



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



**APROVEITAMENTO DO CAROÇO DE MANGA: UM ESTUDO DE
VIABILIDADE DA PIRÓLISE USANDO ENERGIA SOLAR**

LAIANE ALVES DE ANDRADE

Uberlândia – MG

2015



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



**APROVEITAMENTO DO CAROÇO DE MANGA: UM ESTUDO DE
VIABILIDADE DA PIRÓLISE USANDO ENERGIA SOLAR**

LAIANE ALVES DE ANDRADE

Orientadores: Luiz Gustavo Martins Vieira

Marcos Antonio de Souza Barrozo

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Uberlândia – MG


2015

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

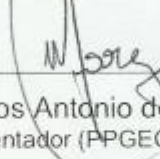
- A553a
2015 Andrade, Laiane Alves de, 1990-
Aproveitamento do caroço de manga: um estudo de viabilidade da
pirólise usando energia solar / Laiane Alves de Andrade. - 2015.
110 f. : il.
- Orientador: Luiz Gustavo Martins Vieira.
Coorientador: Marcos Antonio de Souza.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.
1. Engenharia química - Teses. 2. Energia solar - Teses. 3. Pirólise -
Teses. 4. Resíduos agrícolas - Teses. I. Vieira, Luiz Gustavo Martins,
1976- II. Souza, Marcos Antonio de. III. Universidade Federal de
Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV.
Título.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 13 DE FEVEREIRO DE 2015.

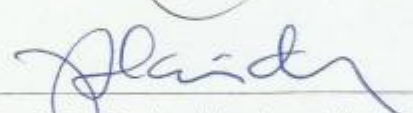
BANCA EXAMINADORA




Prof. Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira
Orientador (PPGEQ/UFU)




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



Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde
PPGEQ/UFU



Prof. Dr. Claudio Roberto Duarte
PPGEQ/UFU



Prof. Drª. Taisa Shimosakai de Lira
CEUNES/UFES

“É melhor tentar ainda que em vão, do que sentar-se fazendo nada até o final,
Eu prefiro na chuva caminhar, do que em dias tristes em casa me esconder,
Eu prefiro ser feliz embora louco, do que em conformidade viver ”

Martin Luther King

AGRADECIMENTOS

A Deus porque tudo ocorreu conforme planejado por ele, sempre presente me dando forças, compreensão, paciência e colocando pessoas especiais em meu caminho, sem as quais eu jamais teria realizado este trabalho.

Aos meus pais, Ailton José de Andrade e Iracilda Alves de Andrade pelo apoio emocional e por acreditar. Em especial ao meu querido pai, por sempre me apoiar e confiar no meu potencial. Aos meus irmãos, Isaac A. Andrade, Yasmin A. Andrade e Jaqueline A. Andrade pela amizade, carinho e companheirismo.

Aos meus orientadores Prof. Luiz Gustavo Martins e Marcos Antonio de Souza Barrozo, por terem me dado a oportunidade de trabalhar nesse projeto tão desafiador, pelo apoio constante e pela transmissão de conhecimento. À Prof^a Taísa Shimosakai de Lira da UFES pela disposição em me ajudar em minhas constantes dúvidas. Ao Prof. Carlos Henrique Ataíde por disponibilizar equipamentos de seu grupo de pesquisa para algumas das análises executadas nesta dissertação.

Ao meu grande amigo Rondinele Alberto por todo apoio dado não só emocional, mas também por transmitir seu conhecimento e sempre me apoiar na realização deste trabalho.

Aos doutorandos Tiago Pires, José Alair Santana, Gustavo Otero Diogo Segalen, Priscila Bernades e Ione Almeida; à empresa Radchorom e ao Instituto de Química, em especial às alunas Júlia e Mariana Henrique (Mel) pelo apoio em algumas das análises presente neste trabalho.

À minha amiga e técnica do laboratório de Engenharia Química Cléo Vieira, pela disposição em ajudar em tudo que lhe era possível.

Aos alunos de iniciação Vinícius Benite, Larissa Peixoto e Monique Reis pela participação para execução deste trabalho. Aos meus amigos de laboratório e companheiros de pós-graduação Diogo Segalen, Glaucia Souza, Ana Paula Silva, Fabíola Medeiros, Kamilla Alves, Ângela Chang, Priscila Bernades e Fernando Guerreiro pelo apoio e por tornar toda essa rotina mais leve.

À minha grande amiga e irmã de coração Nici Fernandes, que me fez ver a vida com mais leveza e tornar meus dias mais coloridos e alegres.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	iii
Lista de símbolos	iv
Resumo	vi
Abstract.....	vii
CAPÍTULO I - Introdução	1
CAPÍTULO II – Revisão Bibliográfica.....	3
2.2. Biomassa	5
2.3. Composição química da biomassa vegetal	6
2.4. Celulose	7
2.5. Hemicelulose	8
2.6. Lignina	9
2.7. Outros componentes da biomassa	9
2.8. Composição elementar.....	10
2.9. Carbono fixo	11
2.10. Cinzas	11
2.11. Voláteis.....	12
2.12. Densidade	12
2.13. Pirólise.....	13
2.13.1. Tempo de residência	14
2.13.2. Temperatura do reator	14
2.13.3. Taxa de aquecimento	15
2.13.4. Pressão	15
2.13.5. Tamanho de partícula	16
2.14. Pirólise analítica	16
2.15. Análise Termogravimétrica.....	17
2.16. Análise Termogravimétrica Diferenciada.....	19
2.17. Cinética de degradação térmica.....	20
2.18. Secagem	20
2.19. Medidas de não linearidade em modelos cinéticos	21
2.20. Devolatilização.....	21

2.21.	Algoritmo de Evolução Diferencial para estimativa de parâmetros.	24
2.22.	Potencial solar	24
2.23.	Concentradores solares.....	25
2.24.	Conversão termoquímica usando radiação solar	27
CAPÍTULO III – Material e Métodos		29
3.1.	Obtenção e preparo da matéria-prima	29
3.2.	Caracterização da amêndoa.....	29
3.2.1.	Umidade da amêndoa	29
3.2.2.	Teor de óleo	29
3.2.3.	Fenólicos.....	30
3.2.4.	Flavonóides.....	30
3.2.5.	Ácido ascórbico	30
3.2.6.	Ácido cítrico	30
3.3.	Caracterização do tegumento.....	30
3.3.1.	Análise Granulométrica.....	30
3.3.2.	Análise de imagem	31
3.3.3.	Análise imediata	32
3.3.4.	Teor de umidade	32
3.3.5.	Teor de voláteis	32
3.3.6.	Teor de cinzas.....	32
3.3.7.	Carbono fixo	32
3.3.8.	Análise elementar	32
3.3.9.	Infravermelho	33
3.3.10.	Densidade	33
3.3.11.	Análise Química	33
3.3.11.2.	Obtenção da Holocelulose.....	34
3.3.11.3.	Teor de Celulose.....	34
3.3.11.4.	Teor de Hemicelulose.....	35
3.3.12.	Poder calorífico superior	35
3.3.13.	Análise Termogravimétrica	35
3.3.14.	Metodologia de Determinação da Cinética de Degradação Térmica (devolatilização).....	35
	Métodos Isoconvercionais	36

Modelo de Reações Paralelas e Independentes	38
3.3.15. Metodologia cinética de secagem.....	40
3.3.16. Pirólise analítica	41
3.4. Simulações e teste experimentais	42
3.4.1. Unidade experimental para dinâmica de aquecimento do corpo de prova	46
3.4.2. Testes de área útil do concentrador	48
CAPÍTULO IV – Resultados e Discussão.....	50
4.1. Caracterização da amêndoa.....	50
4.1.1. Teor de óleo	50
4.1.2. Fenólicos e flavonóides	50
4.1.3. Ácido Ascórbico e Ácido Cítrico	52
4.2. Caracterização do tegumento.....	53
4.2.1. Análise Granulométrica.....	53
4.2.2. Análise de Imagem e densidade	54
4.2.3. Análise Imediata e Elementar.....	57
4.2.4. Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e composição química da biomassa	58
4.2.5. Análise termogravimétrica	60
4.2.6. Cinética de Secagem.....	65
4.2.7. Medidas de curvatura e vício de Box para faixa de tamanho S1.....	66
4.2.8. Etapa de devolatilização: Energia de ativação via métodos isoconversionais ...	69
4.2.9. Etapa de devolatilização energia de ativação usando modelo de Reações paralelas e independentes (RPI).	73
4.2.10. Pirólise analítica	75
4.3. Aquecimento de um Corpo de Prova via técnicas de Concentração Solar	78
CAPÍTULO V - Conclusões.....	86
Referências Bibliográficas.....	88
Apêndice A.....	101
Apêndice B	104
Apêndice C	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1-Manga da variedade Ubá	3
Figura 2.2 - Constituintes do caroço de manga	4
Figura 2.3 - Estrutura química da celulose	7
Figura 2.4 - Representação do micropirolisador acoplado com o massas	17
Figura 2.5 - Termogravimétrica isotérmica (a)	19
Figura 2.6 - Termogravimétrica isotérmica (b)	19
Figura 2.7 - Curvas experimentais de DTG em diversas taxas de aquecimento para o bagaço de cana de açúcar.....	20
Figura 2.8 - Curvas de perda de massa experimental e simulada com os modelos RPI (a) e curvas DTG experimental e simulada com o modelo RPI (b) para taxa de aquecimento de 15 K/min do bagaço de cana de açúcar	25
Figura 2.9 – Panorama da irradiância horizontal global.....	26
Figura 2.10 - Concentrador foco linear (calha)	27
Figura 2.11 - Concentrador foco pontual	27
Figura 3.1 – Principais Contribuições de calor responsáveis pelo aquecimento de um corpo de prova.....	43
Figura 3.2 - Unidade experimental de aquecimento solar	47
Figura 3.3 - Principais constituintes do aparato experimental	48
Figura 3.4 - Parabolóide recoberto (Testes de área efetiva)	50
Figura 4.1- Distribuição granulométrica do tegumento da manga Ubá	54
Figura 4.2- Ajuste dos modelos de distribuição granulométrica	55
Figura 4.3- Aspecto físico da biomassa residual separada por faixa de tamanhos.....	56
Figura 4.4- Distribuição de (a) diâmetro, (b) esfericidade e (c) razão de forma para o tegumento da manga Ubá	56
Figura 4.5 - Diâmetros máximo e mínimo	57
Figura 4.6 - Espectro de infravermelho para o tegumento da manga Ubá	60
Figura 4.7 - Curva experimental da perda de massa (TG) em função da temperatura, a diferentes taxas de aquecimento, para os seguintes conjuntos de partículas: (a) S3, (b) S2, (c) S1	62
Figura 4.8 - Curva experimental da derivada da perda de massa (DTG) em função da temperatura, a diferentes taxas de aquecimento, para os seguintes conjuntos de partículas: (a) S3, (b) S2, (c) S1	64
Figura 4.9 - Conversão em função da temperatura para a taxa de aquecimento de 10°C/min, para os lotes de partícula S1, S2 e S3	65

Figura 4.10 - Energia de ativação para diversas faixas de tamanho segundo os modelos estudados: (a) Page, (b) Newton e (c) Henderson.	66
Figura 4.11 - Ajuste da curva Cinética do tegumento de manga segundo modelo de Henderson para conjunto de partícula S1 com taxa de aquecimento de 10°C/min..	70
Figura 4.12 - Método OFW para a estimativa da energia de ativação global da pirólise lenta do tegumento de manga Ubá: (a) S3; (b) S2; (c) S3.....	71
Figura 4.13 - Cálculo da energia de ativação da pirólise do tegumento de manga por meio do método de Kinssinger (a) S3; (b) S2; (c) S3.....	72
Figura 4.14 - Ajuste pelo modelo RPI na taxa de aquecimento de 10°C/min para (a) TG e (b) DTG aplicadas ao conjunto de partículas S3.....	76
Figura 4.15 - Cromatograma da pirólise rápida do tegumento de manga à 350°C.....	77
Figura 4.16- Cromatograma da pirólise rápida do tegumento de manga à 500°C.....	77
Figura 4.17- Cromatograma da pirólise rápida do tegumento de manga à 700°C	77
Figura 4.18 - Dinâmica de aquecimento nas condições operacionais $\eta = 5, 6, 9$ e 12°C	79
Figura 4.19 - Dinâmica de aquecimento nas condições operacionais $\eta = 1, 2, 8, 13$ e 15°C	80
Figura 4.20 - Dinâmica de aquecimento nas condições operacionais $\eta = 3, 4, 7, 10, 11$ e 14°C	80
Figura 4.21- Área útil de reflexão (em cinza) estimada para: (a) corpo de prova maior, (b) corpo de prova menor.	83
Figura 4.22 - Distribuição da luz solar refletida a partir do ponto focal	84
Figura 4.23 - Dinâmicas de Aquecimento (experimental e simulada) para (a) corpo de prova maior (b) corpo de prova menor	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composição percentual dos componentes majoritários de algumas biomassas lignocelulósicas	7
Tabela 2.2 - Distribuição de produtos resultantes da pirólise da hemicelulose à 500°C.....	9
Tabela 2.3 - Composição elementar de algumas espécies vegetais.....	11
Tabela 2.4 - Teor médio de carbono fixo de alguns resíduos agrícolas	11
Tabela 2.5 - Percentual de cinzas de alguns resíduos agroindustriais	12
Tabela 2.6 - Percentual de voláteis para diversas biomassas	13
Tabela 2.7 - Tecnologias de pirólise, condições e produtos.....	16
Tabela 3.1 - Matriz de Planejamento para obtenção das Temperaturas Máximas (T_M) a partir dos fatores codificados ($\lambda = 1,36$)	46
Tabela 4.1 - Fenólicos totais na amêndoa de manga Ubá e outros frutos reportados na literatura.....	52
Tabela 4.2 - Flavonóides totais na amêndoa de manga Ubá e outros frutos reportados na literatura.....	52
Tabela 4.3- Teores de ácido ascórbico na amêndoa de manga Ubá e diversos frutos.....	53
Tabela 4.4- Teores de ácido cítrico na amêndoa de manga Ubá e diversos frutos.....	53
Tabela 4.5 - Parâmetros Ajustados para os Modelos de Distribuição Granulométrica para o tegumento da manga Ubá	55
Tabela 4.6- Propriedades físicas do tegumento de manga.....	56
Tabela 4.7 - Características do tegumento de manga	57
Tabela 4.8-Composição das fibras lignocelulósicas.....	61
Tabela 4.9 - Resultados dos parâmetros estimados e das medidas de curvatura e vício de Box para as equações de cinética na taxa de 5°C/min	68
Tabela 4.10- Resultados dos parâmetros estimados e das medidas de curvatura e vício de Box para as equações de cinética na taxa de 10°C/min	69
Tabela 4.11- Resultados dos parâmetros estimados e das medidas de curvatura e vício de Box para as equações de cinética na taxa de 20°C/min	69
Tabela 4.12 - Resultados dos parâmetros estimados e das medidas de curvatura e vício de Box para as equações de cinética na taxa de 30°C/min	69
Tabela 4.13-Energia de ativação pelo método de Ozawa–Flynn–Wall.....	71
Tabela 4.14 - Energia de ativação pelo método de Kissinger	72
Tabela 4.15 - Resultados do modelo RPI para o tegumento de manga.....	74
Tabela 4.16 - Temperatura de Equilíbrio e Tempo de Aquecimento para o corpo de prova ...	81

LISTA DE SÍMBOLOS

A	área do corpo de prova (cm)
c_i	fração mássica (-)
c_p	calor específico do fluido [J/(kg K)]
c_{ps}	calor específico do sólido [J/(kg K)]
d	dimensão característica do corpo de prova (cm)
D	diâmetro do topo do parabolóide de revolução (m)
dp	diâmetro de peneira da partícula (mm)
Ds	diâmetro médio de Sauter (mm)
E_a	energia de ativação [J/mol]
E	taxa de perda de calor por emissão (W)
$F_{C \rightarrow V}$	fator de forma entre o fator de forma e sua vizinhança (-)
g	aceleração gravitacional (m/s^2)
G	fluxo de radiação incidente sobre o topo do parabolóide (W/m^2)
Gr	número de Grashof (-)
h	coeficiente convectivo de transferência de calor [$W/(m^2 \cdot ^\circ C)$]
I	taxa de radiação refletida pelo parabolóide para o ponto focal (W)
k	constante de Arrhenius (a depender da ordem da reação)
k_0	fator de frequência (a depender da ordem da reação)
k_T	condutividade térmica do fluido [$W/(m \cdot ^\circ C)$]
MR	adimensional de umidade (-)
M	umidade num tempo qualquer (-)
M_{eq}	umidade de equilíbrio (-)
M_0	umidade inicial. (-)
N	número de dados experimentais do TG (-)
n_i	ordem aparente da reação de cada subcomponente (-)
Nu	número de <i>Nusselt</i> (-)
Pr	número de <i>Prandtl</i> (-)
R_r	taxa de radiação refletida pelo corpo de prova (W)

R	Constante Universal dos Gases [J/(mol K)]
R^2	coeficiente de correlação quadrático (-)
Ra	número de <i>Rayleigh</i> (-)
Re	número de <i>Reynolds</i> (-)
Rs	refletividade da superfície do parabolóide (-)
Rc	refletividade do corpo de prova (-)
t	tempo (s)
t_A	tempo de aquecimento (min)
T	temperatura (°C)
T_E	temperatura de equilíbrio a ser atingida no concentrador solar pelo corpo de prova (°C)
T_p	temperatura de pico do DTG (°C)
T_∞	temperatura ambiente do fluido (°C)
X_1	forma codificada para a variável D (-)
X_2	forma codificada para a variável d (-)
X_3	forma codificada para a variável G (-)
α	conversão (%)
α_T	difusividade térmica (m ² /s)
β	taxa de aquecimento (°C/min)
ε	emissividade da superfície do corpo de prova (-)
λ	fator de ortogonalidade
η	numeração das linhas da matriz de planejamento (-)
μ	viscosidade dinâmica do fluido [kg/(m.s)]
μ_s	viscosidade dinâmica observada à temperatura do sólido [kg/(m.s)]
ρ	densidade do corpo de prova (kg/m ³)
ν	difusividade de quantidade de movimento (m ² /s)
θ	coeficiente de expansão térmica (K ⁻¹)
σ	Constante de Stefan-Boltzmann [5,670 .E ⁻⁸ W/(m ² K ⁴)]

