX,INCX,SY,INCY)
C***BEGIN PROLOGUE  SAXPY
C   THIS PROLOGUE HAS BEEN REMOVED FOR REASONS OF SPACE
C   FOR A COMPLETE COPY OF THIS ROUTINE CONTACT THE AUTHORS
C   From the book "Numerical Methods and Software"
C       by D. Kahaner, C. Moler, S. Nash
C       Prentice Hall 1988
C***END PROLOGUE  SAXPY
C
C           REAL SX(*),SY(*),SA
C***FIRST EXECUTABLE STATEMENT  SAXPY
        IF(N.LE.0.OR.SA.EQ.0.E0) RETURN
        IF(INCX.EQ.INCY) IF(INCX-1) 5,20,60
5       CONTINUE
C
C           CODE FOR NONEQUAL OR NONPOSITIVE INCREMENTS.
C
        IX = 1
        IY = 1
        IF(INCX.LT.0)IX = (-N+1)*INCX + 1
        IF(INCY.LT.0)IY = (-N+1)*INCY + 1
        DO 10 I = 1,N
            SY(IY) = SY(IY) + SA*SX(IX)
            IX = IX + INCX
            IY = IY + INCY
10      CONTINUE
        RETURN
C
C           CODE FOR BOTH INCREMENTS EQUAL TO 1
C
C           CLEAN-UP LOOP SO REMAINING VECTOR LENGTH IS A MULTIPLE OF 4.
C
20      M = MOD(N,4)
        IF( M .EQ. 0 ) GO TO 40
        DO 30 I = 1,M
            SY(I) = SY(I) + SA*SX(I)
30      CONTINUE
        IF( N .LT. 4 ) RETURN
40      MP1 = M + 1
        DO 50 I = MP1,N,4
            SY(I) = SY(I) + SA*SX(I)
            SY(I + 1) = SY(I + 1) + SA*SX(I + 1)
            SY(I + 2) = SY(I + 2) + SA*SX(I + 2)
            SY(I + 3) = SY(I + 3) + SA*SX(I + 3)
50      CONTINUE
        RETURN
C
C           CODE FOR EQUAL, POSITIVE, NONUNIT INCREMENTS.
C
60      CONTINUE
        NS = N*INCX
        DO 70 I=1,NS,INCX
            SY(I) = SA*SX(I) + SY(I)
70      CONTINUE
        RETURN
        END
C
C*****REAL FUNCTION SDOT(N,SX,INCX,SY,INCY)
C***BEGIN PROLOGUE  SDOT
C   THIS PROLOGUE HAS BEEN REMOVED FOR REASONS OF SPACE
C   FOR A COMPLETE COPY OF THIS ROUTINE CONTACT THE AUTHORS
C   From the book "Numerical Methods and Software"
C       by D. Kahaner, C. Moler, S. Nash
C       Prentice Hall 1988
C***END PROLOGUE  SDOT

```

```

C
      REAL SX(*),SY(*)
C***FIRST EXECUTABLE STATEMENT  SDOT
      SDOT = 0.0E0
      IF(N.LE.0)RETURN
      IF(INCX.EQ.INCY) IF(INCX-1)5,20,60
      5 CONTINUE
C
C      CODE FOR UNEQUAL INCREMENTS OR NONPOSITIVE INCREMENTS.
C
      IX = 1
      IY = 1
      IF(INCX.LT.0)IX = (-N+1)*INCX + 1
      IF(INCY.LT.0)IY = (-N+1)*INCY + 1
      DO 10 I = 1,N
          SDOT = SDOT + SX(IX)*SY(IY)
          IX = IX + INCX
          IY = IY + INCY
      10 CONTINUE
      RETURN
C
C      CODE FOR BOTH INCREMENTS EQUAL TO 1
C
C      CLEAN-UP LOOP SO REMAINING VECTOR LENGTH IS A MULTIPLE OF 5.
C
      20 M = MOD(N,5)
          IF( M .EQ. 0 ) GO TO 40
          DO 30 I = 1,M
              SDOT = SDOT + SX(I)*SY(I)
      30 CONTINUE
          IF( N .LT. 5 ) RETURN
      40 MP1 = M + 1
          DO 50 I = MP1,N,5
              SDOT = SDOT + SX(I)*SY(I) + SX(I + 1)*SY(I + 1) +
1      SX(I + 2)*SY(I + 2) + SX(I + 3)*SY(I + 3) + SX(I + 4)*SY(I + 4)
      50 CONTINUE
      RETURN
C
C      CODE FOR POSITIVE EQUAL INCREMENTS .NE.1.
C
      60 CONTINUE
      NS=N*INCX
      DO 70 I=1,NS,INCX
          SDOT = SDOT + SX(I)*SY(I)
      70 CONTINUE
      RETURN
      END
C
C*****REAL FUNCTION SNRM2(N,SX,INCX)
C***BEGIN PROLOGUE SNRM2
C      THIS PROLOGUE HAS BEEN REMOVED FOR REASONS OF SPACE
C      FOR A COMPLETE COPY OF THIS ROUTINE CONTACT THE AUTHORS
C      From the book "Numerical Methods and Software"
C          by D. Kahaner, C. Moler, S. Nash
C          Prentice Hall 1988
C***END PROLOGUE SNRM2
      INTEGER      NEXT
      REAL        SX(*), CUTHI, HTEST, SUM, XMAX, ZERO, ONE
      DATA        ZERO, ONE /0.0E0, 1.0E0/
C
      DATA CUTLO, CUTHI / 4.441E-16, 1.304E19 /
C***FIRST EXECUTABLE STATEMENT  SNRM2
      IF(N .GT. 0) GO TO 10
          SNRM2 = ZERO
          GO TO 300
C
      10 ASSIGN 30 TO NEXT
          SUM = ZERO
          NN = N * INCX
C
          BEGIN MAIN LOOP
          I = 1
      20      GO TO NEXT, (30, 50, 70, 110)
      30      IF( ABS(SX(I)) .GT. CUTLO) GO TO 85
          ASSIGN 50 TO NEXT
          XMAX = ZERO

```

```

C           PHASE 1.  SUM IS ZERO
C
C      50 IF( SX(I) .EQ. ZERO) GO TO 200
C          IF( ABS(SX(I)) .GT. CUTLO) GO TO 85
C
C           PREPARE FOR PHASE 2.
C
C          ASSIGN 70 TO NEXT
C          GO TO 105
C
C           PREPARE FOR PHASE 4.
C
C
C      100 I = J
C          ASSIGN 110 TO NEXT
C          SUM = (SUM / SX(I)) / SX(I)
C      105 XMAX = ABS(SX(I))
C          GO TO 115
C
C           PHASE 2.  SUM IS SMALL.
C           SCALE TO AVOID DESTRUCTIVE UNDERFLOW.
C
C      70 IF( ABS(SX(I)) .GT. CUTLO ) GO TO 75
C
C           COMMON CODE FOR PHASES 2 AND 4.
C           IN PHASE 4 SUM IS LARGE.  SCALE TO AVOID OVERFLOW.
C
C      110 IF( ABS(SX(I)) .LE. XMAX ) GO TO 115
C          SUM = ONE + SUM * (XMAX / SX(I))**2
C          XMAX = ABS(SX(I))
C          GO TO 200
C
C      115 SUM = SUM + (SX(I)/XMAX)**2
C          GO TO 200
C
C
C           PREPARE FOR PHASE 3.
C
C
C      75 SUM = (SUM * XMAX) * XMAX
C
C
C           FOR REAL OR D.P.  SET HITEST = CUTHI/N
C           FOR COMPLEX      SET HITEST = CUTHI/(2*N)
C
C
C      85 HITEST = CUTHI/FLOAT( N )
C
C           PHASE 3.  SUM IS MID-RANGE.  NO SCALING.
C
C
C          DO 95 J =I,NN,INCX
C          IF(ABS(SX(J)) .GE. HITEST) GO TO 100
C      95      SUM = SUM + SX(J)**2
C          SNRM2 = SQRT( SUM )
C          GO TO 300
C
C
C      200 CONTINUE
C          I = I + INCX
C          IF ( I .LE. NN ) GO TO 20
C
C
C           END OF MAIN LOOP.
C
C
C           COMPUTE SQUARE ROOT AND ADJUST FOR SCALING.
C
C
C          SNRM2 = XMAX * SQRT(SUM)
C
C      300 CONTINUE
C          RETURN
C          END
C
C
C*****SUBROUTINE SSCAL(N,SA,SX,INCX)
C***BEGIN PROLOGUE  SSCAL
C   THIS PROLOGUE HAS BEEN REMOVED FOR REASONS OF SPACE
C   FOR A COMPLETE COPY OF THIS ROUTINE CONTACT THE AUTHORS
C   From the book "Numerical Methods and Software"
C   by D. Kahaner, C. Moler, S. Nash
C   Prentice Hall 1988
C***END PROLOGUE  SSCAL
C
C          REAL SA,SX(*)
C***FIRST EXECUTABLE STATEMENT  SSCAL

```

```

        IF(N.LE.0)RETURN
        IF(INCX.EQ.1)GOTO 20
C
C       CODE FOR INCREMENTS NOT EQUAL TO 1.
C
        NS = N*INCX
        DO 10 I = 1,NS,INCX
          SX(I) = SA*SX(I)
10      CONTINUE
        RETURN
C
C       CODE FOR INCREMENTS EQUAL TO 1.
C
C
C       CLEAN-UP LOOP SO REMAINING VECTOR LENGTH IS A MULTIPLE OF 5.
C
20 M = MOD(N,5)
        IF( M .EQ. 0 ) GO TO 40
        DO 30 I = 1,M
          SX(I) = SA*SX(I)
30      CONTINUE
        IF( N .LT. 5 ) RETURN
40 MP1 = M + 1
        DO 50 I = MP1,N,5
          SX(I) = SA*SX(I)
          SX(I + 1) = SA*SX(I + 1)
          SX(I + 2) = SA*SX(I + 2)
          SX(I + 3) = SA*SX(I + 3)
          SX(I + 4) = SA*SX(I + 4)
50      CONTINUE
        RETURN
      END
C
C*****SUBROUTINE SSWAP(N,SX,INCX,SY,INCY)
C***BEGIN PROLOGUE  SSWAP
C      THIS PROLOGUE HAS BEEN REMOVED FOR REASONS OF SPACE
C      FOR A COMPLETE COPY OF THIS ROUTINE CONTACT THE AUTHORS
C      From the book "Numerical Methods and Software"
C          by D. Kahaner, C. Moler, S. Nash
C          Prentice Hall 1988
C***END PROLOGUE  SSWAP
C
      REAL SX(*),SY(*),STEMP1,STEMP2,STEMP3
C***FIRST EXECUTABLE STATEMENT  SSWAP
      IF(N.LE.0)RETURN
      IF(INCX.EQ.INCY) IF(INCX-1) 5,20,60
      5 CONTINUE
C
C       CODE FOR UNEQUAL OR NONPOSITIVE INCREMENTS.
C
      IX = 1
      IY = 1
      IF(INCX.LT.0)IX = (-N+1)*INCX + 1
      IF(INCY.LT.0)IY = (-N+1)*INCY + 1
      DO 10 I = 1,N
        STEMP1 = SX(IX)
        SX(IX) = SY(IY)
        SY(IY) = STEMP1
        IX = IX + INCX
        IY = IY + INCY
10      CONTINUE
      RETURN
C
C       CODE FOR BOTH INCREMENTS EQUAL TO 1
C
C
C       CLEAN-UP LOOP SO REMAINING VECTOR LENGTH IS A MULTIPLE OF 3.
C
20 M = MOD(N,3)
      IF( M .EQ. 0 ) GO TO 40
      DO 30 I = 1,M
        STEMP1 = SX(I)
        SX(I) = SY(I)
        SY(I) = STEMP1
30      CONTINUE
      IF( N .LT. 3 ) RETURN
40 MP1 = M + 1

```

```

DO 50 I = MP1,N,3
  STEMP1 = SX(I)
  STEMP2 = SX(I+1)
  STEMP3 = SX(I+2)
  SX(I) = SY(I)
  SX(I+1) = SY(I+1)
  SX(I+2) = SY(I+2)
  SY(I) = STEMP1
  SY(I+1) = STEMP2
  SY(I+2) = STEMP3
50 CONTINUE
  RETURN
60 CONTINUE
C
C      CODE FOR EQUAL, POSITIVE, NONUNIT INCREMENTS.
C
  NS = N*INCX
  DO 70 I=1,NS,INCX
    STEMP1 = SX(I)
    SX(I) = SY(I)
    SY(I) = STEMP1
70 CONTINUE
  RETURN
  END
C
C*****SUBROUTINE ARRAYS(A,DERIVS,STRAD,NPTS,NP,LUNOUT)
C
C ESTA SUBROUTINE IMPRIME AS MATRIZES DE PRIMEIRA E SEGUNDA DERIVADAS,
C SE FOREM REQUERIDAS NA SUBROUTINE BATES
C
  INTEGER NPTS,NP,LUNOUT,I,J,K
  DIMENSION A(NPTS,2,2),DERIVS(NPTS,2)

C
C      IMPRIME AS PRIMEIRAS DERIVADAS
C
  WRITE(LUNOUT,20)
  DO 100 I=1,NPTS
    WRITE(LUNOUT,30) I,(DERIVS(I,J),J=1,NP)
100 CONTINUE
C
C      IMPRIME AS SEGUNDAS DERIVADAS
C
  WRITE(LUNOUT,40)
  DO 200 I=1,NP
    WRITE(LUNOUT,50) I
    DO 300 J=1,NP
      WRITE(LUNOUT,60) (A(I,J,K),K=1,NP)
300 CONTINUE
200 CONTINUE
C
C      IMPRIME O RAIO PADRONIZADO
C
  WRITE(LUNOUT,10) STRAD
  RETURN
C
  10 FORMAT(//1H ,10X,13HRAIO PADRAO =,E13.6)
  20 FORMAT(//1H ,10X,34HPRIMEIRAS DERIVADAS (PADRONIZADAS)//1H ,
+10HDATA POINT)
  30 FORMAT(1H ,I10,10X,8E12.5/(1H ,20X,8E12.5))
  40 FORMAT(//1H ,10X,33HSEGUNDAS DERIVADAS (PADRONIZADAS)//1H ,
+10HDATA POINT)
  50 FORMAT(1H ,I5)
  60 FORMAT(1H ,10X,8E12.5/(/1H ,10X,8E12.5))
  END

```

APÊNDICE B

Tabela B.1- Dados da composição e porosidade das misturas de casca de macadâmia e areia.