RESUMO

O Brasil tem uma matriz energética razoavelmente diversificada, cujas principais fontes consistem no aproveitamento do potencial hidroelétrico de seus rios e reservas de petróleo, sendo esta última uma energia não renovável e bastante poluente. Mesmo que em menores percentuais quando comparadas a outras formas de energia utilizadas no Brasil (hidroelétrica e petróleo), o país dispõe de condições meteorológicas e agroindustriais adequadas para ser um grande produtor, em potencial, de energia solar e energia química vinda de biomassas. No que se refere às biomassas, o Brasil é um dos maiores produtores dessa forma de energia, especialmente sob a forma de resíduos. Se a finalidade não for a combustão direta, a biomassa pode ser convertida em combustíveis mais nobres ou até mesmo em precursores químicos para outros setores da economia. Isto posto, esta dissertação teve como objetivo investigar as características da pirólise do tegumento de manga e posteriormente avaliar viabilidade do processo de pirólise utilizando-se técnicas de concentração solar. Foi utilizada como biomassa residual o caroço de manga devido ao grande destaque da fruta no cenário mundial e também regionalmente onde cerca de 1300 t/ano são descartadas desse resíduo na região. O caroço de manga é dividido em duas principais partes: a amêndoa e o tegumento, sendo a primeira rica em compostos bioativos e a segunda majoritariamente formada por lignina, celulose e hemicelulose. Com relação à amêndoa, verificou-se uma gama significativa de compostos bioativos (fenólicos, flavonóides, ácido ascórbico e ácido cítrico), tendo destaque aos compostos fenólicos com um teor de cerca de 3000 mg/100 g de amostra, sendo alto se comparado aos demais frutos como semente de acerola, graviola e goiaba. Referente ao tegumento, este apresentou um bom indicativo para formação de produtos líquidos, altos teores de voláteis e baixos teores de cinzas. Com relação à análise termogravimétrica, a mesma foi avaliada em dois estágios: o primeiro referente à perda de água (secagem) e o segundo referente às reações de pirólise (devolatilização). Para o primeiro estágio, após estudos de não linearidade, o modelo que melhor descreveu a etapa de secagem foi o de Henderson, obtendo-se energias de ativação média de cerca de 20 kJ/mol. Já para o segundo estágio, os modelos isoconversionais apresentaram energia de ativação entre 157-175 kJ/mol. O modelo de Reações Paralelas Independentes (RPI) apresentou energia de ativação entre 70 e 78 kJ/mol, 160 e 190 kJ/mol e 90 e 97 kJ/mol para lignina, celulose e hemicelulose, respectivamente. Observou-se ainda uma tendência da diminuição da energia de ativação com a diminuição do tamanho de partícula tanto na etapa de secagem quanto na de devolatilização descritas pelos modelos isocorversionais (Ozawa e Kinssinger). Para o modelo RPI essa tendência foi observada apenas para o componente majoritário da biomassa (celulose). A pirólise analítica mostrou que a temperatura de 500°C foi a mais adequada para produção de líquidos devido a maior quantidade e intensidade de picos detectados pelo GCMC, quando comparada às temperaturas de 350°C e 700°C. Na temperatura de 350°C teve-se um baixo custo energético e a produção de furfural que é de interesse comercial. Com relação ao estudo da viabilidade da pirólise solar, através da Técnica de Superfície de Resposta foi possível prever por simulações que o diâmetro do coletor (D) e o diâmetro do corpo de prova (d) foram os fatores que mais influenciaram na dinâmica de aquecimento. As simulações numéricas tiveram boa concordância com os dados experimentais de aquecimento solar, mostrando que com a otimização das condições operacionais, em especial da área efetiva do parabolóide, seria possível alcançar temperaturas capazes de prover as conversões pirolíticas.

ABSTRACT

Brazil has a fairly diversified energy matrix, whose main sources consist of the use of the hydroelectric potential of its rivers and oil reserves, the latter being a non-renewable energy and very polluting. Even if Whimsy percentage when compared to the usual forms of energy in Brazil (hydroelectric and oil), the country have meteorological and agro-industrial conditions suitable to be a great producer, potential, solar energy and chemical energy coming from biomass. With regard to biomass, Brazil is one of the biggest producers of this form of energy, especially in the form of waste. If the purpose is not the direct combustion, biomass can be converted into fuels or even the noblest same in chemical precursors to other sectors of the economy. That said this thesis was to investigate the pyrolysis characteristics of mango seed and then evaluate the viability of pyrolysis process using techniques of solar concentration. Was used as the residual biomass core sleeve due to the highlight of the fruit on the world stage and also regionally where about 1300 t/year are discarded this waste in the region. The sleeve core is divided into two main parts: the kernel and the husk, being rich in the first and second bioactive compounds mainly composed of lignin, cellulose and hemicellulose. With regard to the kernel, there was a significant range of bioactive compounds (phenolic, flavonoids, ascorbic acid and citric acid), with emphasis on phenolic compounds with a content of about 3000 mg/100 g and is high compared to other fruits studied as acerola seed, soursop and guava. Concerning the integument, this presented a good indicator for the formation of liquid products, high volatile content and low ash content. With respect to thermogravimetric analysis, it was evaluated in two stages: the first related to the loss of water (drying) and the second referring to the pyrolysis reactions. For the first stage, after studies nonlinear model best described the drying step was Henderson, yielding an average activation energy of about 20 kJ/mol. As for the second stage, isoconversionais models showed activation energy for 157-175 kJ/mol. The Independent Reactions model (RPI) showed activation energy between 70 and 78 kJ/mol, 160 and 190 kJ/mol and 90 and 97 kJ/mol for lignin, cellulose and hemicellulose, respectively. There was also a tendency of decrease in activation energy with decreasing particle size both in the drying step as described in the second step isocorversionais models (Ozawa and Kinssinger). For the RPI model this trend was observed only for the major component of biomass (cellulose). Analytical pyrolysis has shown that the temperature at 500°C was the most suitable for production of liquid. In the temperature to 350°C, had become a low energy cost and the production of furfural which is of commercial interest. Concerning the study of the feasibility of solar pyrolysis by Response Surface technique was possible to predict simulations the best combination of the size of the solar collector (D), the system size to be heated (d) and solar radiation (G) for significant temperature levels for industrial applications requiring this condition (for example, pyrolysis). Numerical simulations showed good agreement with the experimental data of solar heating, showing that with the optimization of operating conditions, particularly the effective area of the paraboloid, it would be possible to reach temperatures capable of providing the pyrolytic conversions.

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

A conversão termoquímica usando técnicas de concentração solar tem sido objeto de estudo com foco especialmente na produção de combustíveis químicos (KODOMA, 2003). A principal vantagem do uso dessa tecnologia é a produção de energia armazenável e transportável (combustíveis) a partir de uma energia limpa e renovável. A criação de tecnologias para o processo de conversão termoquímica através da energia solar ainda está em um estágio muito inicial de desenvolvimento. A maioria dos estudos é feita em escala de laboratório e quantidade considerável de tempo, dinheiro e esforços são necessários antes que um sistema comercialmente viável seja posto em operação (PARDO *et al.*, 2014).

Com relação aos processos termoquímicos, a pirólise quando comparada a outros processos como a combustão e a gaseificação, apresenta como vantagem custo energético relativamente baixo podendo ocorrer em uma faixa de temperatura de 350 a 650°C, sendo que para os processos de gaseificação e combustão ocorrem numa faixa de 800 a 1000°C (BOATENG, 2014).

Acredita-se que a utilização direta da radiação solar para induzir o processo de pirólise teria uma vantagem em relação aos métodos tradicionais de aquecimento do reator. Nesta situação específica, o processo não dependeria totalmente do consumo de combustíveis fósseis ou eletricidade para que o sistema atingisse as temperaturas necessárias à pirólise. Além disso, a pirólise solar seria uma alternativa sustentável para a produção de biocombustíveis a partir de resíduos agroindustriais em países com um elevado grau de intensidade dos raios solares, similarmente ao que ocorre no Brasil.

Resíduos agrícolas e agroindustriais estão sendo cada vez mais investigados como biomassa na geração de energia e de insumos, em especial para processo de pirólise tais como: bagaço de cana-de-açúcar (SANTOS *et al.*, 2012; VIEIRA, 2013), palha de cana-de-açúcar (FERREIRA, 2012), resíduo de tabaco (CARDOSO *et al.*, 2014) e madeira (DONG *et al.*, 2012,).

Dentre os resíduos agroindustriais gerados na região de Uberlândia – MG, destaca-se o caroço de manga. Cerca de 1300 t/ano deste material têm sido descartadas por uma empresa do setor de fruticultura no Município de Araguari (MG).

O caroço da manga é o resíduo proveniente do processamento da fruta para sucos e polpas, até então de pouco interesse, tem sido descartado ou queimado. A *Food and Agriculture Organization* (FAO) estima que a colheita de manga tenha sido cerca de 28,8 milhões de toneladas em 2014, totalizando 35% da produção mundial de frutas tropicais. Segundo Vieira (2007), a industrialização da manga gera uma quantidade muito grande de resíduos que equivalem a aproximadamente 35 a 60% do peso bruto da matéria-prima.

Grande parte dos trabalhos relacionados à manga é sobre a qualidade e trata-se da caracterização das polpas e do aproveitamento dos resíduos produzidos pela indústria como, por exemplo, sementes e cascas, visando à extração de compostos bioativos (enzimas, compostos fenólicos, carotenóides, vitaminas, pectina) e amido presente na semente da manga para a produção de glicose (VELLA *et al.*, 1995). O caroço da manga é constituído de uma camada mais dura e externa chamada de tegumento e uma camada interna e macia denominada de amêndoa (BORGES *et al.*, 1999). O tegumento é constituído de componentes como celulose, lignina e hemicelulose, indicando a potencialidade deste resíduo como matéria-prima para o processo de pirólise.

Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo principal investigar o potencial de tal resíduo para aproveitamento em processo de pirólise, utilizando-se da energia solar. Para tanto, foram considerados como objetivos específicos desta dissertação:

- I) Caracterizar a amêndoa, quantificando lipídios e compostos bioativos presentes;
- II) Investigar a utilização do tegumento como biomassa para o processo de pirólise;
- III) Investigar e determinar os parâmetros cinéticos da pirólise lenta do tegumento de manga;
- IV) Determinar os produtos majoritários da pirólise do tegumento de manga em diferentes temperaturas (via técnica de pirólise analítica);
- V) Estimar via simulações a dinâmica de aquecimento de um corpo de prova através de técnicas de concentração solar e validar as simulações por meio de testes experimentais.

CAPÍTULO II

2.1. Manga

A manga é o fruto da mangueira que se desenvolve em condições climáticas subtropicais. Originalmente do Sul da Ásia, já é uma cultura disseminada em praticamente todos os países de clima tropical e subtropical. A planta pode atingir entre 35 e 40 metros de altura. A fruta tem tamanho e formato variado, quando madura sua coloração pode variar em amarelo, laranja e vermelho. É uma das frutas mais consumidas em todo o mundo. É contabilizado hoje um número entre 500 e 1000 variedades existentes (*Brasil Escola*, 2007).

A mesma está entre as 10 culturas mais plantadas no mundo, com previsão de produção de mais de 28,8 milhões de toneladas em 2014 (*Food and Agriculture Organization - FAO*, 2010). No Brasil, em 2009 a produção de manga atingiu mais um milhão de toneladas, sendo destinada ao consumo interno, à exportação e à industrialização (IBGE, 2009).

Em Minas Gerais, a manga (*Mangifera indica L.*) da variedade Ubá está presente em toda a região da Zona da Mata mineira e parte do Triângulo Mineiro. A "Manga Ubá" é dos mais antigos ícones da cidade de Ubá-MG sendo considerada patrimônio natural da cidade (*Seminário da Educação Patrimonial de Ubá*, 2010).



Figura 2.1 Manga da variedade Ubá (fonte: *Brasil Escola*, 2007).

A manga Ubá pesa de 100 a 150 g, apresenta formato oval e tem casca amarelada e fina, que representa 13,0% da fruta (RAMOS *et al.*, 2005). Esta variedade de manga possui excelente rendimento industrial por reduzir sensivelmente os custos de processamento durante o preparo (BENEVIDES *et al.*, 2008).

De acordo com Vieira *et al.* (2009), o processamento industrial da manga produz quantidades consideráveis de resíduos cerca de 40 a 60% da matéria-prima inicial. Destes resíduos, 15 a 20% são compostos pelo descarte dos caroços. Por razões sanitárias, a disposição dos resíduos deve ser feita em locais distantes da unidade de processamento, o que agrega custo adicional e gera problemas ambientais.

O caroço da manga é composto de duas partes, o tegumento e a amêndoa, conforme mostrado na Figura 2.2.

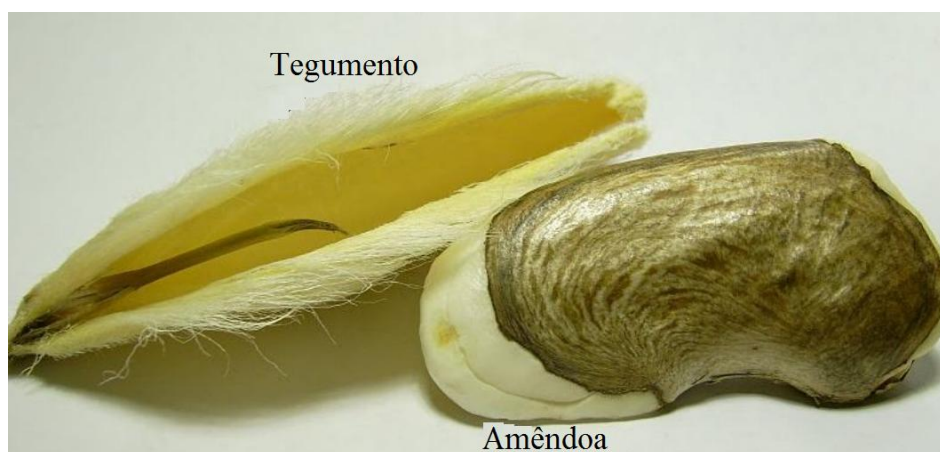


Figura 2.2- Constituintes do caroço de manga (Fonte: MEIRELIES, 2011).

A amêndoa é composta por amido, celulose, hemicelulose, lignina e ácidos graxos (oléico, esteárico, palmítico e linoléico). Há também substâncias bioativas, tais como enzimas, compostos fenólicos, carotenóides, vitaminas e pectina (AJILA *et al.*, 2007).

A manga Ubá é conhecida por conter um teor significativo de lipídeos (10 a 12%). Basicamente esta manga é constituída de ácidos graxos saturados e insaturados (VIEIRA *et al.*, 2009). Os ácidos graxos saturados predominantes na manga Ubá são o mirístico (C14:0), láurico (C12:0), palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0) (SINCLAIR, 1993). Em se tratando de ácido graxos insaturados, predominam na manga Ubá o oléico e linoléico (KINSELLA *et al.*, 1990).

Com relação aos compostos bioativos, a amêndoa da manga apresenta substancial teor de fenólicos (VIEIRA *et al.*, 2009). De acordo Makris *et al.* (2007), a recuperação de constituintes bioativos de plantas e alimentos, os quais podem ser utilizados na indústria

farmacêutica, cosmética e alimentícia, apresenta-se como excelente alternativa para o aproveitamento eficiente e sustentável dos resíduos agroindustriais. Além disso, alternativas economicamente vantajosas para explorar o conteúdo antioxidante de resíduos de frutas provenientes das indústrias de suco, podem fornecer suplementos nutricionais de baixo custo para a população (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

Os compostos bioativos são reconhecidos por possuírem propriedade antioxidante, atuam minimizando os danos oxidativos causados ao organismo pelas espécies reativas de oxigênio e nitrogênio. Dessa forma, contribuem para prevenção de doenças crônicas degenerativas, como doenças cardiovasculares, cânceres, distúrbios metabólicos, doenças neurodegenerativas e enfermidades inflamatórias (CARRATU e SANZINI, 2005).

O tegumento é a camada externa do caroço e representa a casca que cobre a amêndoa. O tegumento, também denominado de epicarpo, contém elevados teores de celulose, hemicelulose e lignina (MEIRELES, 2011). É um material geralmente descartado.

Alguns trabalhos da literatura relatam estudos sobre a possibilidade do aproveitamento desse material na preparação de nanocompósitos e na síntese de membranas (HENRIQUE *et al.*, 2013; MEIRELES, 2011). Porém, ainda foi pouco explorado seu potencial como matéria-prima para o processo de pirólise.

2.2. Biomassa

O termo biomassa é utilizado para descrever os materiais naturais que podem ser utilizados como combustível. Tal termo engloba toda matéria orgânica de origem vegetal ou animal, inclusive os materiais procedentes de sua transformação natural ou artificial (KAMM *et al.*, 2006).

A biomassa é uma fonte de energia renovável, sendo uma forma indireta de aproveitamento da luz solar, pois por meio da fotossíntese que tem como uma das fontes a radiação solar, as plantas convertem o CO₂ (dióxido de carbono) da atmosfera nos compostos orgânicos usados em seu crescimento. A energia química armazenada nas plantas e nos animais (que se alimentam de plantas e outros animais), ou em seus resíduos, é chamada bioenergia. Essa energia contida na planta pode ser recuperada mediante vários processos, dos quais o mais simples é a combustão (MESA-PÉREZ, 2004).

O uso tradicional da biomassa (queima direta), em sua forma bruta, pode ser ineficiente gerando desperdício de energia e químicos finos que poderiam ser gerados, também está associado a impactos negativos ao meio ambiente. As aplicações modernas

(pirólise, gaseificação etc.) vêm substituindo o uso tradicional (queima direta) por serem capazes de gerar produtos de maior valor agregado. Porém, exigem a aplicação de capital, conhecimento, tecnologia e estrutura do mercado (ROSILLO-CALLE *et al.*, 2007).