Fração mássica da casca de macadâmia na mistura	Porosidade média	Fração volumétrica da casca de macadâmia	Fração volumétrica da areia
0,000	0,399±0,007	0,000	1,000
0,100	0,411±0,005	0,197	0,803
0,200	0,410±0,007	0,355	0,645
0,300	0,410±0,000	0,486	0,514
0,400	0,412±0,004	0,595	0,405
0,500	0,415±0,007	0,688	0,312
0,600	0,418±0,006	0,768	0,232
0,700	0,423±0,005	0,837	0,163
0,800	0,426±0,002	0,898	0,102
0,900	0,428±0,003	0,952	0,048
1,000	0,418±0,008	1,000	0,000

APÊNDICE C

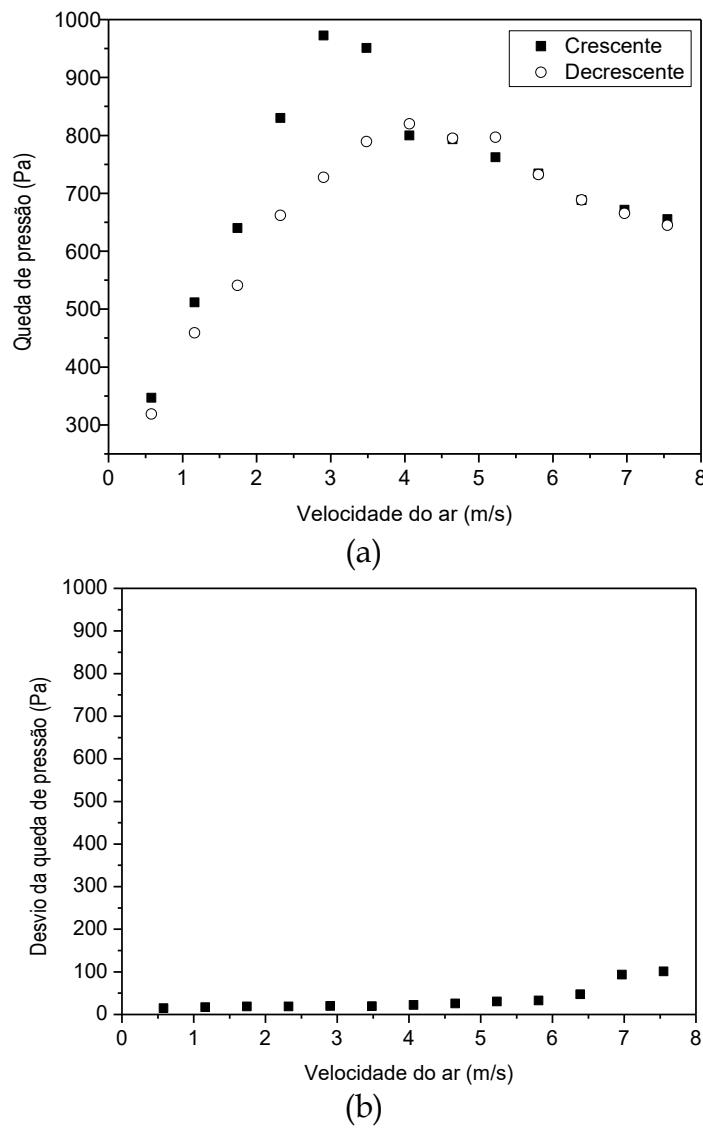


Figura C.1 - (a) Curva característica e (b) gráfico do desvio padrão da queda de pressão em função da velocidade do ar para $X=0,25$ e $H=0,06$ m.

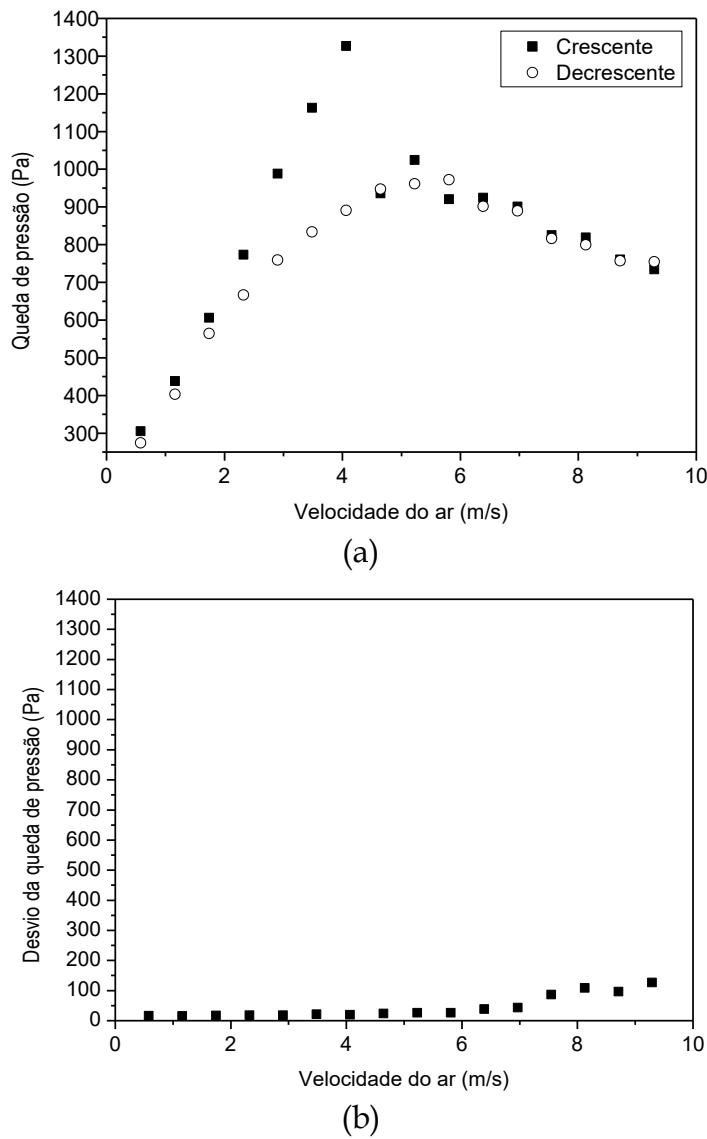


Figura C.2 - (a) Curva característica e (b) gráfico do desvio padrão da queda de pressão em função da velocidade do ar para $X=0,25$ e $H=0,08$ m.

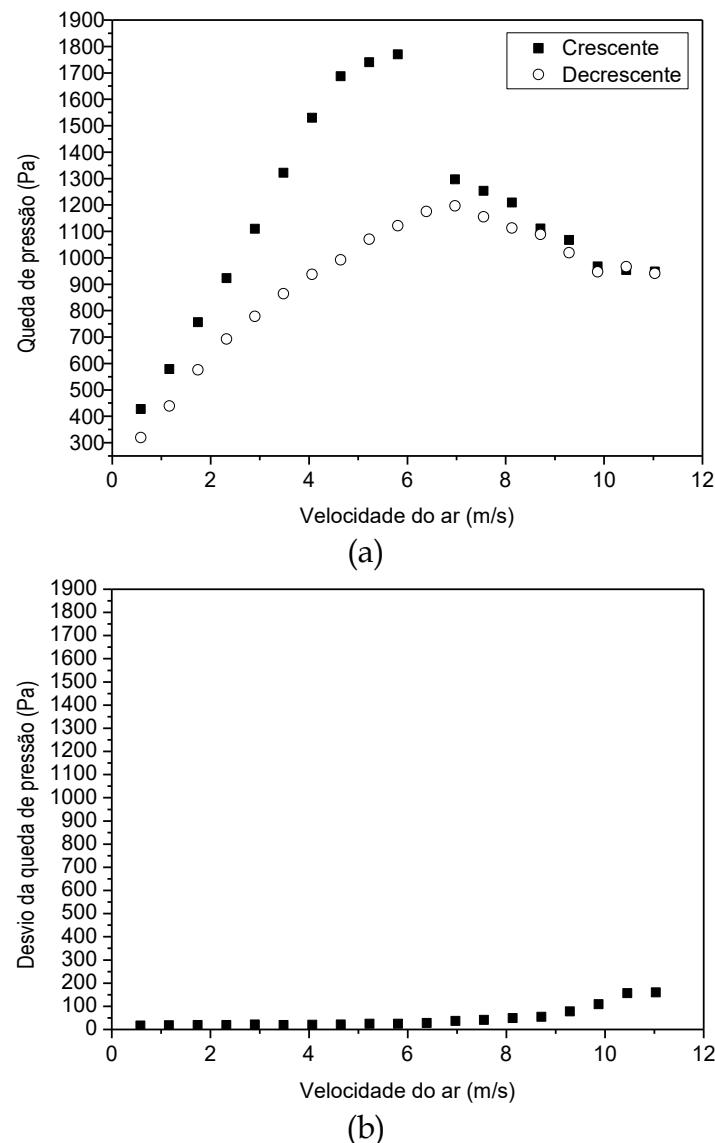


Figura C.3 - (a) Curva característica e (b) gráfico do desvio padrão da queda de pressão em função da velocidade do ar para $X=0,25$ e $H=0,10$ m.

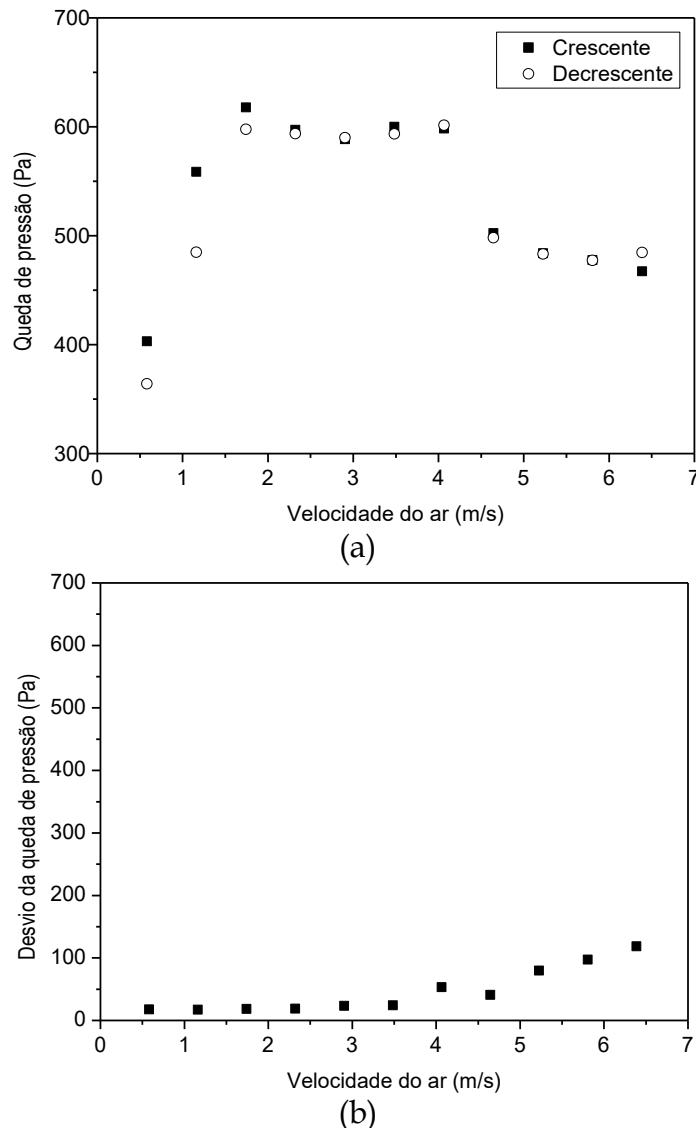


Figura C.4 - (a) Curva característica e (b) gráfico do desvio padrão da queda de pressão em função da velocidade do ar para $X=0,50$ e $H=0,06$ m.

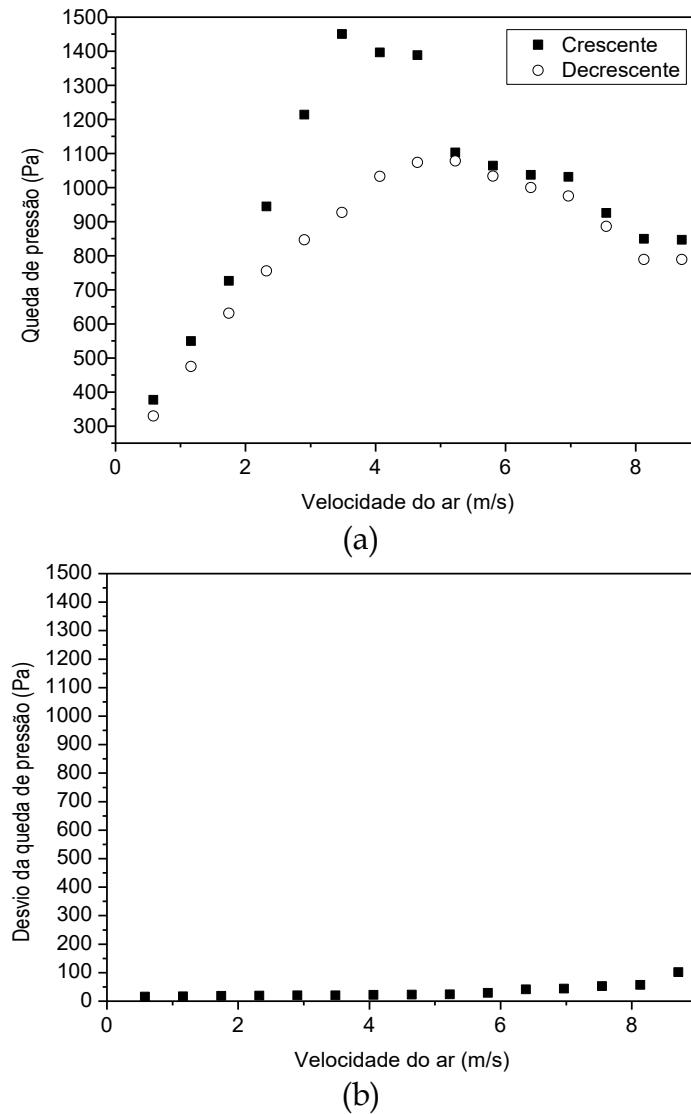


Figura C.5 - (a) Curva característica e (b) gráfico do desvio padrão da queda de pressão em função da velocidade do ar para $X=0,50$ e $H=0,10$ m.