Uma das aplicações da biomassa seria o emprego na produção de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos. De acordo com Tabarés *et al.* (2000), algumas das características que podem fazer de determinada biomassa lignocelulósica um bom combustível são:

- o alto poder calorífico;
- a baixa temperatura de ignição;
- o elevado teor de voláteis;
- a baixa energia de ativação; e
- o baixo teor de cinzas.

Tais características dependem não só da composição da biomassa, mas também de fatores operacionais durante sua conversão termoquímica.

2.3. Composição química da biomassa vegetal

Os principais componentes presentes na parede celular são:

- Celulose;
- Hemicelulose;
- Lignina.

Além dos materiais lignocelulósicos, há ainda outros componentes que podem ser classificados em:

- Materiais solúveis em água (não extrativos): compostos inorgânicos e pectinas;
- Materiais solúveis em solventes orgânicos (extrativos): terpenos e seus derivados, graxas, ceras e fenóis.

Em termos de percentuais mássicos, os componentes lignocelulósicos são divididos em hemicelulose, celulose e lignina distribuídos na proporção de 20–35%, 35–50% e 10–25%, respectivamente. Os extrativos e materiais inorgânicos estão na proporção de 4 a 10% (VELDEN *et al.*, 2010). Entretanto, tais percentagens podem variar dentro de uma mesma espécie ou entre espécies diferentes, influenciado por diversos fatores como meio de cultivo, safra etc. (VIEIRA, 2013).

Com relação ao processo de pirólise, a composição da biomassa apresenta um papel importante na distribuição de seus produtos. Cada material exibe uma característica particular quando é pirolisado devido à proporção dos componentes presentes na biomassa.

Tabela 2.1 – Composição percentual dos componentes majoritários de algumas biomassas lignocelulósicas

Biomassa	% Lignina	% Celulose	% Hemicelulose	Referência
Tegumento Ubá	23,85	55,0	20,6	Henrique <i>et al.</i> , 2013
Palha de cana	22,5	52,6	12,1	Ferreira, 2012
Bagaço de cana	24,7	45,0	24,8	Vieira, 2013
Serragem	6,1	36,0	31,6	Greenhalf <i>et al.</i> , 2012

2.4. Celulose

A celulose é o polímero natural mais abundante na natureza (SILVA *et al.*, 2009). É um polímero linear de glicose de alta massa molecular formado de ligações 1,4 glicosídicas, conforme pode ser visualizado na Figura 2.3, insolúvel em água, sendo o principal componente da parede celular da biomassa vegetal (KLEMM *et al.*, 2005).

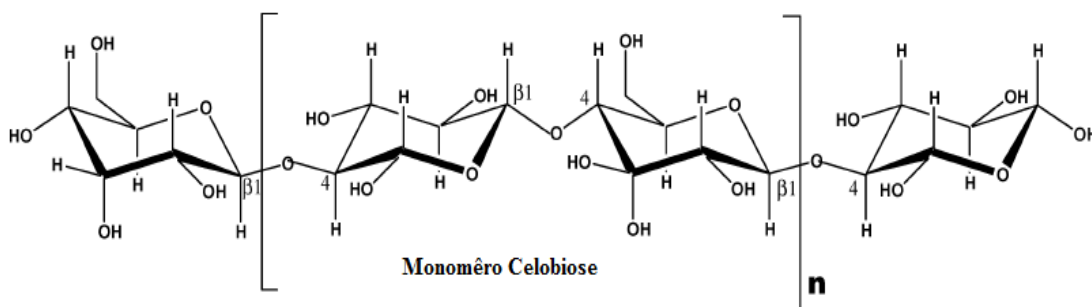


Figura 2.3 - Estrutura química da celulose (Fonte: MOHAN *et al.*, 2006).

A macromolécula de celulose apresenta uma forte interação entre os componentes. Isso se deve ao elevado número de ligações de hidrogênio, resultando assim em uma estrutura compacta nas paredes das plantas na forma de fibras. Quando ocorre a hidrólise da celulose, apresenta como produtos finais a D-celobiose, amido e a α -D-glicose (CORTEZ *et al.*, 2008).

Na pirólise a degradação da celulose ocorre entre 240 e 350°C (MOHAN *et al.*, 2006). Na conversão termoquímica a cadeia celulósica sofre mudanças que começam com a ruptura das ligações glicosídicas responsáveis pela união entre os resíduos de anidroglicose e, consequentemente, ocorre a despolimerização, gerando oligossacarídeos. Tal processo é acelerado pela presença de ácidos carboxílicos provenientes da conversão do restante da biomassa, gerando também fragmentos de celobiose e glicose (CORTEZ *et al.*, 2008).

Ainda de acordo com PÉREZ (2004), os produtos advindos da decomposição da celulose, em sua maioria, são solúveis em água e compõem a fase aquosa ácida dos produtos

líquidos da pirólise (ácido pirolenhoso). Os demais produtos não solúveis compõem o bio-óleo. Assim, a celulose é uma das principais responsáveis pela formação dos produtos líquidos da pirólise.

2.5. Hemicelulose

A hemicelulose está localizada na parede celular da biomassa vegetal e é composta por grupo de polissacarídeos, constituído de vários tipos de unidades de açúcares que podem ser definidos como solúveis em álcali. Dentre esses polissacarídeos podem identificados:

- Substâncias pécticas;
- Glucana não celulósica;
- Diversos açúcares, tais como: D-xilose, D-manose, D-glicose, D-galactose e D-galactourônico (CASTRO, 2009).

Tabela 2.2 - Distribuição de produtos resultantes da pirólise da hemicelulose à 500°C (Patwardhan *et al.*, 2009).

Nº série	Componente	Média	Desvio padrão
1	CO	2,80	0,1
2	CO ₂	18,8	0,2
3	Acetaldeído	0,70	0,1
4	Ácido formíco	11,0	0,3
5	2-metil furano	1,50	0,1
6	Ácido acético	1,10	0,1
7	Acetol	3,00	0,1
8	2 furaldeído	2,20	0,1
9	Xilose dianidra 1	1,60	0,1
10	Xilose dianidra 2	7,00	0,1
11	Outra Xilose dianidra	0,60	0,1
12	Xilopiranose anidra	2,00	0,1
13	Outra Xilopiranose anidra	1,4	0,2
14	Xilose	4,9	1,1
15	Cinzas	10,7	0,5
16	Água*	15,1	-
	Total	84,3	-

*Calculado teoricamente

Por ser um produto extremamente instável, o furfural reage com os componentes fenólicos na presença dos ácidos que compõem o produto líquido da pirólise, originando substâncias poliméricas de elevada viscosidade e cor escura, insolúveis em água, que provavelmente irão compor o bio-óleo (RESENDE, 2003; MESA-PÉREZ, 2004).

A decomposição da hemicelulose ocorre em temperaturas mais baixas que a celulose, em torno de 200 a 260°C, de acordo com Mohan *et al.* (2006). A mesma é responsável pela formação de diferentes produtos durante o processo de pirólise, dentre eles um aldeído heterocíclico conhecido como furfural.

2.6. Lignina

A lignina é considerada um polifenol construído de unidades de fenil-propanas (C6-C3). A lignina não tem estrutura cristalina como a da celulose, sendo considerada um polímero amorfo, cuja estrutura principal provém da polimerização desidrogenativa (iniciada por enzimas) dos seguintes precursores primários: álcool trans-coniferílico, álcool trans-sinapílico e álcool trans-para-cumárico (FERREIRA, 2010).

Para Castro (2009), a lignina não deve ser considerada como uma substância química única, mas sim, como uma classe de materiais correlatos.

Na biomassa vegetal a lignina está associada juntamente com a celulose e a hemicelulose, impedindo a degradação desses materiais. A lignina confere firmeza e rigidez ao conjunto de fibras de celulose.

Dentre os três componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina), a lignina é o mais difícil de decompor, sendo o componente mais termoestável da biomassa. Yang *et al.* (2007) observaram que a lignina se decompõe na faixa de temperatura de até 900°C. Já para Raad *et al.* (2006), tal decomposição ocorre na faixa de 350 a 500°C.

A lignina é a maior responsável pela formação das cinzas e fenóis como já citado por outros autores (DI BLASI, 1993; VIEIRA, 2013). No entanto, vale ressaltar que o comportamento térmico da biomassa durante a pirólise não pode ser completamente atribuído às decomposições individuais de seus principais componentes, já que existe um efeito sinérgico entre os mesmos (AZEEZ *et al.*, 2011).

2.7. Outros componentes da biomassa

Os demais componentes da biomassa são conhecidos por não integrarem a parte estrutural da parede celular. Tais componentes se apresentam em menor quantidade na

biomassa e podem ser divididos em duas classes: os que são facilmente solúveis em solventes orgânicos neutros ou água (denominados de extrativos) e os insolúveis (denominados de não extrativos) constituídos por proteínas, materiais inorgânicos, ácidos e sais orgânicos (SANTOS, 2011).

Já os componentes inorgânicos presentes na biomassa aparecem na forma de cinzas após o processo de termoconversão (MOHAN *et al.*, 2006). Em sua composição tem-se óxidos de cálcio, potássio, sódio, magnésio, silício, ferro e fósforo. Há a presença de alguns metais tais como cobre, alumínio e manganês, dentre outros, normalmente encontrados sob a forma de silicatos, carbonatos, fosfatos e sulfatos (ALMEIDA, 2008).

2.8. Composição elementar

A composição elementar diz respeito à quantidade de percentuais mássicos dos elementos carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S) contidos na amostra da biomassa. A Tabela 2.3 exibe composição elementar para alguns resíduos.

Tabela 2.3 - Composição elementar de algumas espécies vegetais.

Espécie	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)	O(%)	Referência
Palha de cana açúcar	41,88	5,87	0,47	-	41,72	Ferreira (2012)
Bagaço de cana	45,78	5,72	0,44	-	48,06	Santos (2011)
Pó de Tabaco	40,91	6,38	2,49	0,260	49,96	Cardoso (2012)
Casca de arroz	38,24	4,40	0,80	0,060	35,59	Nogueira (2012)

O valor energético de um combustível é diminuído quando existe no mesmo uma maior proporção de hidrogênio e oxigênio em comparação ao carbono, isso porque há uma menor energia nas ligações carbono/oxigênio e carbono/hidrogênio do que nas de carbono/carbono (MCKENDRY, 2002). De acordo com Zhang *et al.* (2007), a presença de oxigênio é um dos principais pontos de diferença entre o bio-óleo e combustíveis de hidrocarbonetos; o elevado teor de oxigênio presente leva a uma densidade energética cerca de 50% mais baixa que a do combustível convencional e também 50% menos de imiscibilidade. A quantidade de enxofre está principalmente associada ao cultivo e ao manuseio da matéria-prima, podendo contribuir com a formação de cinzas no processo de pirólise (Almeida, 2008).

2.9. Carbono fixo

O teor de carbono fixo (CF) representa a massa restante após a liberação de compostos voláteis, excluindo as cinzas e teores de umidade (MCKENDRY, 2002). A Tabela 2.4 apresenta teor médio de carbono fixo de alguns resíduos lignocelulósicos.

Tabela 2.4 - Teor Médio de Carbono Fixo de alguns Resíduos Agrícolas

Resíduo	Teor	Referência
Casca de Arroz	16,7	Demirbas (2004)
Resíduos de Soja	19,0	Werther <i>et al.</i> (2000) ¹
Bagaço de Cana	15,0	Demirbas (2004)
Sabugo de Milho	18,32	Paula <i>et al.</i> (2011) ¹

¹apud Vieira (2012)

Krevelen *et al.* (1957), com base em experiências com alguns padrões químico, previram que a fração de carbono aromático deve permanecer no carbono fixo, enquanto o hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre e o carbono não aromático devem se volatilizar fazendo parte da fração de voláteis.

2.10. Cinzas

As cinzas são constituídas basicamente de composto de silício (Si), potássio (K), sódio (Na), enxofre (S), cálcio (Ca), fósforo (P), magnésio (Mg) e ferro (Fe). Geralmente são consideradas indesejáveis nos processos industriais, pois em grande concentração poderiam diminuir o poder calorífico (PC) e ocasionar perdas energéticas. A Tabela 2.5 mostra o percentual total de cinzas para alguns resíduos lignocelulósicos.

Tabela 2.5 - Percentual de cinzas de alguns resíduos agroindustriais.

Resíduo	% Cinzas	Referência
Bagaço de cana	2,88	Jenkins (1990)
Casca de milho	18,10	Jenkins (1990)
Casca de arroz	23,50	Jenkins (1990)
Pó de Tabaco	17,00	Cardoso (2012)

A presença de cinzas afeta também a transferência de calor, sendo, portanto, necessária a remoção das mesmas (KLAUTAU, 2008). Adicionalmente, o contato deste

resíduo com partes metálicas favorece o aparecimento da corrosão, diminuindo a vida útil dos equipamentos (RICHARDSON *et al.*, 2002).

Outra informação importante sobre as cinzas é o ponto de amolecimento e fusão. Processos de combustão com temperaturas maiores do que o ponto de amolecimento das cinzas pode propiciar a aglomeração de material particulado, denominado de sinterização ou fusão. Tais ocorrências inviabilizam a continuidade do processo ou ainda podem reduzir a eficiência de troca térmica (NOGUEIRA; RENDEIRO, 2008).

2.11. Voláteis

O teor de voláteis é a parte da biomassa que evapora na forma de gás devido ao aquecimento. O teor de voláteis é quantificado medindo-se a fração de massa da biomassa que volatiliza durante aquecimento de uma amostra padronizada e previamente seca, até temperaturas de aproximadamente 850°C (MCKENDRY, 2002). A Tabela 2.6 mostra a composição de voláteis para algumas biomassas.

Tabela 2.6 - Percentual de voláteis para algumas biomassas.

Tipo de biomassa	Voláteis (%)
Pínus	82,54
Eucalipto	81,42
Casca de arroz	65,47
Bagaço de cana	73,78
Casca de coco	67,95

Fonte: Cortez *et al.* (2009)

Para Lewandowski (1997) *apud* Klautau (2008), o material volátil interfere na ignição, pois quanto maior o teor de voláteis maior será a reatividade e a ignição. Assim os voláteis determinam a facilidade com que uma biomassa queima.

2.12. Densidade

A densidade é um importante parâmetro físico-químico usado na caracterização de materiais e pode ser definida como sendo a razão entre a massa e o volume ocupado por um corpo ou substância (SERWAY *et al.*, 2004).

Segundo Di Blasi (1992), a densidade da biomassa afeta os produtos da pirólise, sendo que quando os mesmos apresentam maior densidade geram menor quantidade de alcatrão

primário, porém há um aumento nos rendimentos de carvão e gás. Além disso, o regime de degradação primária do sólido (liberação de voláteis) depende linearmente da densidade do sólido.

A densidade, em especial a aparente, ainda pode influenciar na operação fluidização das partículas em leito móvel e sua avaliação é particularmente importante quando existe uma mistura binária no leito do reator, por exemplo, areia e biomassa (Pires, 2012).

2.13. Pirólise

A pirólise é a decomposição térmica de matéria orgânica que ocorre na ausência de oxigênio ou quando o oxigênio requerido é significativamente menor que para a combustão completa (DEMIRBAS, 2009). Tem crescido a prática de pirólise autotérmica que consiste no emprego de uma pequena quantidade de ar durante a decomposição térmica. Ao alimentar o ar numa quantidade abaixo da estequiométrica, ocorre combustão em apenas uma pequena parte da biomassa e assim, o calor desprendido na reação de combustão é utilizado para manter a temperatura do reator constante, enquanto se processam as reações relativas à pirólise (fonte: <http://www.bioware.com.br>).

O processo de pirólise é caracterizado pela ruptura de ligações carbono-carbono e na formação de ligações carbono-oxigênio. Uma parte da biomassa é reduzida a carbono e a outra parte é oxidada e hidrolisada, dando origem a fenóis, carboidratos, alcoóis, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, que combinados entre si dão origem a moléculas mais complexas, como ésteres, produtos poliméricos etc. (GOMÉZ, 2002).

Dentre as possibilidades, a pirólise rápida se destaca como um processo relativamente novo, em que partículas pequenas de biomassa (menores que 6 mm) são rapidamente aquecidas até temperaturas em torno de 650°C e pressões ligeiramente superiores à atmosférica (BIOMASS, 2011). A temperatura de reação é um dos fatores mais importantes no processo de pirólise rápida, podendo afetar tanto as reações pirolíticas como as reações secundárias de craqueamento (ZABANIOTOU *et al.*, 2008; XUEYONG REN *et al.*, 2011).

De acordo com estas características, a pirólise recebe diferentes denominações: lenta, convencional, rápida, a vácuo etc. (ZABANIOTOU *et al.*, 2008).

A pirólise rápida da biomassa impede a formação de quantidades expressivas de carvão vegetal. Assim, a produção média de bio-óleo está por volta de 80% e os 20% restantes são constituídos por carvão vegetal e gases. A remoção rápida dos vapores de

produtos de pirólise do reator à alta temperatura assegura que menos de 10% do bio-óleo seja perdido devido às reações de craqueamento (BRIDGWATER, 2004).

Chiaramonti *et al.* (2007) afirmaram que os produtos da pirólise (óleo pirolítico, hidrocarbonetos) possuem um importante conteúdo energético e podem ser aproveitáveis em câmaras de combustão, motores diesel e turbinas. Porém, segundo Radlein (2010), algumas características ainda limitam a utilização direta dos óleos obtidos por pirólise rápida como biocombustíveis tais como:

- Resquícios de carvão no bio-óleo;
- Presença de multifases líquidas;
- Envelhecimento;
- Alto índice de acidez;
- Variabilidade das propriedades físico-químicas;
- Estabilidade térmica e durante o armazenamento.

As influências de alguns aspectos operacionais sobre a pirólise de biomassa são apresentadas nas próximas subseções.