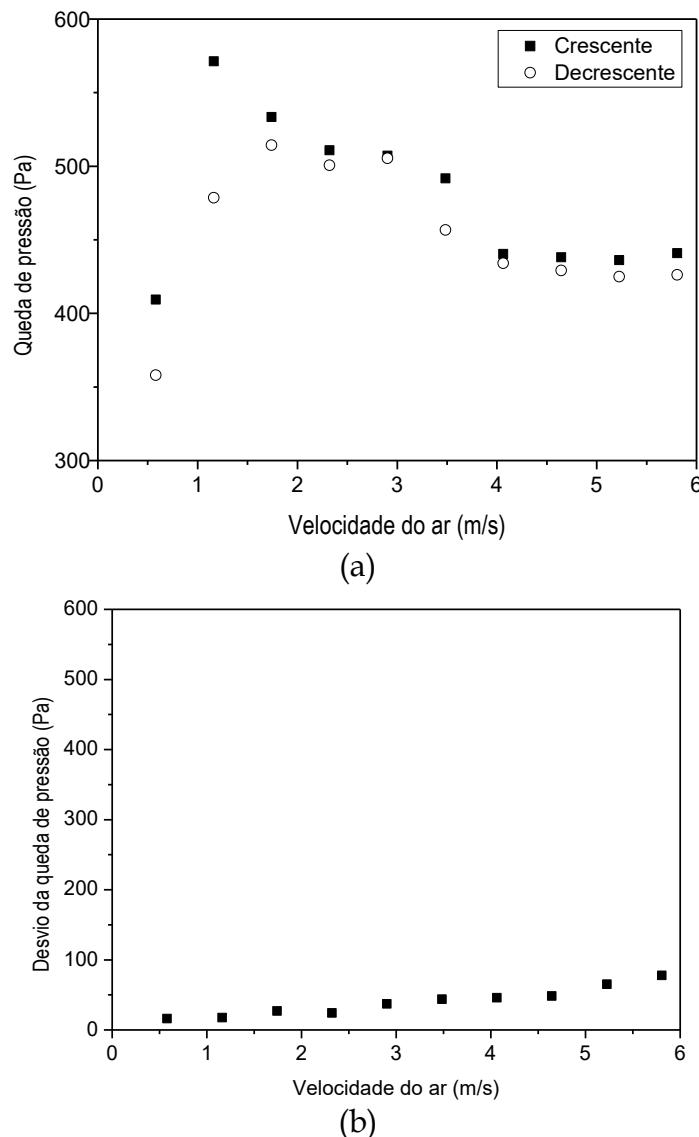


Figura C.6 - (a) Curva característica e (b) gráfico do desvio padrão da queda de pressão em função da velocidade do ar para $X=0,75$ e $H=0,06$ m.

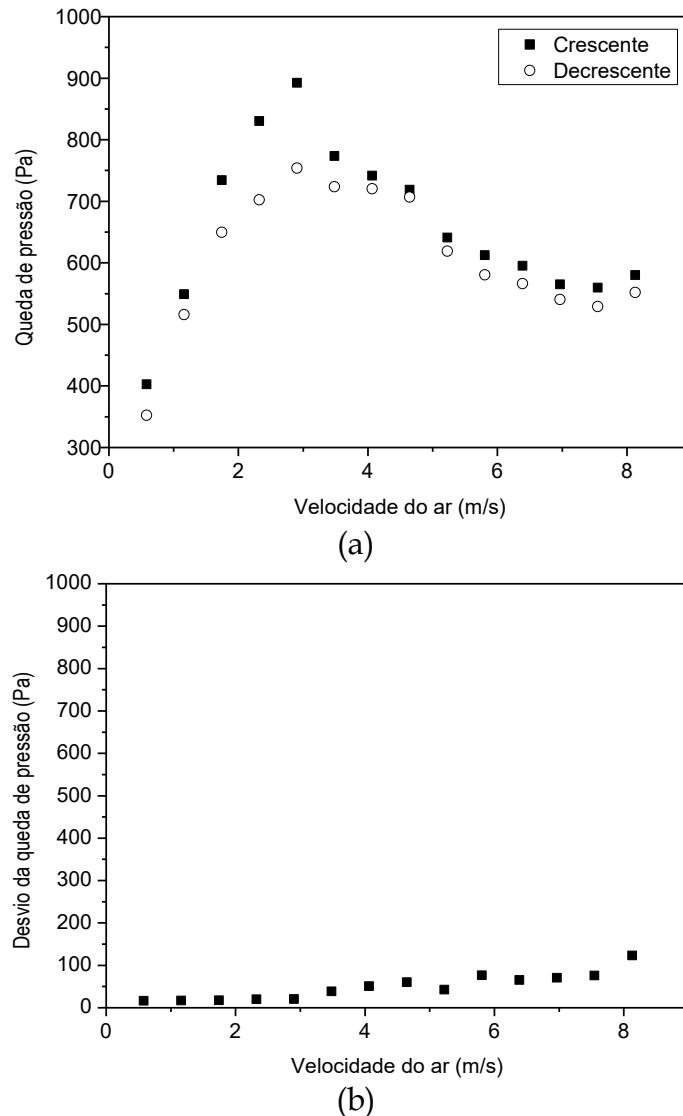


Figura C.7 - (a) Curva característica e (b) gráfico do desvio padrão da queda de pressão em função da velocidade do ar para $X=0,75$ e $H=0,08$ m.

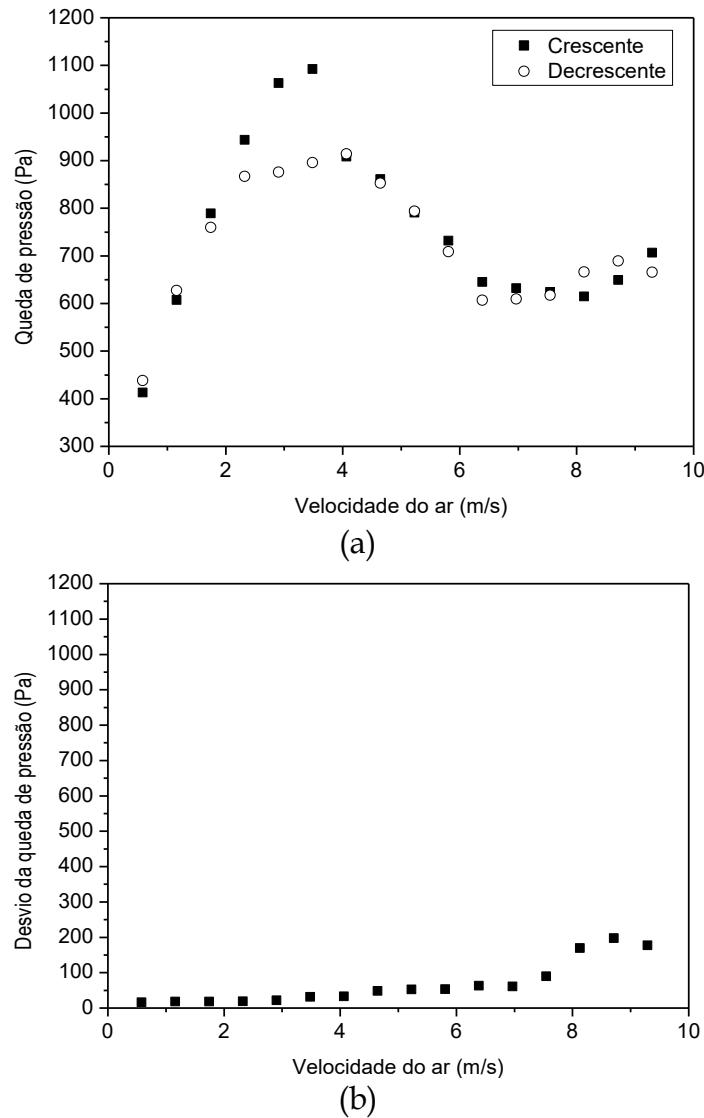


Figura C.8 - (a) Curva característica e (b) gráfico do desvio padrão da queda de pressão em função da velocidade do ar para $X=0,75$ e $H=0,10$ m.

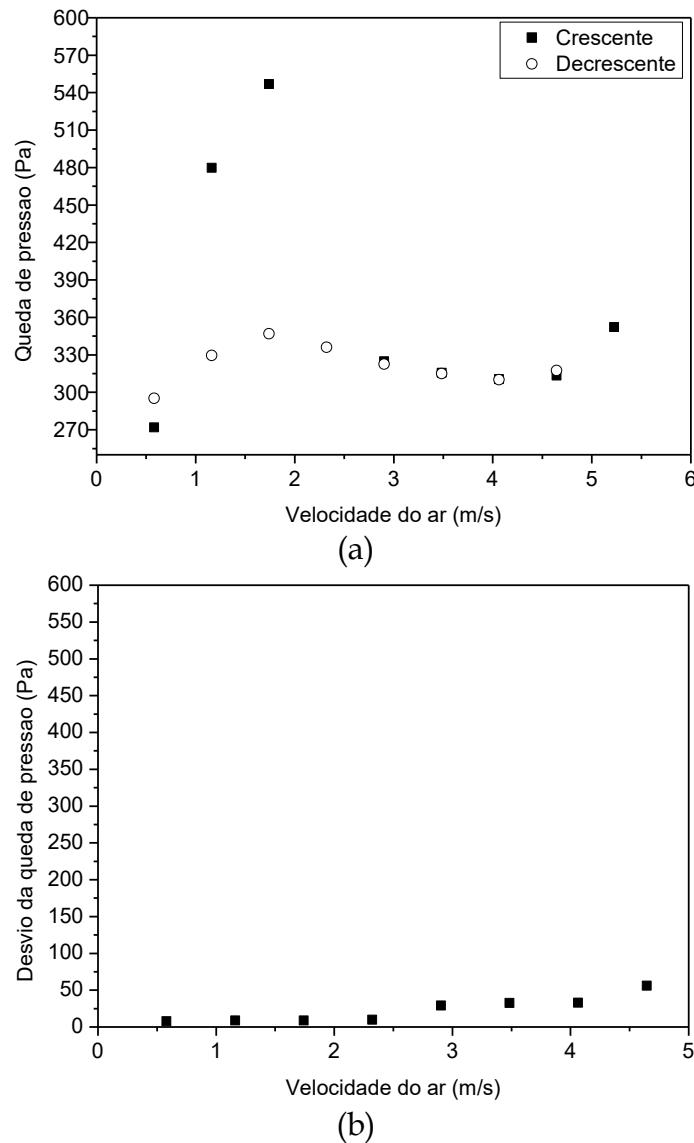


Figura C.9 - (a) Curva característica e (b) gráfico do desvio padrão da queda de pressão em função da velocidade do ar para $X=1,0$ e $H=0,06$ m.

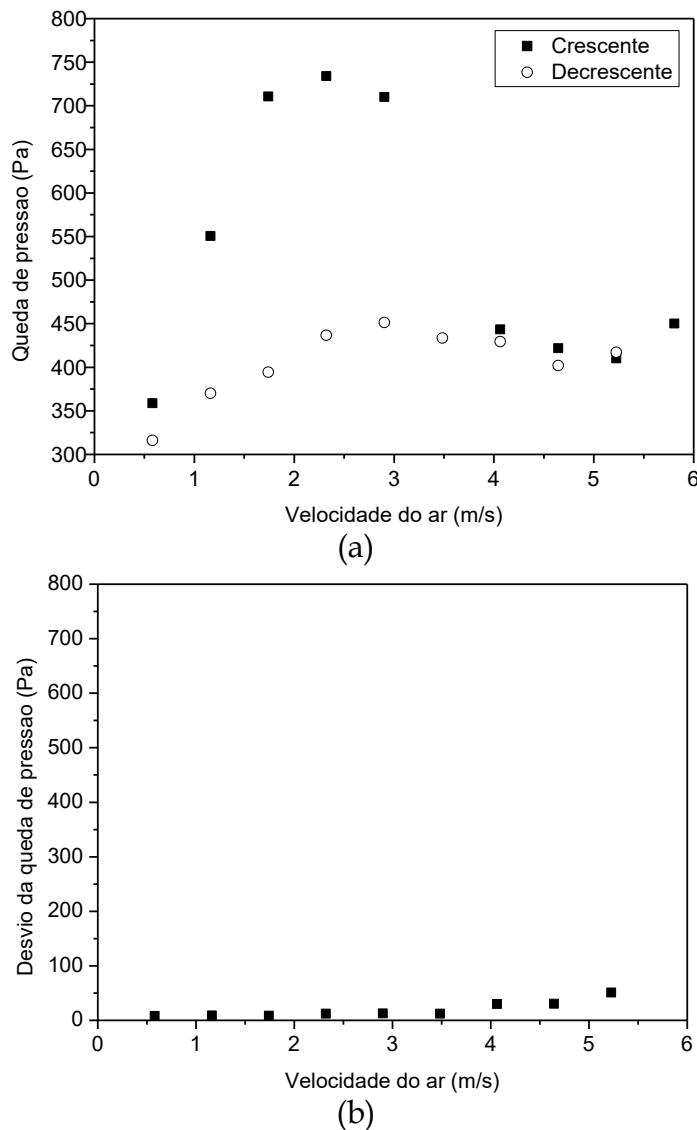


Figura C.10 - (a) Curva característica e (b) gráfico do desvio padrão da queda de pressão em função da velocidade do ar para $X=1,0$ e $H=0,08$ m.

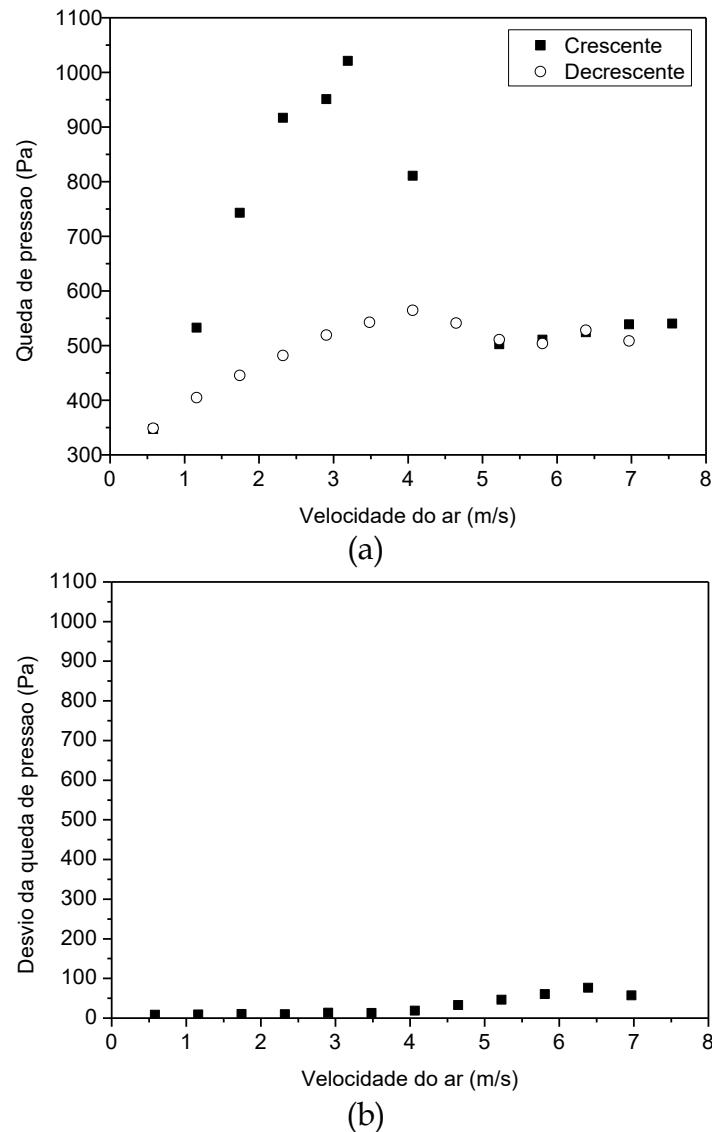


Figura C.11 - (a) Curva característica e (b) gráfico do desvio padrão da queda de pressão em função da velocidade do ar para $X=1,0$ e $H=0,10$ m.