2.13.1. Tempo de residência

O gás de purga é responsável pela remoção dos vapores da zona quente do reator, transportando as substâncias condensáveis para o condensador, minimizando reações secundárias e aumentando o rendimento de líquidos. Autores citam geralmente um tempo de residência de 3 s como ideal quando o processo de pirólise visa à produção de bio-óleo (XU *et al.*, 2010; CARRIER *et al.*, 2011; SALEHI *et al.*, 2011).

A baixa produção de bio-óleo para tempos de residência prolongados é atribuída a reações secundárias de craqueamento e polimerização dos voláteis a gases e finos de carvão, respectivamente (SANTOS, 2011).

2.13.2. Temperatura do reator

A baixas temperaturas existe um elevado rendimento de carvão (*char*). À medida que a temperatura aumenta, há um aumento da libertação de matérias voláteis, levando à formação de um carvão de melhor qualidade, embora o rendimento seja diminuído. A temperaturas elevadas, existe uma grande degradação da matéria, o que resulta em uma grande formação de gases não condensáveis. No entanto, para obter um elevado rendimento de bio-óleo, as temperaturas intermédias são preferíveis. Na literatura a temperatura 500°C é considerada

como a ideal para a obtenção de altos rendimentos de líquidos (BOUCHER *et al.*, 2000; GARCIA-PEREZ *et al.*, 2002; SALEHI *et al.*, 2011).

2.13.3. Taxa de aquecimento

Em relação ao rendimento, aceita-se que as taxas de aquecimento elevadas resultam num aumento da produção de carvão. No entanto, não foi estabelecido um consenso quanto à taxa de aquecimento e a sua relação com a cinética das reações de pirólise. Alguns afirmam que isso não tem influência significativa sobre o fator de frequência ou pré-exponencial (relacionado com a ocorrência das colisões moleculares), enquanto outros argumentam que as reações se tornam cineticamente mais lentas a altas temperaturas (WHITE *et al.*, 2011).

A Tabela 2.7 mostra um comparativo entre processos de pirólise em diversas condições mostrando os principais produtos obtidos. Pela análise da Tabela 2.7, pode-se observar que o tempo de residência e a temperatura são determinantes na obtenção de diferentes produtos.

Tabela 2.7 - Tecnologias de pirólise, condições e produtos (KLASS, 1998).

Tecnologia	Tempo de Residência	Taxa de aquecimento	Temperatura [°C]	Principais Produtos
Pirólise lenta	horas-dias	Muito baixa	300-500	Carvão
Pirólise lenta pressurizada	15 min-2 h	Média	450	Carvão
Pirólise convencional	Horas	Baixa	400-500	Carvão e gases
Pirólise convencional	5-30 min	Média	700-900	Carvão e gases
Pirólise rápida	0,1-2 s	Alta	400 – 600	Líquidos
Pirólise rápida	<1 s	Alta	650 – 900	Líquidos e gases
Pirólise rápida	<1 s	Muito alta	1000 – 3000	Gases

2.13.4. Pressão

A pirólise de biomassa em alta pressão resulta em um bio-óleo com alto teor de água e de baixa qualidade. A explicação para tal fato está na ocorrência de um maior número de reações de recondensação que acabam fazendo com que o vapor passe mais tempo em contato com o carvão formado, reduzindo a qualidade do produto (CARRIER *et al.*, 2011).

2.13.5. Tamanho de partícula

O tamanho de partícula da biomassa tem relevância principalmente nos mecanismos de transferência de calor e de velocidade de aquecimento interno. Quando associado aos fatores temperatura de reação e à transferência de calor externo tem influência sobre o rendimento de bio-óleo (XUEYONG REN *et al.*, 2011).

À medida que os vapores de pirólise deixam a partícula, o contato entre o *char* e os materiais voláteis deve ser reduzido, pois dessa forma as reações secundárias de craqueamento e repolimerização são minimizadas. Neste aspecto, o tamanho das partículas desempenha um papel importante no rendimento de óleo. Via de regra, partículas pequenas são aquecidas quase que uniformemente, proporcionando uma secagem rápida e uniforme seguida pelas reações de pirólise (NEVES *et al.*, 2011).

Outro fator que pode ser levado em consideração é que, durante o processo de moagem, as partículas podem ter sua estrutura celular parcialmente destruída, facilitando a liberação de seu conteúdo durante o processo de pirólise (SALEHI *et al.*, 2011).

2.14. Pirólise analítica

Através da técnica de pirólise analítica é possível avaliar preliminarmente as características de uma determinada biomassa. Tal técnica permite a identificação dos compostos gerados na reação pirolítica. A principal vantagem da pirólise analítica, comparada aos métodos químicos clássicos, deve-se ao fato da fácil preparação da amostra, do curto tempo de análise, da pequena quantidade de amostra e do diâmetro de partículas pequeno (MEIER *et al.*, 1992).

A pirólise analítica pode ser realizada através da micropirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas. A micropirólise utiliza pequenas quantidades de material e permite o aquecimento da amostra a taxas elevadas. A cromatografia gasosa/espectrometria de massas separa os produtos gerados e os identifica quimicamente.

A Figura 2.4 mostra um esquema do micropirolisador acoplado com o cromatógrafo gasoso de massas.

No presente trabalho tal técnica foi utilizada para identificar alguns produtos primários da pirólise do tegumento do caroço de manga.

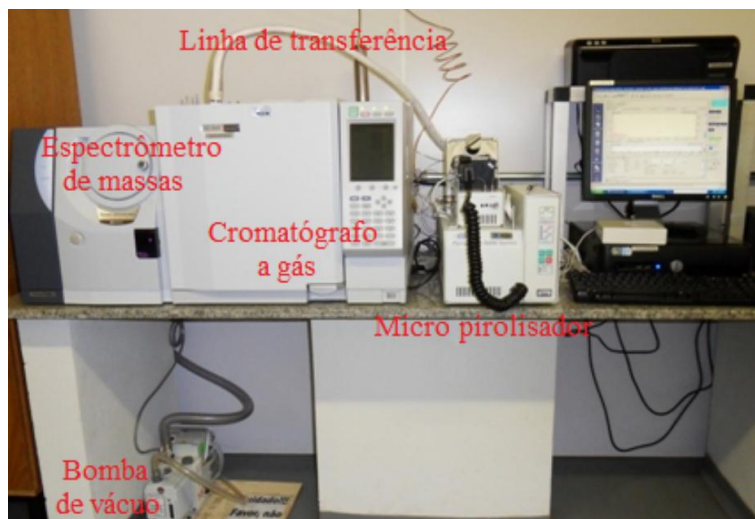


Figura 2.4- Representação do micropirolizador acoplado com o espectrofotômetro de massas (fonte: CARDOSO, 2012).

2.15. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) é uma das técnicas termoanalíticas (análise térmica) comumente utilizada para investigação de parâmetros e mecanismos da pirólise de biomassas (MOMOH *et al.*, 1996; STENSENG *et al.*, 2001; MESZAROS *et al.*, 2004; D'ALMEIDA *et al.*, 2008).

A TGA mede a perda de massa em um substrato causada pela liberação de compostos voláteis (devolatização) durante a decomposição térmica (WALTERS, 1960). Na análise TGA, a massa de um substrato a ser aquecida ou arrefecida a uma taxa específica é monitorada como uma função de temperatura ou tempo.

A termogravimetria pode ser conduzida basicamente de duas maneiras:

- Análises isotérmicas: o material é aquecido até uma determinada temperatura, na qual permanece por um tempo determinado (2-3 h), para obtenção de medidas de tempo e perda de massa. Nesses casos, os dados cinéticos geralmente são obtidos através da realização de diversas experiências em condições isotérmicas distintas. Mesmo nas análises isotérmicas, ainda há a presença de um elemento de comportamento não isotérmico durante a rampa de aquecimento inicial para a temperatura desejada. Porém, o interesse por métodos isotérmicos, tem gradualmente diminuído por ser considerado, para alguns, dispendioso e trabalhoso quando comparado ao não isotérmico (SHARP, 1972).

- Análises não isotérmicas ou dinâmicas: as amostras são submetidas a um programa controlado de temperatura à taxa constante, para obtenção de dados de perda de massa, tempo e temperatura (RIEGEL *et al.*, 2008). Os métodos dinâmicos são realizados sob condições não isotérmicas e têm atraído muita atenção dada a sua capacidade de investigar uma gama de temperaturas de forma eficiente (SHARP, 1972 AGRAWAL, 1992). Técnicas de análise não isotérmicas usam termobalanças modernas o que garante que nenhuma das regiões de temperatura sejam omitidas, caso que pode ocorrer durante uma sequência de medições isotérmicas. No entanto, este método é questionado devido a sua maior sensibilidade a ruídos experimentais se comparado aos métodos isotérmicos o que poderia diminuir a confiabilidade dos parâmetros cinéticos estimados (CRIADO *et al.*, 1991; WILLNER *et al.*, 2005). Estudos têm demonstrado que há grandes disparidades entre os valores de parâmetros cinéticos obtidos a partir de técnicas não isotérmicas que usam apenas uma taxa de aquecimento. Dessa forma para que a precisão deste método seja melhorada, os dados devem ser coletados por meio de experimentos em múltiplas taxas de aquecimento (VYAZOVKIN, 1990). Paradoxalmente, a eficiência inerente com que os dados são coletados no caso de métodos dinâmicos é parcialmente anulada pelo fato de tais dados serem tipicamente obtidos usando baixas taxas de aquecimento, diferentemente do próprio processo de pirólise rápida (MOMOH *et al.*, 1996).

Nas análises termogravimétricas os resultados são expressos na forma de curvas de perda de massa (TG). As Figura 2.5 e 2.6 apresentam a forma de representação das informações termogravimétricas para o caso isotérmico e não isotérmico, respectivamente.

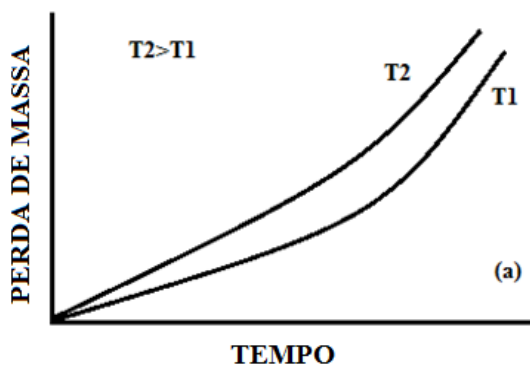


Figura 2.5 – Termogravimetria isotérmica (a) (fonte: MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

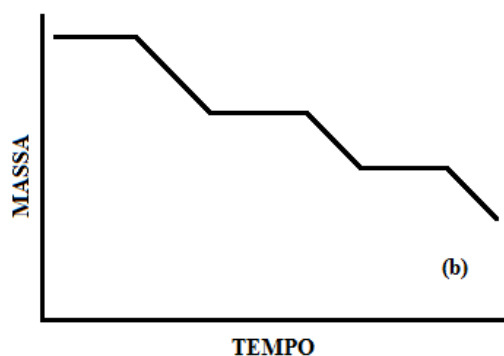


Figura 2.6 – Termogravimétrica dinâmica (b) (fonte: MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

2.16. Análise Termogravimétrica Diferenciada

A Análise Termogravimétrica Diferenciada (DTG) é uma técnica que fornece a derivada primeira da Análise Termogravimétrica (TGA) em função da temperatura ou tempo. Nessa análise as perdas de massa delineadas são substituídas por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa com o aquecimento, apresentando informações mais facilmente visualizadas e eventos sobrepostos (WENDLANDT, 1976).

Na Figura 2.7 é apresentada a forma mais usual de representar a derivada da perda de massa (DTG) em função da temperatura para materiais lignocelulósicos.

Comumente dois picos nítidos são visualizados e estão relacionados à degradação da hemicelulose e celulose. A decomposição da lignina está distinguida por uma parte de um pico coincidente com o da celulose. No entanto, a presença de mais picos na curva da derivada da perda de massa (DTG) é comum e está relacionada à composição de cada biomassa (SANTOS, 2011).

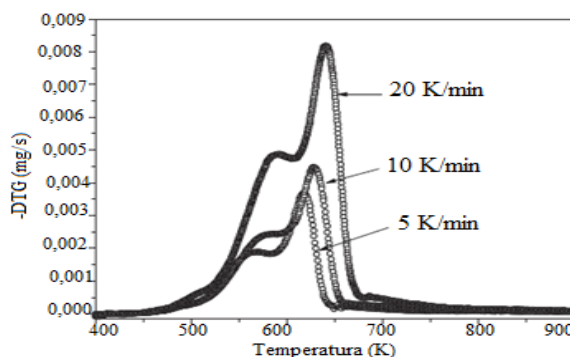


Figura 2.7 - Curvas experimentais de DTG em diversas taxas de aquecimento para o bagaço de cana de açúcar (fonte: LIRA *et al.*, 2010).

2.17. Cinética de degradação térmica

A degradação térmica da biomassa pode ser basicamente dividida em duas principais partes: secagem (perda de água) e a devolatilização (WHITE *et al.*, 2011).

A etapa de secagem comumente se apresenta na faixa de temperatura que vai à temperatura de até 150°C. Já o estágio de devolatilização geralmente ocorre no intervalo de temperaturas de 150 a 700°C.

O conhecimento sobre a cinética de degradação é essencial na previsão do comportamento da pirólise e também para a concepção do reator adequado (DAMARTZIS *et al.*, 2011). Para Lira *et al.* (2010), o estudo cinético de reações termoquímicas é de relevante importância, para o projeto de gaseificadores e reatores de pirólise.

Muitos modelos têm sido propostos para determinar os parâmetros cinéticos na fase de devolatilização. Estes modelos têm mostrado melhor desempenho no intervalo de temperatura de 200-450°C. Porém, mostram-se pouco adequados para conversões menores que é onde se estabelece o estágio de secagem (CHEN *et al.*, 2012).

2.18. Secagem

A etapa secagem pode ser descrita como a completa ou parcial remoção da água presente no material. Na secagem a água é removida na forma de vapor (KLASS *et al.*, 1998).

Segundo Chen *et al.* (2012), o teor de umidade na biomassa *in natura* pode ser muito elevado e, após um longo período de estocagem ou secagem ao sol, tal teor poderia variar entre 0,05 e 0,15 kg de água/kg de matéria úmida. Comumente a redução desta umidade inicial é feita para evitar maior gasto energético na conversão.

Após uma secagem forçada à 105°C durante 12 h, por exemplo, o teor de umidade da biomassa pode ser inferior a 2%. No campo da pirólise numerosos estudos utilizam a biomassa seca para investigação experimental e análise cinética (DONG *et al.*, 2012; SONOBE e WORASUWANNARAK, 2008; WHITE *et al.*, 2011). Porém, a investigação da etapa de secagem também se faz importante, haja vista que a água é um componente natural da biomassa e tem influência importante no processo de pirólise (DEMIRBAS, 2004).

A fase de secagem é o primeiro processo de perda de massa da biomassa e ocorre na faixa de temperatura que vai da temperatura ambiente até 100°C para perda de água livre e de 100°C a 150°C para perda de água ligada (CAI e LIU, 2007).

Normalmente a análise cinética é realizada começando com a temperatura em que a etapa de secagem é finalizada, conversões superiores a 20% (ZENG *et al.* 2011). Dessa

forma, os modelos cinéticos convencionalmente usados não são adequados para a análise cinética na fase de secagem. Os resultados cinéticos obtidos pelos modelos de pirólise a baixas conversões em alguns estudos apresentam valores por vezes inaceitáveis. Por exemplo, os valores de energia de ativação foram 67-74 kJ/mol para a palha de milho na faixa de conversão de 0,05-0,10 (YANG *et al.*, 2011) e 235 kJ/mol para pinheiros a uma taxa de conversão de 0,05 (SHEN *et al.*, 2011). De acordo com os estudos de secagem presentes na literatura, a energia de ativação nos processos de secagem é muito baixa, geralmente inferior a 30 kJ/mol (CHEN *et al.*, 2012; ERBAY e ICIER, 2010). Sendo assim, faz-se necessário o estudo de tal etapa usando modelos específicos de secagem.

2.19. Medidas de não linearidade em modelos cinéticos

De acordo Barrozo (1995), a estimativa de parâmetros cinéticos de modelos não lineares deve ser feita de forma cuidadosa, pois em determinadas situações as estimativas podem não ser válidas estatisticamente.

Medidas de não linearidade são expressões que indicam se o grau de não linearidade num problema de estimação de parâmetros não lineares é pequeno o suficiente para justificar a utilização da teoria de modelos lineares como aproximação para modelos não lineares (GUTTMAN E METTER, 1965).

Battes e Watts (1980) desenvolveram uma medida de não linearidade a partir de conceitos de geometria diferencial. Os autores separaram a não linearidade de um modelo em duas componentes, a intrínseca (IN) que é uma característica do próprio modelo, e a paramétrica (PE) que está associada a não linearidade dos parâmetros presentes no modelo.

No caso da não linearidade ligada ao efeito dos parâmetros (PE), a mesma pode ser resolvida através da reparametrização do modelo. Já no caso da não linearidade ligada ao modelo (IN) o mesmo não ocorre.

Ratkowsky (1983) forneceu um programa Fortran para o cálculo das medidas de curvatura de Bates e Watts e do vício de Box. Este programa serviu de base para a determinação destas propriedades, realizada a fim de medir a não linearidade dos modelos cinéticos de secagem estudados neste trabalho.

2.20. Devolatilização

Um passo importante no processo de estudo da pirólise é a devolatilização que consiste na etapa em que há liberação de uma vasta gama de espécies voláteis que emergem em diferentes taxas (BALOGUN *et al.*, 2014).

A análise cinética do processo de pirólise por muitos autores é realizada começando com a temperatura em que a fase de secagem é terminada (ZENG *et al.*, 2011).

Por vários anos, reações de decomposição térmica de biomassa tem sido objeto de estudo. Porém, o melhor modelo de reação e os parâmetros cinéticos para a decomposição térmica de diferentes biomassas ainda são temas de discussão na comunidade científica (HU *et al.*, 2007).

De acordo com Santos *et al.* (2012), o desenvolvimento e otimização do processo de pirólise devem ser apoiados por processo simulação. Para que essa tarefa seja bem sucedida são necessários modelos de reação confiáveis.

Como os modelos moleculares são demasiado complexos para serem construídos, os modelos de reação formais simplificados são preferencialmente usados para fins de engenharia.

Existem várias técnicas de ajuste dos dados de TGA que permitem a determinação dos parâmetros cinéticos. Dentre eles, podem ser citados o Modelo de Reação Global (Modelo a um Estágio), Modelos Isoconvercionais, Modelos de Reações Paralelas Independentes etc. Nesse trabalho os Modelos Isoconversionais e de Reações Paralelas Independentes (RPI) foram abordados.

Os métodos isoconversionais também são conhecidos como técnicas de livre-modelo e foram originalmente concebidos para reações simples em apenas uma etapa (BIAGINII *et al.*, 2008). Este modelo representa bem processos térmicos de materiais homogêneos. Contudo, a decomposição térmica da biomassa lignocelulósica muitas vezes envolve a quebra de ligações químicas de forma sucessivas e paralelas para cada componente presente na biomassa.

Neste aspecto, autores relatam que a lignina se decompõe numa faixa de temperatura de 298 a 773 K (YANG *et al.*, 2007). Por sua vez, a hemicelulose inicia a decomposição por volta de 520 K e a celulose começa à 570 K, com uma taxa máxima de perda de massa em torno de 660 K (GAUR e REED, 1998).

Além disso, a interação entre a consequente transformação química (fase de transição de sólido para líquido e gás) e os processos físicos (transferência de calor e massa) também introduzem complexidades na interpretação da cinética de degradação da biomassa (DAMARTZIS *et al.*, 2011).

Aparentemente, um modelo mais robusto seria necessário para descrever a decomposição da biomassa. Dessa forma, as seguintes melhorias têm sido incorporadas aos modelos isoconversionais para uma melhor simulação de reações de múltiplas etapas:

- A realização do TGA em múltiplas taxas de aquecimento;
- Avaliação da energia de ativação em função do grau de conversão (Gai *et al.*, 2013);

Tal procedimento permite determinar os parâmetros cinéticos sem conhecer os mecanismos de reação (SLOPIECKA *et al.*, 2012).

Dentre os modelos isoconversionais dispostos na literatura podem ser citados: o Método de Kissinger (KISSINGER, 1956); o Método de Ozawa (OZAWA, 1965), o Método de Starink (STARINK, 1996); o Método de Kissinger-Akahira-Sunose (AKAHIRA e SUNOSE, 1971) e o Método de Friedman (FRIEDMAN, 1964).

Embora amplamente utilizados, os modelos isoconversionais são pouco robustos e por vezes muito simplificados, podendo ser inadequado para descrever as últimas fases do processo de pirólise (SANTOS *et al.*, 2012).

No modelo cinético de reações paralelas independente (RPI) considera-se que os pseudo-componentes são degradados individualmente na mesma faixa de temperatura, o que possivelmente garante uma decomposição simultânea. Portanto, a taxa de perda de massa é calculada considerando a taxa individual de reação e suas respectivas frações de mássicas (SANTOS *et al.*, 2012).

O Modelo RPI é uma boa maneira de descrever a curva de DTG. Os resultados de cinética de devolatilização da biomassa relatados na literatura (HU *et al.*, 2007; GÓMEZ, 2006; SANTOS *et al.*, 2012; CARDOSO, 2012; VAMVUKA *et al.*, 2003; LIRA *et al.*, 2010) mostraram que este modelo fornece os valores dos parâmetros consistentes e com baixo desvio ao ajuste dos dados experimentais.

Pode-se observar que a curva da derivada da perda de massa (DTG) é composta pela contribuição da degradação individual dos seus principais subcomponentes: hemicelulose, celulose e lignina.

O modelo RPI é formado por um sistema complexo de equações e as rotinas computacionais baseadas nos métodos clássicos de otimização, por vezes, mostraram-se não adequadas para resolver o sistema, principalmente devido à sensibilidade a estimativa inicial do parâmetro, o que se agrava quando há uma grande quantidade deles. Uma alternativa para a resolução é o emprego de metodologias não determinísticas, como o Método de Evolução Diferencial (SANTOS, 2011).

Na Figura 2.8 estão representados exemplos de ajustes de TG (a) e DTG (b) para o Modelo de Reações Paralelas e Independentes.

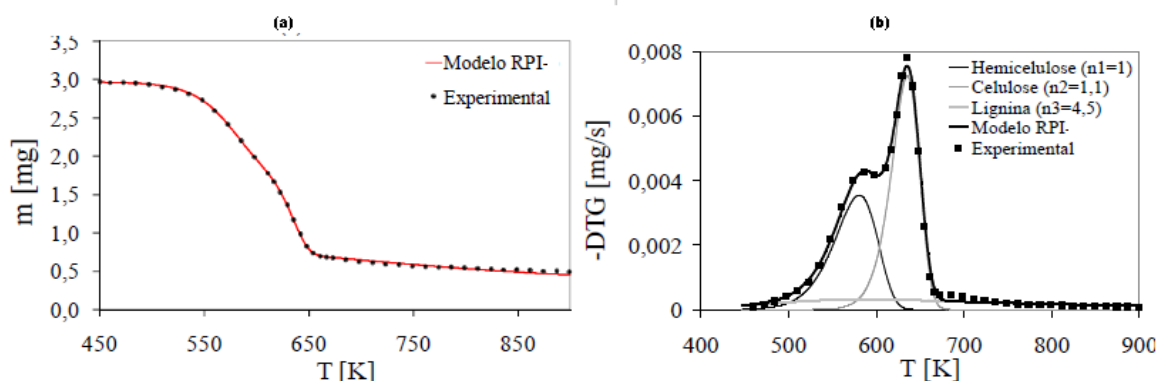


Figura 2.8 - Curvas de perda de massa experimental e simulada com os modelos RPI (a) e curvas DTG experimental e simulada com o modelo RPI (b) para taxa de aquecimento de 15 K/min do bagaço de cana de açúcar (SANTOS, 2011).

2.21. Algoritmo de Evolução Diferencial para estimativa de parâmetros.

O Método da Evolução Diferencial (DE) é um método matemático de otimização de funções multidimensionais. O algoritmo DE encontra o mínimo global de uma função multimodal multidimensional (STORN e PRICE, 1995; LOBATO *et al.*, 2007).

Tal método foi proposto por Rainer Storn e Kenneth Price (STORN, 1997) para uma otimização rápida apresentando-se como uma alternativa dos algoritmos genéticos (LIU e LAMPINEN, 2002).

A Evolução Diferencial mostra-se uma ferramenta útil e fácil aplicação se comparado a outros algoritmos de otimização, tendo em vista as seguintes características: não requerer informações da derivada da função objetivo, apresenta menor probabilidade de se tornar preso a um ótimo local, e busca simultaneamente a solução em diferentes regiões do domínio (BREST *et al.*, 2006; CHENG e HWANG, 2001).

2.22. Potencial solar

O Sol é uma fonte de energia sustentável, capaz de atender às necessidades globais de energia sem a concomitante produção de gases de efeito estufa (KODOMA, 2003). A energia radiante do Sol atinge a Terra em comprimentos de onda na ordem variando de 0,1 a 10 μm . A conversão de radiação solar em energia utilizável em locais e horários necessários é um desafio para engenharia.

A taxa de insolação não é apenas uma função da latitude, mas também das condições geográficas, meteorológicas e topográficas. Regiões mais ensolaradas são referidas como

Sunbelts. Nestes *Sunbelts*, a máxima insolação direta frequentemente alcança valores de 1 kW/m^2 (KODOMA, 2003). Dessa forma, países tropicais são bastante favoráveis ao uso de equipamentos solares devido a sua posição geográfica, recebendo maiores quantidades de radiação solar. Possuem ainda mais dias ensolarados que os países subtropicais e temperados. A Figura 2.9 mostra o panorama da irradiação média solar horizontal global. Dentre os países com localização geográfica favorável, destaca-se o Brasil com relevantes índices de radiação solar, possuindo um significativo potencial solar com disponibilidade equivalente a $1,13.10^{10}$ GWh, em quase todo o ano (ALDABÓ, 2002).

Após incidir no topo da atmosfera, a radiação solar interage com os elementos atmosféricos (gases, nuvens, partículas em suspensão etc.), até atingir a superfície terrestre, por meio de processos de absorção e espalhamento. A radiação solar que atinge a superfície terrestre encontra-se dividida em duas componentes: difusa e direta. A radiação solar difusa é a radiação que chega à superfície terrestre, através do espalhamento da radiação por gases e partículas suspensas na atmosfera. A radiação solar direta consiste na parcela da energia radiante incidente no topo da atmosfera e que chega diretamente à superfície terrestre e que não sofre desvios em sua trajetória

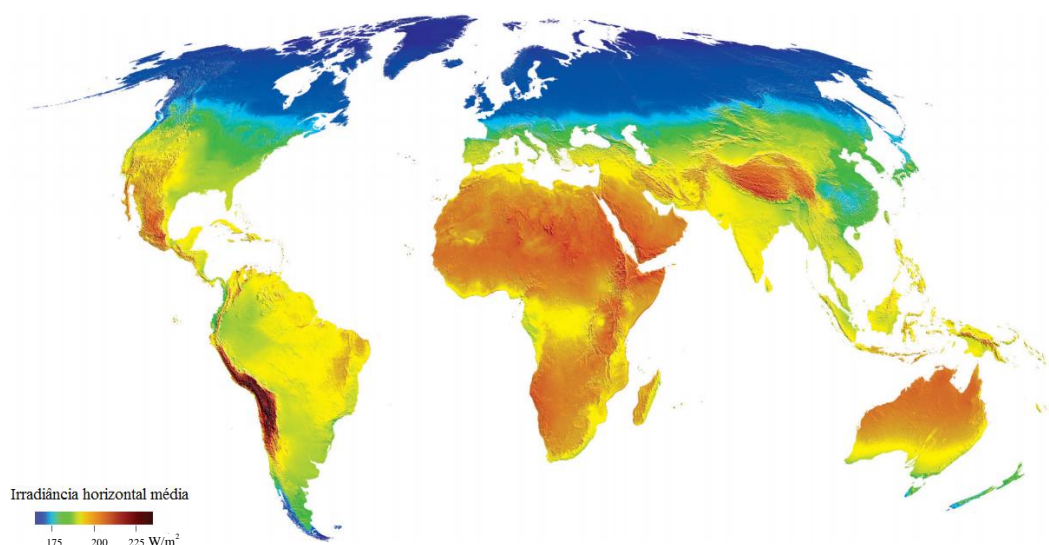


Figura 2.9 - Panorama da irradiação média horizontal (<http://www.3tier.com>)

2.23. Concentradores solares

A radiação solar é uma fonte de energia originada do Sol, onde a sua irradiância é de cerca de 63 MW/m^2 . No entanto, devido ao fator de forma entre o Sol e a Terra o fluxo de energia solar diminui drasticamente que chega sobre a superfície do planeta 1 kW/m^2 (ROMERO *et al.* 2004). Porém, esta desvantagem pode ser superada usando sistemas solares

de concentração que captam e transformam a energia solar em energia de outro tipo (geralmente térmica).

Os concentradores solares são superfícies que permitem a captação da energia solar que atinge o topo da estrutura mediante uma superfície espelhada que a reflete para uma região denominada de focal (PRADO *et al.*, 2012). A radiação solar é convertida em energia térmica nessa região focal. Os concentradores solares podem ser classificados de acordo com a característica do seu ponto focal: Concentradores de foco linear (Figura 2.10) e Concentradores de Foco Pontual (Figura 2.11).

Os coletores solares ainda podem ser classificados em estacionários ou rastreadores. Dentre os rastreadores, os coletores podem rastrear em um eixo ou em dois eixos. Os sistemas Disco parabólico e Heliostato (torre central) seriam os mais adequados para processos que requerem altas temperaturas (acima de 500°C) (KALOGIROU, 2009).

Segundo Kumar *et al.* (2007) ainda há outra classe de coletores solares denominados de coletores de foco difuso. Estes coletores apresentam algumas imperfeições ópticas em sua superfície coletora. Para um concentrador difuso, o tamanho da imagem focal é normalmente maior do que a concepção teórica. Isto ocorre devido à superfície refletora ser imperfeita e à curvatura do concentrador de se desviar da forma geométrica ideal. Quando a superfície refletora possui imperfeições em seu espelhamento (erro de superfície) ocorre uma mudança de direção nos raios solares refletidos o que afeta o desempenho do concentrador solar (MAO *et al.*, 2014).



Figura 2.10 - Concentrador foco linear (calha) Fonte: RENEWABLE POWER (2009)



Figura 2.11 - Concentrador foco pontual (disco parabólico) Fonte: GLOBAL NEVADACORP (2011)

2.24. Conversão termoquímica usando radiação solar

Segundo Nobuyuki *et al.* (2014), a conversão de energia solar em calor através de concentradores solares tem sido objeto de estudo como rota para conversões termoquímicas com foco especialmente na produção de combustíveis químicos. A principal vantagem do uso dessa tecnologia é a transformação da energia solar em uma forma de energia transportável e armazenável (combustível), o que é importante, pois de forma geral a demanda energética não é coincidente geograficamente à radiação solar incidente.

Um dos desafios para o uso de técnicas de concentração solar para ativar processos termoquímicos seria que em comparação com o modelo convencional, os processos conduzidos utilizando a radiação solar são transientes devido às flutuações na taxa de insolação. Porém, os processos industriais convencionais geralmente não são adequados a tais peculiaridades. Sendo assim, a adaptação a tais especificidades tem sido importante objeto de pesquisa e desenvolvimento (NOBUYUKI *et al.*, 2014).

Parte significativa dos trabalhos em escala de bancada reportada na literatura apresenta simulação teórica do processo (SHAMEEM e NESRIN, 2014; PITAKOWSKI e STEINFELD, 2011; TAMAURA, 2000) ou a utilização de lâmpadas que simulariam o espectro de luz solar (PIATKOWAKI *et al.*, 2011; NOBUYUKI *et al.*, 2014; TAYLOR *et al.*, 1993).

O processo de pirólise usando técnicas de concentração solar foi realizada por Morales *et al.* (2014) para o bagaço de laranja usando um concentrador tipo calha em reator tipo leito fixo. Estes autores observaram que quanto menor era a partícula usada no reator, maior era o pico de temperatura durante a reação de pirólise. Em seus estudos, os autores conseguiram atingir uma temperatura de pico para o processo de pirólise de 465°C.

A criação de tecnologias para o processo de conversão termoquímica através da energia solar ainda está em um estágio muito inicial de desenvolvimento. A maioria dos estudos é feita em escala de laboratório. Quantidade considerável de tempo, dinheiro e esforços são necessários antes que um sistema seja viável para a escala comercial (PARDO *et al.*, 2014).

Segundo Garg *et al.* (1985), o primeiro passo para desenvolver um sistema termoquímico solar é a seleção da reação e o estudo de suas características químicas, tais como a reversibilidade, a taxa de reação, as condições de funcionamento (pressão e temperatura) e os parâmetros cinéticos.

O processo de conversão da energia solar em energia térmica passa por alguns estágios para se concretizar, como segue:

- No primeiro estágio, a radiação solar é interceptada por uma superfície espelhada (coletor) que a reflete para a região focal;
- No segundo estágio, a radiação solar que foi refletida pelo coletor é direcionada para a região focal e absorvida por um corpo nela situado (absorvedor).

Dessa forma, o projeto do coletor e do absorvedor são de fundamental importância para a eficiência do sistema de conversão de radiação solar em calor.

Em se tratando de pirólise, o absorvedor compreenderia o reator químico. O elemento absorvedor é uma das partes fundamentais do projeto, pois suas propriedades físicas tais como condutividade térmica, emissividade e até mesmo geometria podem afetar a transferência de calor e o processo de conversão termoquímica.

Mao *et al.* (2014) estudaram a distribuição de radiação solar incidente em um cilindro (receptor) colocado no ponto focal do concentrador parabólico. Os autores observaram que houve uma distribuição de radiação simétrica axialmente e o centro do cilindro foi onde se obteve maiores fluxos de radiação incidente.

Por fim, para esta dissertação, acredita-se que a utilização direta da radiação solar para induzir o processo de pirólise teria uma vantagem em relação aos métodos tradicionais de aquecimento do reator. Nesta situação específica, o processo não dependeria totalmente do consumo de combustíveis fósseis ou eletricidade para que o sistema atingisse as temperaturas necessárias à pirólise. Além disso, a pirólise solar seria uma alternativa sustentável para a produção de biocombustíveis a partir de resíduos agroindustriais em países com um elevado grau de intensidade dos raios solares, similarmente ao que ocorre no Brasil.

CAPÍTULO III

3.1. Obtenção e preparo da matéria-prima

Utilizou-se o caroço de manga da qualidade Ubá gentilmente cedido pela empresa Lotus Araguari (MG). Tegumento e amêndoa foram separados, sendo que o tegumento foi triturado em um moinho do tipo martelo, tal processo de moagem foi realizado no Laboratório do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. Já as amêndoas foram trituradas em liquidificador e congeladas para posterior análise.

3.2. Caracterização da amêndoa

3.2.1. Umidade da amêndoa

O teor de umidade da amêndoa foi determinado em base seca através do método da estufa à $105^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ por 24 h.