APÊNDICE D

Tabela D.1 - Índice de mistura nas regiões do leito de jorro para diferentes condições de fração mássica da casca de macadâmia e altura de leito estático.

(Continua)

Altura de Leito Estático (m)	Fração Mássica da Casca (%)	Região	Índice de Mistura	
			Média	Desvio-padrão
0,06	25	1	0,41	0,06
0,06	25	2	1,37	0,16
0,06	25	3	1,03	0,06
0,06	50	1	0,46	0,17
0,06	50	2	1,21	0,16
0,06	50	3	1,14	0,02
0,06	75	1	0,32	0,01
0,06	75	2	1,22	0,01
0,06	75	3	1,16	0,01
0,08	25	1	0,37	0,01
0,08	25	2	1,32	0,03
0,08	25	3	1,17	0,03
0,08	25	4	0,98	0,02
0,08	50	1	0,27	0,02
0,08	50	2	1,16	0,04
0,08	50	3	1,18	0,02
0,08	50	4	1,05	0,01
0,08	75	1	0,13	0,05
0,08	75	2	1,13	0,07
0,08	75	3	1,15	0,02
0,08	75	4	1,13	0,04
0,10	25	1	0,40	0,11
0,10	25	2	1,25	0,14
0,10	25	3	1,18	0,08
0,10	25	4	1,07	0,02
0,10	25	5	0,95	0,03

(conclusão)

Altura de Leito Estático (m)	Fração Mássica da Casca (%)	Região	Índice de Mistura	
			Média	Desvio-padrão
0,10	50	1	0,24	0,06
0,10	50	2	1,14	0,15
0,10	50	3	1,15	0,04
0,10	50	4	1,07	0,07
0,10	50	5	1,03	0,00
0,10	75	1	0,27	0,08
0,10	75	2	1,22	0,05
0,10	75	3	1,12	0,03
0,10	75	4	1,06	0,03
0,10	75	5	1,02	0,01

APÊNDICE E

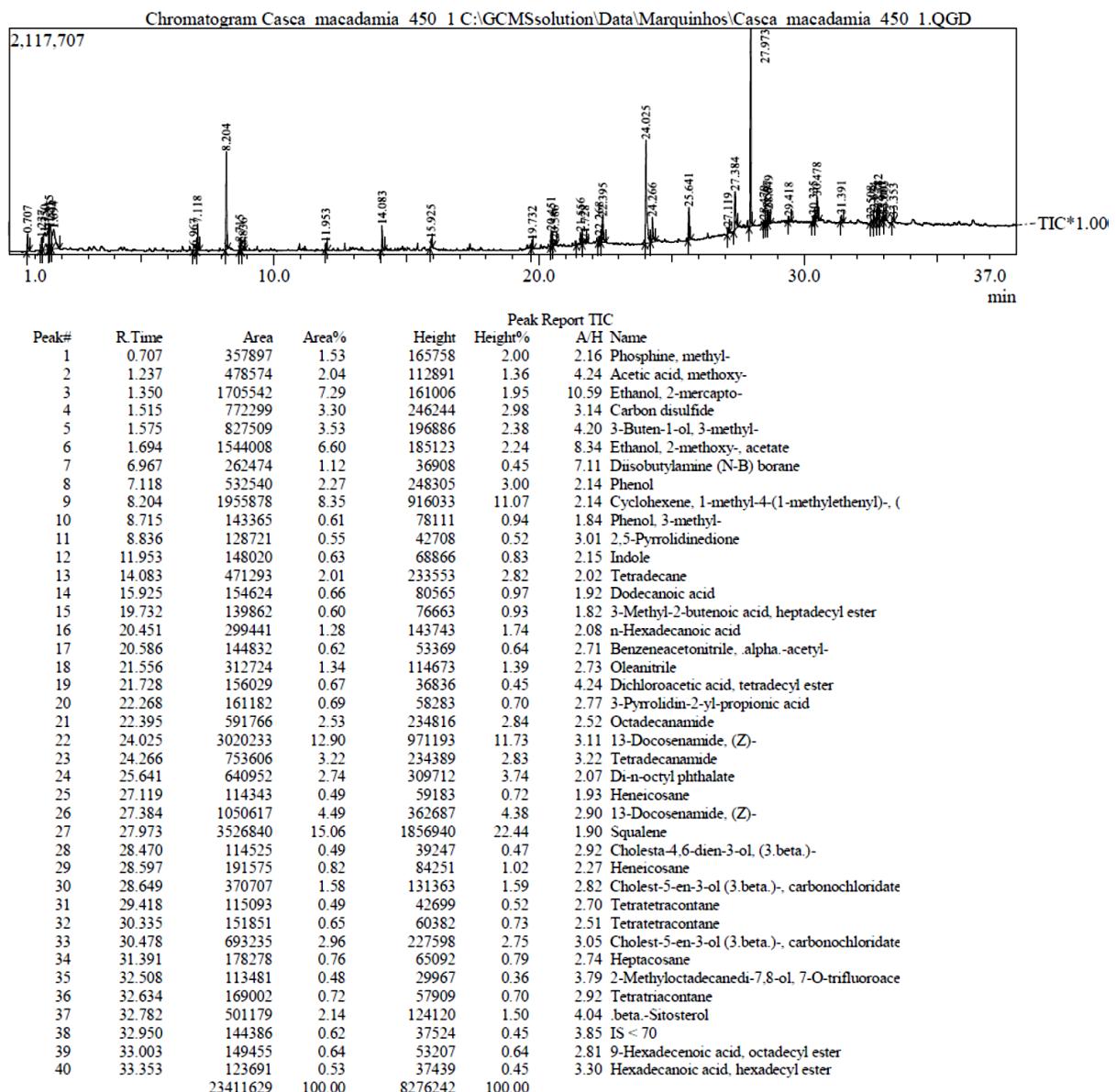


Figura E.1 - Cromatograma e relação completa de compostos gerados na pirólise da casca de macadâmia à 450°C.

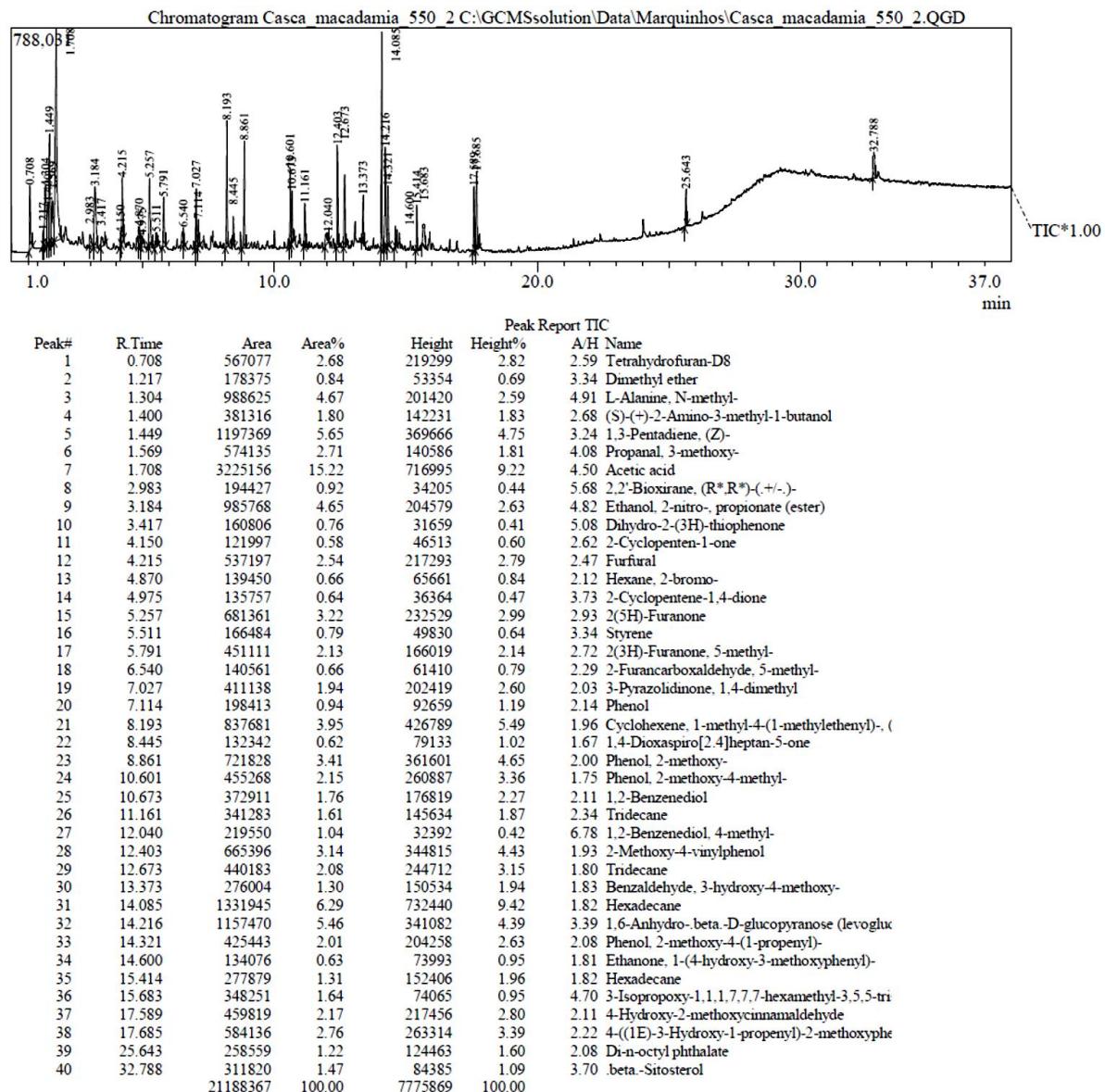


Figura E.2 - Cromatograma e relação completa de compostos gerados na pirólise da casca de macadâmia à 550°C.

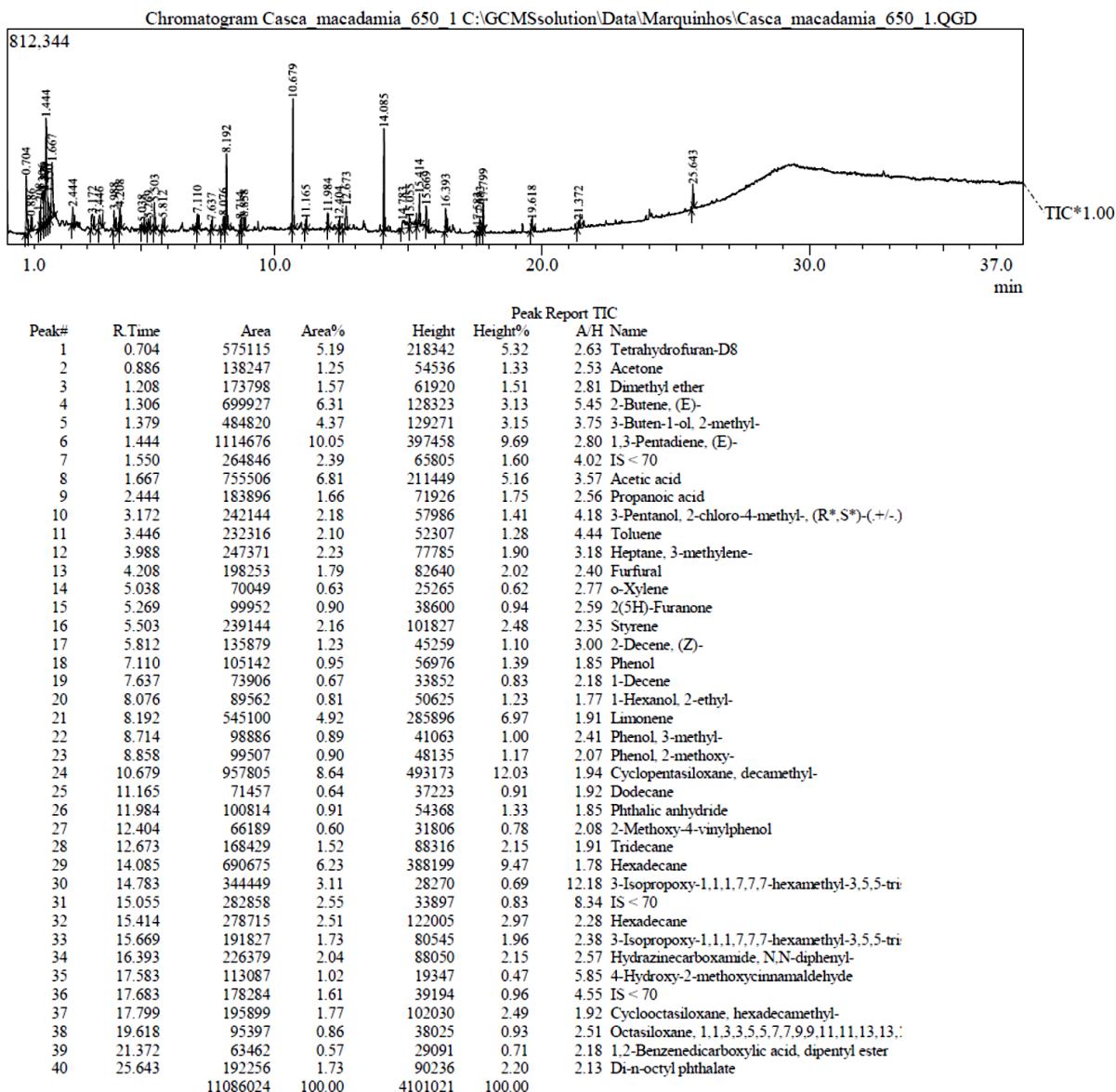


Figura E.3 - Cromatograma e relação completa de compostos gerados na pirólise da casca de macadâmia à 650°C.