3.2.2. Teor de óleo

A extração do óleo da amêndoa foi feita utilizando hexano como solvente orgânico, com ponto de ebulição por volta de 68°C . A extração foi feita por 6 h no extrator tipo Soxhlet de acordo com a metodologia adaptada da *American Oil Chemists' Society (A.O.C.S. Bc 3-49)*. Tal extração fez-se necessária devido à interferência dos lipídeos na quantificação dos bioativos. Dessa forma, os demais procedimentos foram desenvolvidos para as amostras desengorduradas. As Equações 3.1 e 3.2 foram utilizadas para determinar o teor de óleo em base seca.

$$\text{Teor de óleo original} = \frac{\text{Massa do Óleo}}{\text{Massa da Amostra}} \quad (3.1)$$

$$\text{Teor de óleo base seca} = \frac{\text{teor de óleo original} \cdot 100}{100 - \text{umidade}} \quad (3.2)$$

3.2.3. Fenólicos

O teor de fenólicos totais foi determinado pelo método de Folin–Ciocalteu, usando ácido gálico como padrão (Singleton & Rossi, 1965). A leitura da absorbância foi realizada a 760 nm. A curva analítica foi construída utilizando o ácido gálico como padrão. Os resultados foram expressos em mg de ácido gálico por 100 g de amostra em base seca.

3.2.4. Flavonóides

Procedeu-se a extração dos flavonóides com metanol de acordo com Yu e Dahegren (2000). Os flavonóides totais foram determinados pelo método colorimétrico segundo Zhishen *et al.* (1999), com leitura de absorbância a 510 nm. O reagente AlCl_3 foi utilizado nesse método como agente de deslocamento para diminuir a interferência de outros compostos na leitura da absorbância da solução. Para a obtenção da curva de calibração, a rutina foi utilizada como padrão. Os resultados foram expressos em mg equivalente de rutina por 100 g de amostra em base seca.

3.2.5. Ácido ascórbico

O ácido ascórbico foi determinado pelo método titulométrico, que se baseia na redução do 2,6-diclorofenol-indofenol pelo ácido ascórbico, cujos resultados foram expressos em mg de ácido ascórbico por 100 g de amostra em base seca (*Association of Official Analytical Chemists* -AOAC, 1995).

3.2.6. Ácido cítrico

O conteúdo de acidez titulável total (expressa em % de ácido cítrico) foi realizado de acordo com os métodos da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC). Os resultados foram expressos em mg de ácido cítrico por 100 g amostra em base seca.

3.3. Caracterização do tegumento

3.3.1. Análise Granulométrica

A partir de 100 g do tegumento moído da manga Ubá, foi feito o peneiramento em um conjunto de peneiras da Série Tyler com abertura variando de 2,360 mm (-6 *Mesh*) até 0,177 mm (+100 *Mesh*) com uma amplitude de vibração de 1,5 mm/s durante 10 min.

De posse dos dados de peneiramento, os parâmetros dos modelos de Distribuição Granulométrica de Gates/Gaudin/Shumman (GGS), Rosin/Rammeler/Bennet (RRB) e Sigmóide foram devidamente estimados. Os modelos mencionados anteriormente estão representados pelas Equações 3.3, 3.4 e 3.5.

$$X = \left(\frac{dp}{D_{100}} \right)^w \quad (3.3)$$

$$X = 1 - e^{-\left(\frac{dp}{D_{63,2}} \right)^w} \quad (3.4)$$

$$X = \frac{1}{1 + \left(\frac{dp}{D_{50}} \right)^w} \quad (3.5)$$

O diâmetro médio de Sauter foi calculado pela Equação 3.6.

$$\overline{Ds} = \frac{1}{\sum \frac{\Delta s_i}{D_i}} \quad (3.6)$$

Em que Δs_i representa a fração mássica de partículas com diâmetro médio D_i .

As seguintes faixas de tamanho foram separadas para as demais análises deste trabalho:

- S1: $0,177 < dp \text{ (mm)} < 0,354$
- S2: $0,354 < dp \text{ (mm)} < 0,707$
- S3: $0,707 < dp \text{ (mm)} < 1,190$

3.3.2. Análise de imagem

Para análise dinâmica de imagem, os conjuntos de partículas S1, S2 e S3 foram avaliados. O equipamento empregado foi o *Camsizer XT* e as medições de tamanho e forma foram realizadas pela empresa Radchrom Analítica Ltda. na Universidade de São Paulo (USP).

O diâmetro da partícula analisado foi calculado com base na área de projeção das partículas. Também foram realizadas medidas de simetria, esfericidade, convexidade e razão de aspecto para os três conjuntos de partículas.

3.3.3. Análise imediata

Consiste em submeter o produto (biomassa, bio-óleo, carvão) a uma série de etapas com a finalidade de quantificar o teor de água ou umidade, teor de cinzas, teor de voláteis. Tais análises foram feitas segundo as normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) em triplicata para o conjunto de partículas S1.

3.3.4. Teor de umidade

O teor de umidade foi determinado pelo método da estufa de acordo com a norma ASTM E871-82 modificada. Uma massa de aproximadamente $2,00 \pm 0,01$ g de amostra foi colocada em cadinho previamente seco e tarado. Este conjunto foi condicionado em estufa à $105 \pm 3^\circ\text{C}$ por 2 h, resfriado em dessecador até temperatura ambiente e novamente pesado. Logo em seguida, o conjunto foi colocado na estufa por mais 1 h à $105 \pm 3^\circ\text{C}$ e foram repetidos os procedimentos de arrefecimento e pesagem até se atingir massa constante (quando as pesagens sucessivas não diferiram por mais de 0,002 g). Assim, o teor de umidade foi calculado como a diferença percentual entre a massa de amostra inicial e a massa de amostra depois do processo de secagem.

3.3.5. Teor de voláteis

Para o teor de voláteis foi utilizado o método ASTM E872-82 com adaptação para mufla, onde a amostra foi submetida à temperatura de 950°C por 7 min em cadinho com tampa.

3.3.6. Teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado baseado nos métodos ASTM E1534-93 em que a amostra ficou 4 h em mufla aquecida à 700°C .

3.3.7. Carbono fixo

A análise de carbono fixo foi determinada por diferença utilizando as análises anteriores de acordo com o método ASTM Standard D3172.

3.3.8. Análise elementar

Os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio foram determinados utilizando o equipamento CHNS/O 2400 da Perkin Elmer.

O teor de oxigênio foi determinado por diferença, conforme a Equação (3.7):

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S) \quad (3.7)$$

3.3.9. Infravermelho

A análise de infravermelho consiste em uma técnica de caracterização de amostras com a finalidade de elucidação estrutural de grupos funcionais presentes nos componentes majoritários da mesma.

A fração mais fina de amostra S1 foi submetida à análise de espectrometria de absorção da região do infravermelho. Esta análise foi conduzida em um espectrômetro de infravermelho, Equinox 55, da marca Bruker, tais análises foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. As condições de determinação do espectro foram Pastilhas de KBr (1:100 m/m), 64 scans para o Número de Varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

3.3.10. Densidade

A densidade real do material foi analisada para os três conjuntos de partículas através da picnometria a gás Hélio (*Micromeritics-Acuumpyc 1331*).

3.3.11. Análise Química

As análises de conteúdos de hemicelulose, celulose e lignina foram realizadas para o conjunto de tamanho S1, tais análises foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.3.11.1. Teor de Lignina Insolúvel

A determinação do teor de lignina insolúvel foi realizada seguindo a norma TAPPI T13M-54 modificada. Uma massa de aproximadamente $1,00 \pm 0,01\text{g}$ de amostra seca foi colocada em almofariz com 15,0 mL de solução de ácido sulfúrico 72% (m/m) ($d=1,6389 \text{ g mL}^{-1}$), macerada exaustivamente e deixada em repouso por 2 h à temperatura ambiente (contadas a partir da adição de ácido na amostra). Após esse tempo, a mistura foi transferida para um balão redondo de 1 L, diluída com água destilada para a concentração de ácido sulfúrico de 3% (m/m) (adição de água até que a solução tivesse um volume total de 575 mL) e aquecida em refluxo por 4 h. Em seguida, filtrou-se a lignina insolúvel em funil de vidro sinterizado n°4, previamente seco e tarado. Coletou-se o filtrado para análise posterior de lignina Klason solúvel. O funil com a lignina insolúvel foi seco em estufa à $105 \pm 3^\circ\text{C}$ por 12 h, resfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado (em uma balança com precisão

de 0,0001 g). O conteúdo de lignina insolúvel foi calculado como a percentagem da massa de lignina insolúvel em relação à massa inicial de amostra seca.

3.3.11.2. Obtenção da Holocelulose

A holocelulose é o produto resultante da extração da lignina e é constituída por celulose e hemicelulose. Este processo de deslignificação utiliza o clorito de sódio e está baseado na reação entre lignina e íons cloreto.

O procedimento para obtenção da holocelulose foi realizado pelo método descrito por Browning (BROWNING, 1967). Uma massa de 5 g de amostra seca foi colocada em um erlenmeyer de 250 mL com 100 mL de água destilada. O erlenmeyer foi colocado em banho-maria, à 75°C e a ele foram adicionados 2,0 mL de ácido acético e 3,0 g de clorito de sódio, nesta ordem, vedando o erlenmeyer para não ocorrer a perda do gás produzido na reação. Após 1 h, adicionou-se novamente 2,0 mL de ácido acético e 3,0 g de clorito de sódio. Esse processo foi repetido por mais duas vezes. A mistura foi então resfriada à 10°C, filtrada em funil de vidro sinterizado n°2 (previamente seco e tarado) e lavada com água destilada à 5°C até que o resíduo fibroso apresentasse coloração esbranquiçada e o pH do eluído fosse igual ao da água utilizada na lavagem. Em seguida, o funil com o resíduo fibroso foi seco em estufa à $105 \pm 3^\circ\text{C}$ por 6 h, resfriado em dessecador e pesado para se quantificar o rendimento da holocelulose.

3.3.11.3. Teor de Celulose

A celulose distingue-se analiticamente da hemicelulose pela sua insolubilidade em soluções alcalinas aquosas. A extração sucessiva da holocelulose (preparada pelo método do descrito por BROWNING, 1967) com hidróxido de potássio a 5 e 24 % em peso resulta em valores que, somados, representam a fração de hemiceluloses. Logo, o resíduo fibroso após as duas extrações foi designado de α -celulose (BROWNING, 1967). Transferiu-se 3,0 g de holocelulose seca para um erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 100 mL de solução de KOH (5%) e fez-se uma atmosfera inerte pelo borbulhamento de gás nitrogênio, durante os 5 min iniciais da extração para evitar a oxidação da celulose. O erlenmeyer foi vedado e mantido em agitação constante por 2 h. A mistura foi então filtrada em funil de vidro sinterizado n° 2, lavada com 50 mL de solução de KOH (5%) e em seguida com 100 mL de água destilada. O resíduo fibroso retido no funil foi transferido novamente para o Erlenmeyer de 250 mL. O mesmo procedimento de extração foi repetido utilizando solução de KOH (24%). Para lavagem do resíduo fibroso retido no funil, utilizou-se 25 mL de solução de KOH (24%), 50

mL de água destilada, 25 mL de ácido acético (10%) e 100 mL de água destilada, respectivamente. Após a extração dos componentes solúveis em soluções aquosas de hidróxido de potássio, o resíduo fibroso foi lavado com água destilada até que o filtrado apresentasse pH neutro. O resíduo foi então lavado com 50 mL de acetona, seco à $105 \pm 3^\circ\text{C}$ por 6 h e pesado. O conteúdo de α -celulose foi determinado como a percentagem da massa de resíduo em relação à massa inicial de amostra seca, levando em conta o rendimento calculado na obtenção da holocelulose.

3.3.11.4. Teor de Hemicelulose

O conteúdo de hemicelulose foi determinado como a percentagem da diferença entre os teores de holocelulose em relação à massa inicial de amostra seca e celulose, levando em conta o rendimento calculado na obtenção da holocelulose.

3.3.12. Poder calorífico superior

O poder calorífico da biomassa foi determinado em uma bomba calorimétrica IKAC20 00, baseado no método NBR 8633/NBR 11956.

3.3.13. Análise Termogravimétrica

As condições de análise utilizadas neste trabalho para avaliar a perda de massa em função da temperatura em um analisador termogravimétrico da marca Shimadzu DTG 60, foram:

- Taxas de aquecimento: 5, 10, 20, $30^\circ\text{C}/\text{min}$;
- Atmosfera inerte: nitrogênio;
- Fluxo de gás: 50 mL/min;
- Massa da amostra: aproximadamente 10 mg;
- Faixa de temperatura: 30 a 900°C ;
- Tamanho de partícula: S1: $0,177 < dp \text{ (mm)} < 0,354$; S2: $0,354 < dp \text{ (mm)} < 0,707$; S3: $0,707 < dp \text{ (mm)} < 1,190$

3.3.14. Metodologia de Determinação da Cinética de Degradação Térmica (devolatilização)

Neste trabalho, o Método de Kissinger, o Método Isoconversional de Ozawa e o Modelo de Reações Paralelas Independentes (RPI) foram utilizados no cálculo da energia de

ativação da pirólise do tegumento da manga Ubá, a partir dos dados de perda de massa, obtidos por termogravimetria.

Métodos Isoconvercionais

Os métodos isoconversionais obtêm a energia de ativação 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 (SANTOS, 2011).

De acordo com Słowiecka *et al.* (2012), é razoável admitir-se que o fenômeno de decomposição térmica da biomassa apresenta-se em uma única etapa conforme a Equação 3.8



Em que os voláteis é a soma do gás e alcatrão e k é definido como a constante ou taxa de velocidade da reação.

Tal constante (k) pode ser expressa pela relação de Arrhenius, de acordo com a Equação 3.9:

$$k = k_0 e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (3.9)$$

Em que E_a representa a energia de ativação da reação, k_0 o fator pré-exponencial de Arrhenius, R a constante universal dos gases e T a temperatura.

De modo geral a taxa de decomposição térmica pode ser descrita como uma função da temperatura $k(T)$ e da conversão $f(\alpha)$ conforme a Equação 3.10.

$$\frac{d(\alpha)}{d(t)} = k(T)f(\alpha) \quad (3.10)$$

Em que a conversão (α) pode ser definida pela Equação 3.11 (RIEGEL *et al.*, 2008):

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (3.11)$$

Sendo m_0 a massa inicial, m_t a massa medida no instante t e m_f a massa final da análise.

Como mencionado anteriormente, a dependência com a temperatura de $k(T)$ é dada pela própria Equação de Arrhenius (HU *et al.*, 2007). Dessa forma pode-se reescrever a Equação 3.10 sob a forma da Equação 3.12:

$$\frac{d(\alpha)}{d(t)} = k_0 e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (3.12)$$

A função $f(\alpha)$ pode ser de múltiplas formas devido ao grau de complexidade da reação de pirólise. Dessa forma, muitos autores admitem que a reação obedeça a uma cinética de ordem n e $f(\alpha)$ é dado pela seguinte equação (RIEGEL *et al.*, 2008):

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad (3.13)$$

Introduzindo a taxa de aquecimento, característica de análise não isotérmicas, definida como $\beta = dT/dt$ e isolando os termos com dependentes de α na Equação 3.12, tem-se a Equação 3.14:

$$\frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} dT \quad (3.14)$$

Integrando a Equação 3.14 a partir da temperatura inicial T_0 , correspondente a conversão α_0 , até a temperatura de T_{\max} na qual $\alpha = \alpha_{\max}$ (RIEGEL *et al.*, 2008), resulta em:

$$g_x = \int_{\alpha_0}^{\alpha_{\max}} \frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} = \int_{T_0}^{T_{\max}} \frac{k_0}{\beta} e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} dT \quad (3.15)$$

A Equação 3.15 não possui solução analítica. Por isso, várias aproximações têm sido propostas e diferentes modelos cinéticos utilizados, com auxílio de técnicas termoanalíticas para determinar os parâmetros cinéticos (ARAÚJO & MOTHÉ, 2003; MIRANDA, 2009).

O modelo de Ozawa (OZAWA, 1965) é um dos modelos isoconversionais que apresenta uma aproximação empírica para a resolução da Equação 3.15. Ozawa relacionou a taxa de aquecimento (β) com a energia de ativação da seguinte forma:

$$\ln(\beta) = -1,0518 \frac{1}{T} \frac{E_a}{R} + \ln\left(\frac{k_0 E_a}{R}\right) - \ln[g(\alpha)] + 5,3305 \quad (3.16)$$

O modelo de Kissinger (KISSINGER, 1956) baseia-se no deslocamento que a temperatura associada ao pico mais alto da curva de derivada de perda de massa (DTG) sofre com o aumento da taxa de aquecimento (RIEGEL *et al.*, 2008). O modelo de Kissinger é dado por:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{T}\right) - \ln[g(\alpha)] - \left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T_p}\right) \quad (3.17)$$

Modelo de Reações Paralelas e Independentes

No Modelo de Reações Paralelas Independentes, admi-se que cada subcomponente é degradado individualmente, garantindo a possibilidade de decomposição simultânea.

Como a biomassa é composta de três principais componentes (hemicelulose, celulose e lignina), a taxa de conversão de cada um dos subcomponentes pode ser descrita individualmente, conforme a Equação 3.18 (SANTOS *et al.*, 2012):

$$\frac{d(\alpha_i)}{dt} = k_{0i} \exp\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right) (1 - \alpha_i)^{n_i} \quad (3.18)$$

Em que α_i , k_{0i} , E_{ai} , e n_i são, respectivamente, a conversão, o fator de pré-exponencial, a energia de ativação e ordem aparente de reação de cada subcomponente.

A taxa de reação global é a combinação linear dos coeficientes parciais de reação, tendo em conta a fração de massa de cada um dos três subcomponentes c_i (LIRA *et al.*, 2010):

$$\frac{d(\alpha_i)}{dt} = -\sum_{i=1}^3 c_i \frac{d(\alpha_i)}{dt} \quad (3.19)$$

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

$$\frac{dm^{calc}}{dt} = -(m - m_0) \sum_{i=1}^3 c_i \frac{d(\alpha_i)}{dt} \quad (3.20)$$

Em que dm^{calc}/dt refere-se ao diferencial de perda de peso calculado pelo modelo.

Os parâmetros do modelo são determinados pela avaliação dos dados experimentais, que pode ser feita tanto na curva de perda de massa (TG) ou em sua derivada (DTG). As funções objetivo a serem minimizadas consistem no somatório dos quadrados dos resíduos e são representadas pelas Equações 3.21 (para a curva TG) e 3.22 (para a curva DTG):

$$F.O._{TG} = \sum_{j=1}^N \left[m(t)_j^{obs} - m(t)_j^{calc} \right]^2 \quad (3.21)$$

$$F.O._{DTG} = \sum_{j=1}^N \left[\left(\frac{dm(t)_j}{dt} \right)^{obs} - \left(\frac{dm(t)_j}{dt} \right)^{calc} \right]^2 \quad (3.22)$$

Em que N é o número de dados experimentais de cada ensaio. Os sobrescritos *obs* e *calc* correspondem aos dados observados experimentalmente e calculadas pelo modelo, respectivamente.

Com o objetivo de avaliar o ajuste do modelo, define-se o desvio na curva de perda de massa e de sua derivada, respectivamente, como:

$$DESVIO\ TG\ (\%) = \frac{100\sqrt{F.O._{TG}}}{N} / \max(|m_j^{obs}|) \quad (3.23)$$

$$DESVIO\ DTG\ (\%) = \frac{100\sqrt{F.O._{DTG}}}{N} / \max\left(\left|\frac{dm_j^{obs}}{dt}\right|\right) \quad (3.24)$$

Neste trabalho, as ordens de reação de cada subcomponente não foram consideradas como parâmetros a serem estimados, sendo fixadas em valores constantes de acordo com a literatura. A literatura menciona que a hemicelulose e a celulose geralmente seguem uma cinética de primeira ordem (ÓRFÃO *et al.*, 1999; SANTOS *et al.* 2012 ; MANYÀ *et al.*, 2003; GOMÉZ *et al.*, 2004). Logo, neste trabalho considerou-se n fixo e igual a 1 para estes dois subcomponentes. Vários trabalhos da literatura consideram a reação de terceira ordem como uma boa aproximação para a decomposição da lignina (MANYÀ *et al.*, 2003; SANTOS *et al.*, 2012; GÓMEZ *et al.*, 2004). Assim para este subcomponente, utilizou-se $n=3$.

As frações de cada componente c_i para este trabalho foram estimadas experimentalmente através dos métodos descritos na seção 3.3.7.

Foi utilizado *software* MATLAB R2013a e empregou-se o Método de Evolução Diferencial (DE) para as estimativas dos parâmetros do Modelo RPI.

3.3.15. Metodologia cinética de secagem

As equações de secagem em camada fina têm sido amplamente aplicadas em modelagem matemática de secagem, devido à facilidade de uso e produzirem bons resultados (CHEN *et al.*, 2012). Os modelos de secagem em camada fina são de natureza teórica, semi-empírica e empírica. Os modelos teóricos baseiam-se em diversas hipóteses o que pode causar erros consideráveis, enquanto os modelos empíricos dependem fortemente das condições experimentais. Dessa forma, os modelos semi-empíricos têm se mostrado de melhor aplicação e facilidade de uso por dependerem menos de hipóteses e darem mais informações sobre os comportamentos de secagem.

Nesse trabalho os modelos semi-empíricos de secagem foram usados em suas formas não isotérmicas (CAI e CHEN, 2008) para descrever a cinética de secagem do tegumento da manga Ubá a partir dos dados de análise termogravimétrica para as três faixas de tamanho (S1 a S3). As Equações que descrevem os Modelos semi-empíricos de Newton, Page, Overhults e Henderson podem ser visualizados pelas Equações 3.25, 3.26, 3.27 e 3.28, respectivamente.

$$MR = \exp \left[k_o \exp \left(\frac{-E_a}{R(T+273,15)} \right) \left(\frac{T-T_o}{\beta} \right) \right] \quad (3.25)$$

$$MR = \exp \left[-k_o \exp \left(\frac{-E_a}{R(T+273,15)} \right) \left(\frac{T-T_o}{\beta} \right)^n \right] \quad (3.26)$$

$$MR = \exp \left[-\exp(A_1) \left(\frac{-E_a}{R(T+273,15)} \right) \left(\frac{T-T_o}{\beta} \right)^{n'} \right] \quad (3.27)$$

$$MR = b \exp \left[-k_o \exp \left(\frac{E_a}{R(T+273,15)} \right) \left(\frac{T-T_o}{\beta} \right) \right] \quad (3.28)$$

Em que T_o é a temperatura de secagem inicial (°C), T é a temperatura num instante tempo

qualquer ($^{\circ}\text{C}$), β representa a taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), t é o tempo de secagem (min), k_0 é o fator pré-exponencial (min^{-1}), R a Constante Universal dos Gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), E_a é a energia de ativação (kJ mol^{-1}), b e n são parâmetros do modelo.

O Adimensional de Umidade (MR) de biomassa foi calculado através da Equação 3.29:

$$MR = \frac{M - M_{eq}}{M_0 - M_{eq}} \quad (3.29)$$

Em que M representa a umidade do sólido num tempo qualquer, M_{eq} a umidade de equilíbrio e M_0 a umidade inicial.

Para o caso de secagem não isotérmica em atmosfera inerte (N_2), os valores de M_{eq} , são relativamente pequenos se comparado a M_0 e M (Chen *et al.*, 2012). Em face disso, a umidade de Equilíbrio (M_{eq}) costuma ser desprezada, na cinética de secagem utilizando-se dados de TGA de modo que a Equação 3.29 passa a ser rescrita sob a forma da Equação 3.30 (CAI e CHEN, 2008; CHEN *et al.*, 2012a; CHEN *et al.*, 2013):

$$MR = \frac{M}{M_0} \quad (3.30)$$

3.3.16. Pirólise analítica

As análises de micropirólise foram realizadas empregando um micro-pirolisador Pyroprobe 5200 da CDS e o cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas GC/MS QP 2010 plus da Shimadzu. Os testes foram executados na Universidade Federal de Uberlândia. A fim de minimizar os efeitos de transferência de calor e gradiente de temperatura nas amostras, o material utilizado para pirólise foi o referente ao material passante pela peneira de 100 mesh. Os testes foram feitos em duplicata para as temperaturas de 350°C , 500°C e 700°C a uma taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{ms}$ e tempo de residência de 30 s.

Após a metodologia utilizada para se determinar as características químicas da pirólise do tegumento de manga descrito nas seções anteriores, procedeu-se um estudo da viabilidade

de se ativar o processo termoquímico de pirólise utilizando-se técnicas de concentração solar conforme a metodologia descrita na seção 3.4.

3.4. Simulações e teste experimentais

O dimensionamento adequado dos componentes de um sistema de energia solar é um problema complexo que inclui tanto variáveis controláveis (curvatura, dimensão, material reflexivo do coletor) quanto componentes não controláveis (ventos, temperatura ambiente, insolação etc). No presente trabalho foram realizadas simulações numéricas com intuito de prever o comportamento temporal da temperatura e a temperatura de equilíbrio alcançada por um determinado corpo de prova inserido no ponto focal de um concentrador.

Uma proposta de modelo fenomenológico que poderia descrever a dinâmica de aquecimento está baseado em um Balanço de Energia, cujas principais contribuições estão esquematizadas na Figura 3.1.

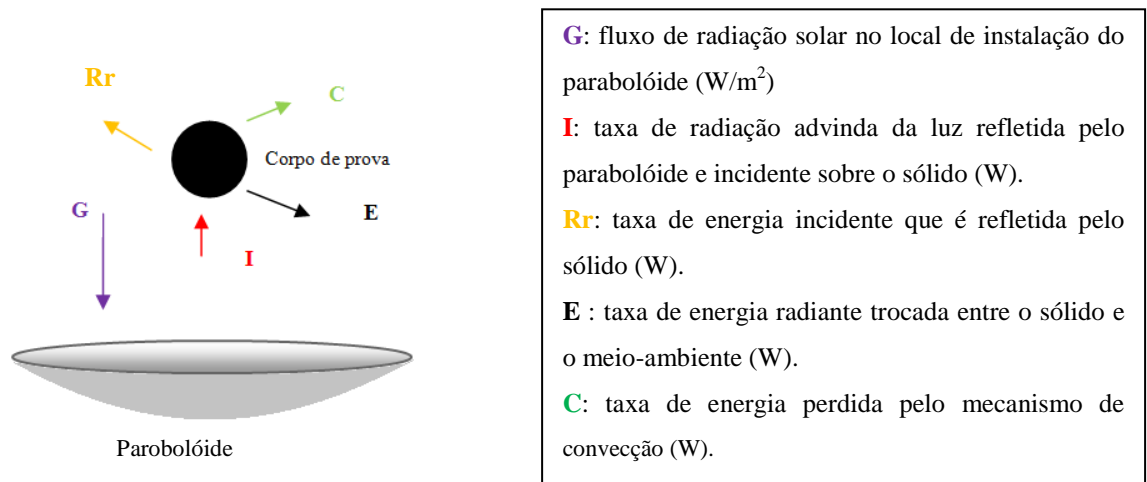


Figura 3.1 - Contribuições de calor responsáveis pelo aquecimento de um corpo de prova.

Em termos físico-matemáticos, as contribuições mencionadas na Figura 3.1 podem ser sistematizadas através do Balanço de Energia efetuado no corpo de prova representado pela Equação 3.31.

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = I - R_r - E - C \quad (3.31)$$

Aplicando informações advindas dos Fenômenos de Transporte, os termos do segundo membro da Equação 3.31 podem ser reescritos, conforme mostra a Equação 3.32.

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = R_s \left(\frac{\pi D^2}{4} G \right) - R_c \left[R_s \left(\frac{\pi D^2}{4} G \right) \right] - \varepsilon F_{C \rightarrow V} A \sigma (T^4 - T_\infty^4) - hA(T - T_\infty) \quad (3.32)$$

No intuito de simplificar a Equação 3.32, algumas condições idealizadas, mas plausíveis, podem ser adotadas para efetuar os cálculos, cujo conteúdo encontra-se listado a seguir:

- A superfície coletora do concentrador solar possui uma curvatura parabólica perfeita, o que proporciona um ponto focal (PRADO *et al.*, 2012);
- São desprezíveis os efeitos de absorção da radiação pela superfície coletora e erros de rastreamento;
- A refletividade da superfície R_s tende a 1, o que é bem provável para superfícies refletoras (espelhos ou metais polidos);
- O fator de forma entre o corpo de prova e suas vizinhas ($F_{C \rightarrow V}$) tende a 1. Isto é razoável, haja vista que os concentradores solares são instalados em lugares abertos, espaçosos e expostos ao meio-ambiente;
- O corpo de prova é um corpo negro. Corpos negros são corpos ideais capazes de absorver toda radiação que incidisse sobre eles, independentemente do comprimento de onda. Outra característica de corpos negros é que, a uma dada temperatura, nenhum corpo é capaz de emitir mais energia que estes corpos idealizados (INCROPERA E DEWITT, 2003). Determinados materiais aproximariam desta hipótese, tais como superfícies pintadas de preto ou feitas de materiais escuros (ferro fundido, caberto de silício etc.). Na hipótese de utilização destes materiais, certamente a refletividade e emissividade do corpo de prova tenderiam, a 0 e 100%, respectivamente ($R_c = 0$ e $\varepsilon = 1$).
- Distribuição de temperatura uniforme ao longo de todo o volume do corpo de prova (Método da Capacitância Concentrada ou Análise *Lumped*).

Com as considerações anteriores, a Equação 3.32 pôde ser simplificada, obtendo-se assim a Equação 3.33.

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = \frac{\pi D^2}{4} G - A \sigma (T^4 - T_\infty^4) - hA(T - T_\infty) \quad (3.33)$$

Em se tratando das perdas de calor por convecção, elas podem ocorrer de maneira forçada ou natural. Para essa dissertação foram consideradas as perdas por convecção forçada

e geometria esférica. Dessa forma, obteve-se uma estimativa da dinâmica de aquecimento para o corpo de prova em um cenário mais drástico de perdas convectivas de calor. A correlação utilizada para descrever o coeficiente convectivo de transferência de calor médio (h) foi a correlação de Whitaker (1972) para convecção forçada conforme a Equação (3.4).

$$Nu = 2 + \left(0,4Re^{1/2} + 0,06Re^{2/3} \right) Pr^{0,4} \left(\frac{\mu}{\mu_s} \right)^{1/4} \quad (3.34)$$

Como referencial, foram considerados a densidade e calor específico do carvão de silício por possuir características que o aproximam de um corpo negro (superfície escura e emissividade tendendo a unidade) com valores de 2500 kg/m³ e 700 J/kg, respectivamente.

A equação diferencial discretizada (Balanço de Energia – Equação 3.35) foi resolvida numericamente pelo Método de Euler, utilizando-se o *software* MAPLE®, cujo passo de integração temporal (Δt) foi de 1 s. Tratou-se de um problema de valor inicial, cuja condição de contorno foi $T(0) = T_\infty$. Desta forma, para cada passo de tempo, a temperatura (T_i) foi estimada com base no valor da temperatura do passo anterior (T_{i-1}), de acordo com a Equação 3.35.

$$T_i = T_{i-1} + \frac{\Delta t}{\rho V c_p} \left[\frac{\pi D^2}{4} G - \sigma A (T_{i-1}^4 - T_\infty^4) - h_{i-1} A (T_{i-1} - T_\infty) \right] \quad (3.35)$$

A fim de que as simulações numéricas pudessem ser realizadas de maneira sistemática, um Planejamento Composto Central (PCC) foi concebido para estudar o comportamento da Temperatura Equilíbrio (T_E) e do Tempo de Aquecimento (t_A) do corpo de prova mediante a manipulação do diâmetro do topo do parabolóide [$0,50 \leq D \text{ (m)} \leq 3,00$], do diâmetro do corpo de prova esférico [$5 \leq d \text{ (cm)} \leq 15$] e da radiação solar do local de instalação [$250 \leq G \text{ (W/m}^2\text{)} \leq 850$]. A primeira faixa operacional foi adotada porque são as dimensões ordinariamente disponibilizadas pelos fabricantes de parabolóides. A segunda faixa operacional foi adotada porque minimiza o tamanho da sombra do corpo de prova sobre a estrutura refletora e facilita a respectiva instalação no ponto focal. Por fim, a terceira faixa operacional foi adotada porque corresponde às médias anuais de radiação incidente na cidade de Uberlândia - MG (Brasil), por volta das 10 e 13 h, respectivamente.

Os fatores D (m), d (cm) e G (W/m²) foram codificados pelas Equações 3.36, 3.37 e 3.38, cuja nomenclatura adotada foi X_1 , X_2 e X_3 , respectivamente.

$$X_1 = \frac{D - 1,75}{0,92} \quad (3.36)$$

$$X_2 = \frac{d - 10}{3,7} \quad (3.37)$$

$$X_3 = \frac{G - 550}{221} \quad (3.38)$$

Consequentemente, a Matriz de Planejamento gerada para este trabalho, a partir dos fatores codificados (fator de ortogonalidade igual a 1,36), pode ser visualizada na Tabela 3.1.

Por fim, para cada uma das linhas da Matriz de Planejamento, foi avaliada a máxima temperatura alcançada pelo corpo de prova (Temperatura de Equilíbrio - T_E) e o tempo necessário para atingir a condição de equilíbrio (Tempo de Aquecimento - t_A).

Tabela 3.1 – Matriz de Planejamento para obtenção das Temperaturas de Equilíbrio (T_E) a partir dos fatores codificados ($\lambda = 1,36$)

η	(X_1)	(X_2)	(X_3)
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	1
3	-1	1	-1
4	-1	1	1
5	1	-1	-1
6	1	-1	1
7	1	1	-1
8	1	1	1
9	1,36	0	0
10	-1,36	0	0
11	0	1,36	0
12	0	-1,36	0
13	0	0	1,36
14	0	0	-1,36
15 (2)	0	0	0

De posse dessas 17 simulações, Equações de regressão para o tempo de aquecimento (t_A) e Temperatura de Equilíbrio (T_E) foram obtidas por meio das Técnicas de Regressão Múltipla (STATISTICA[®]7).

Apenas foram mantidos os efeitos lineares, quadráticos e de interação cruzada que apresentaram nível de significância menor ou igual a 5%.

A fim de se validar a metodologia utilizada para descrever a dinâmica de aquecimento do corpo de prova foram realizados testes experimentais em uma unidade de concentração solar.

Para tanto, algumas adaptações foram feitas para o caso específico dos testes experimentais em que as condições de convecção natural foram as predominantes e a geometria do corpo de prova foi a cilíndrica (facilidade na manufatura). Os corpos de prova utilizados foram cilindros maciços de alumínio pintado de preto que possuíam densidade e calor específico de 2700 kg/m^3 e 900 J/kg , respectivamente. Tais cilindros apresentavam relações entre o diâmetro e altura (d/h) de 5,2 a 5,3.

Nesta situação específica, a descrição do coeficiente convectivo de transferência de calor médio (h) foi feita pela Correlação de Churchill (Equação 3.39) usada para convecção natural em placas verticais (INCROPERA e DEWITT, 2003) que pode ser aproximada para cilindros (corpo de prova utilizado nos testes experimentais) desde que a seguinte relação seja obedecida $d/h \geq 35/(Gr)^{1/4}$. Nessa dissertação a relação $35/(Gr)^{1/4}$ apresentou valores entre 2,32 e 0,76 ao longo dos testes experimentais.

$$\overline{Nu}_L = 0,68 + \frac{0,670 Ra_L^{1/4}}{\left(1 + \left(\frac{0,492}{Pr}\right)^{16}\right)^{1/4}} \quad (3.39)$$

$$\text{Em que: } Nu = \frac{hD}{k_T}; Ra = \frac{g\theta(T_s - T_\infty)D^3}{\nu\alpha_T}; Pr = \frac{\mu c_p}{k_T}$$

Todas as propriedades que se alteraram a depender da temperatura do corpo de prova tais como h , ρ , c_p etc., eram atualizadas para as simulações sendo que seus valores variavam de acordo com o aumento da temperatura do corpo de prova.

3.4.1. Unidade experimental para dinâmica de aquecimento do corpo de prova

O Esquema geral da unidade solar montada para os testes experimentais esta apresentado na Figura 3.2.



Figura 3.2 - Unidade experimental de aquecimento solar

A unidade experimental utilizada para acompanhar a dinâmica de aquecimento de um corpo de prova consistiu em um parabolóide espelhado em um processo de cromação. A cromação consistiu em aplicar um revestimento de cromo sobre uma antena parabólica por eletrodeposição (tal processo foi escolhido visando a minimizar as imperfeições na superfície espelhada). A superfície refletora utilizada possuía uma área total de 3262 cm^2 .

O parabolóide espelhado foi adaptado sobre um sistema de rastreamento solar em dois eixos (alto-azimutal).

Com a estrutura montada a mesma era direcionada para o norte geográfico, determinado com auxílio de uma bússola. Então o sistema de rastreamento era ligado; eram fornecidos para o *software* do equipamento dia, mês, ano e horário do início do teste. A opção taxa solar era acionada.

A Figura 3.3 apresenta de maneira detalhada os principais componentes que construíram a unidade experimental utilizada nessa dissertação.

Como mencionado anteriormente corpos de prova testados eram basicamente dois discos de alumínio maciço ambos pintados de preto e com massas de 60 e 450 g, a fim de potencializar a absorção pelo corpo de prova (aproximação de corpo negro).

Em cada teste experimental, determinado corpo de prova foi inserido no ponto focal e um termopar tipo K de precisão de 0,2% foi colocado no centro do disco.

A temperatura do corpo de prova foi monitorada com o tempo até que se fosse atingida a temperatura de equilíbrio (patamar onde não havia mais variações significativas de temperatura).

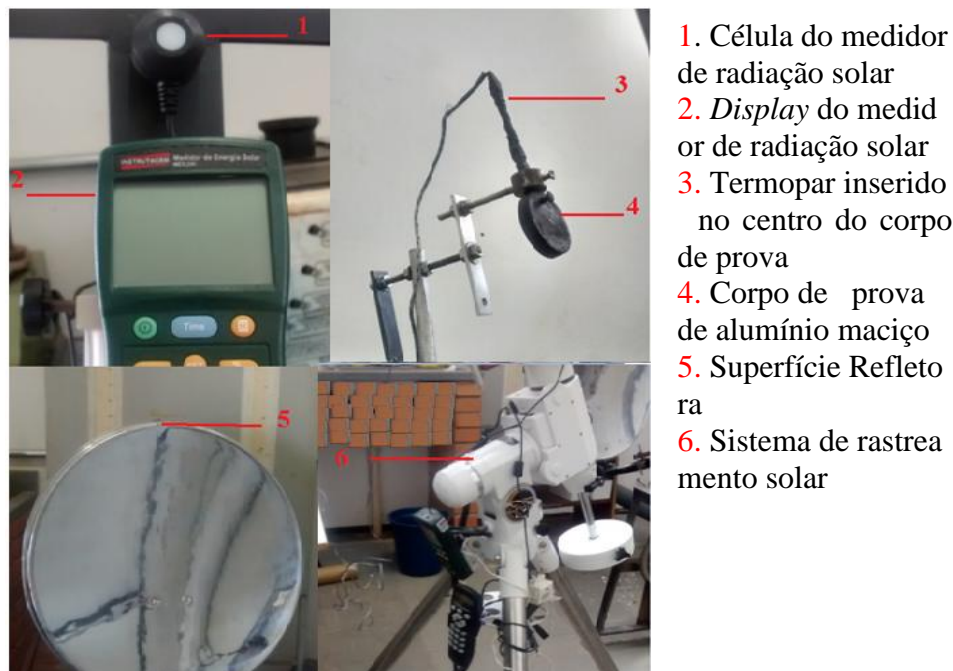


Figura 3.3 – Principais constituintes do aparato experimental

A temperatura do corpo de prova foi monitorada com o tempo até que se fosse atingida a temperatura de equilíbrio (patamar onde não havia mais variações significativas de temperatura).

Durante os ensaios experimentais a radiação solar local era mensurada com auxílio de um medidor de radiação da *Instrutherm* modelo MES-200, acoplado ao topo superior do parabolóide (vide Figura 3.2 e Figura 3.3). Os testes foram realizados em duplicata.

3.4.2. Testes de área útil do concentrador

Os testes de área útil foram realizados com intuito de descobrir qual era a área que efetivamente contribuía para a reflexão da luz para o ponto focal. É a área útil que deve ser considerada no equacionamento proposto para as simulações numéricas desta dissertação. Na prática, devido às imperfeições da curvatura e espelhamento da superfície coletora, houve porções de área do parabolóide que não contribuía com a reflexão da luz solar, dispersando-a para regiões distintas do ponto focal.

Para a determinação da área útil do parabolóide foram utilizados os dois corpos de prova (descritos na seção anterior) e um recobrimento da estrutura cromada. Toda área do

coletor solar foi recoberta com tiras de fita isolante de 1,8 cm de largura (cor preta), a fim de se evitar a possível reflexão dos raios solares para o ponto focal, enquanto que o sistema de rastreamento solar esteve acionado durante todo o teste. (Figura 3.4).



Figura 3.4 – Parabolóide recoberto (Testes de área efetiva)

A superfície refletora foi descoberta cuidadosamente, tira a tira, de forma a se determinar de maneira visual a partir de qual momento os raios solares refletidos começavam a atingir o corpo de prova. Os testes de área útil foram realizados em duplicata.

Os valores de correção de área foram aplicados nas simulações que foram comparadas com os testes experimentais, cujos resultados estão na seção (4.4).

CAPÍTULO IV

4.1. Caracterização da amêndoa

O estudo e a caracterização da amêndoa da manga Ubá foram realizados com foco na investigação de componentes com alto valor nutricional, visando ao seu reaproveitamento como complemento na dieta animal e humana. Foram realizadas análises de teor de óleos, fenólicos, flavonóides, ácido ascórbico e ácido cítrico.

4.1.1. Teor de óleo

O teor de óleo total extraído neste trabalho foi de $10,29 \pm 0,22\%$ em massa, similar ao encontrado por Vieira *et al.* (2009) que encontrou um teor de 12,3% para a amêndoa da manga Ubá. Este valor pode ser considerado um teor significativo, haja vista que o grão de soja, líder mundial dos óleos vegetais, apresenta cerca de 20% de em massa óleo (ANUÁRIO, 2005).

Ainda segundo Vieira *et al.* (2009), o óleo extraído da amêndoa apresenta considerável teor em ácidos graxos insaturados - oleico (43,71%) e linoleico (9%) - bem como ácido graxo saturado - esteárico (39,79%).

Doenças cardiovasculares estão relacionadas com os altos níveis de colesterol sanguíneo (KEYS, 1970, MATTSON *et al.*, 1972, KATO *et al.*, 1979, STAMLER *et al.*, 1986). Para mantê-lo em baixos níveis, a *AMERICAN HEART* (2001) recomenda uma dieta equilibrada, com baixo teor de ácidos graxos saturados e maior taxa de ácidos graxos insaturados (oleico e linoleico).

O ácido esteárico encontrado na biomassa residual da amêndoa de manga Ubá (VIEIRA *et al.*, 2009), apesar de ser saturado, tem um efeito neutro ou até de redução dos níveis de colesterol, em contraste com os ácidos láurico, mirístico e palmítico (SINCLAIR, 1993). Dessa forma, o consumo de produtos derivados da amêndoa pode se mostrar benéfico na nutrição humana e animal.

4.1.2. Fenólicos e flavonóides

A Tabela 4.1 apresenta os valores quantificados para flavonóides da manga Ubá e um comparativo com demais frutos estudados na literatura.

Tabela 4.1 – Fenólicos totais da amêndoa de manga Ubá e outros frutos reportados na literatura

Resíduo	Teor (mg/100 g de amostra)	Referência
Manga Ubá	3038,86 ±13,14	Este trabalho
Manga Tomi Atikns	3123,13	Aparecida <i>et al.</i> (2013)
Acerola	279	Souza e Vieira (2011)
Graviola	24,11	Souza e Vieira (2011)
Abacaxi	9,11	Souza e Vieira (2011)

Pela análise da Tabela 4.1 nota-se que o teor de fenólicos totais encontrados para amêndoa da manga Ubá foi semelhante ao encontrado no extrato do farelo da amêndoa da manga de qualidade Tommy Atkins (3123,13 ± 30,21 mg/100 g de amostra), quantificados por Aparecida *et al.* (2013).

Num comparativo com os teores de fenólicos de outros frutos, a acerola apresenta um teor de 279 mg/100 g de amostra, a graviola 24,11 mg/100 g de amostra e o abacaxi 9,11 mg/100 g de amostra (SOUZA e VIEIRA, 2011). Evidentemente, estes frutos apresentam um teor de fenólicos inferior à manga Ubá, mostrando que a amêndoa da manga, pode ser usada de forma minimizar o desperdício de alimentos e gerar uma nova fonte alimentar.

A Tabela 4.2 reporta os teores de flavonóides encontrados para este trabalho e outros frutos estudados por diversos autores

Tabela 4.2 -Flavonóides totais da amêndoa de manga Ubá e outros frutos

Resíduo	Teor (mg/100 g de amostra)	Referência
Amêndoa Manga Ubá	2,87 ± 0,01	Este trabalho
Manga Tomi Atikns	9,36	Araújo (2012)
Semente Acerola	16,42	Souza e Vieira (2011)
Graviola	30,9	Lima <i>et al.</i> (2000)
Carambola	58,00	Gonçalves (2008)

Pela Tabela 4.2 vê-se um baixo teor para flavonóides para amêndoa de manga quando comparado a outros frutos (2,87 mg/100 g de amostra). Possivelmente a baixa concentração de flavonóides encontrada para amêndoa da manga Ubá deve-se à extração dos lipídeos

contidos na amostra, usando o hexano como solvente o que pode ter causado o arraste de parte dos flavonóides para o óleo da amostra. Tal procedimento foi necessário devido ao alto teor de óleo na amostra, o qual estava causando interferência na quantificação do composto, provavelmente por formar uma emulsão, o que tornava a solução turva, impedindo sua leitura correta no espectrofotômetro.

4.1.3. Ácido Ascórbico e Ácido Cítrico

A Tabela 4.3 apresenta os teores quantificados para ácido ascórbico na amêndoa de manga Ubá bem como alguns frutos estudados por outros autores.

Tabela 4.3 - Teores de ácido ascórbico da amêndoa de manga Ubá e de diversos frutos

Resíduo	Teor (mg/100 g de amostra)	Referência
Amêndoa Manga Ubá	41,32 ± 4,98	Este trabalho
Goiaba paluma	14,5	Oliveira <i>et al.</i> (2011)
Mamão formosa	1,3	Oliveira <i>et al.</i> (2011)
Morango	71,80	Freire <i>et al.</i> (2013)
Semente Acerola	1457,69	Freire <i>et al.</i> (2013)

Os teores de ácido ascórbico encontrados para amêndoa de manga Ubá foram bem acima aos teores encontrados por Oliveira *et al.* (2011) nos estudos com goiaba paluma (14,5 mg/100 g de amostra), mamão formosa (1,3 mg/100 g de amostra) . Por outro lado, a amêndoa da Manga Ubá apresentou teores de ácido ascórbico inferiores quando comparadas ao morango (71,80 ±mg/100 g de amostra) e à acerola (1457,69 mg/100 g de amostra) - Freire *et al.* (2013).

Por fim, na Tabela 4.4 são apresentados os teores de ácido cítricos determinados para amêndoa de manga Ubá e seu comparativo com outros frutos abordados em outros estudos.

Tabela 4.4 - Teores de ácido cítrico da amêndoa de manga Ubá e de diversos frutos

Resíduo	Teor (g/100 g de amostra)	Referência
Amêndoa Manga Ubá	2,64 ± 0,09	Este trabalho
Goiaba	0,224	Campos <i>et al.</i> (2013)
Polpa Tommy Atkins	0,390	Satim (2009)
Semente Acerola	3,024	Duzzioni <i>et al.</i> (2012)

O ácido cítrico além de antioxidante, também é um agente quelante, usado juntamente com o ácido ascórbico para formar quelatos de baixo peso molecular com o ferro, aumentando, assim, sua absorção pelo organismo (HANSULD e BRIANT, 1954)

Nota-se, dessa forma, a grande relevância do aproveitamento da amêndoa de manga Ubá para nutrição humana e animal, pois a mesma apresenta uma gama generosa de substâncias com importante valor nutricional e que atualmente tem sido descartado pela indústria.

4.2. Caracterização do tegumento

A caracterização do tegumento foi realizada para se avaliar seu aproveitamento em processo de pirólise.

4.2.1. Análise Granulométrica

A distribuição granulométrica do tegumento da manga Ubá, após trituração em moinho de martelo e posterior peneiramento é apresentada na Figura 4.1.

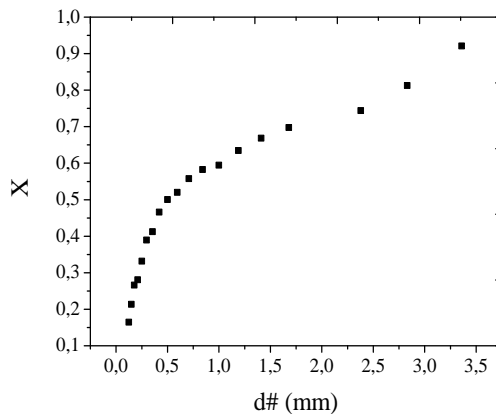


Figura 4.1- Distribuição granulométrica do tegumento da manga Ubá

Pela Figura 4.1 nota-se que após o processo de moagem a maior parte do material foi formado por partículas com diâmetro abaixo de 3,5 mm, sendo que 60% delas apresentaram diâmetro menor ou igual a 1 mm.

Na Figura 4.2 são apresentados os ajustes dos modelos aos dados experimentais de peneiramento e a Tabela 4.5 apresenta os valores estimados para os parâmetros dos Modelos de Distribuição Granulométrica testados para este trabalho.

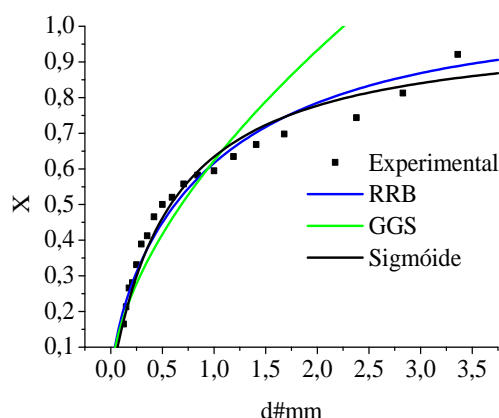


Figura 4.2 – Ajustes dos Modelos de Distribuição Granulométrica

Tabela 4.5 – Parâmetros Ajustados para os Modelos de Distribuição Granulométrica para o tegumento da manga Ubá.

Modelo	Parâmetros	R^2
GGS	$D_{100} = 2,255$ mm, $w = 0,5819$	0,9293
RRB	$D_{63,2} = 1,060$ mm, $w = 0,6828$	0,9627
Sigmóide	$D_{50} = 0,581$ mm, $w = 1,0110$	0,9597

Apesar do formato não esférico das partículas do tegumento da manga Ubá (fibras alongadas) dificultar a passagem delas pela abertura das peneiras, a distribuição granulométrica da amostra pôde ser satisfatoriamente ajustada.

Dentre os modelos de distribuição granulométrica, o RRB foi o que apresentou o melhor ajuste, apresentando um maior coeficiente de determinação e menores resíduos, que estão distribuídos de maneira mais aleatória. Para a amostra analisada, o diâmetro médio de Sauter calculado foi de 0,227 mm.

4.2.2. Análise de Imagem e densidade

Após a classificação do tegumento de manga com peneiras da Série Tyler, isolou-se três conjuntos de partículas, S1 (0,177 a 0,354 mm), S2 (0,354 a 0,707 mm) e S3 (0,707 a 1,190 mm) para determinação das densidades reais e análise de imagem digital com fluxo dinâmico de partículas. O aspecto físico das amostras S1, S2 e S3 está apresentado na Figura 4.3.

As propriedades físicas para as faixas de tamanho estudadas encontram-se na Tabela 4.6, na qual estão os valores médios de D_{50} , esfericidade, convexidade, simetria e razão de forma (RF) para cada conjunto de partículas. Tais resultados foram obtidos experimentalmente através do *CANSIZER-XT*. A Tabela 4.6 também apresenta os valores de densidade real para cada conjunto de partículas.



Figura 4.3- Aspecto físico da biomassa residual separada por faixa de tamanhos

Tabela 4.6 - Propriedades físicas do tegumento de manga

Faixa	D ₅₀	Esfericidade	Convexidade	Simetria	RF	Densidade (g/cm ³)
S3	1193,0	0,328	0,846	0,746	0,451	1,4268
S2	641,7	0,358	0,845	0,718	0,412	1,4375
S1	376,3	0,376	0,846	0,692	0,339	1,4385

De acordo com a Tabela 4.6 vê-se que o diâmetro médio do conjunto de partículas diminuiu com a diminuição da faixa de tamanho, tal como era esperado.

Com relação à esfericidade, a mesma aumenta suavemente com a diminuição do tamanho das partículas, mostrando que quanto maior o diâmetro mais irregular é a partícula. As esfericidades médias para os conjuntos de partículas foram baixas com valores menores que 0,4.

A razão de forma (*RF*) - razão entre o menor diâmetro (X_{\min}) e o maior (X_{\max}) (Figura 4.4) - apresentou-se menor para o conjunto dotado das menores partículas. Quanto mais o valor de *RF* se afasta de um, mais alongada é a partícula (TURCHIULI *et al.*, 2005).

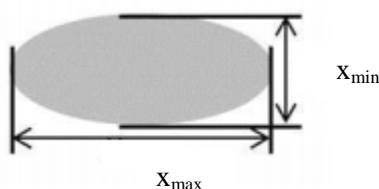


Figura 4.4 - Diâmetros máximo e mínimo (PONS *et al.*, 1999).

Na Figura 4.5 são apresentadas as distribuições de tamanho (a), esfericidade (b) e razão de forma (c) para os três lotes de partículas do tegumento da manga Ubá.

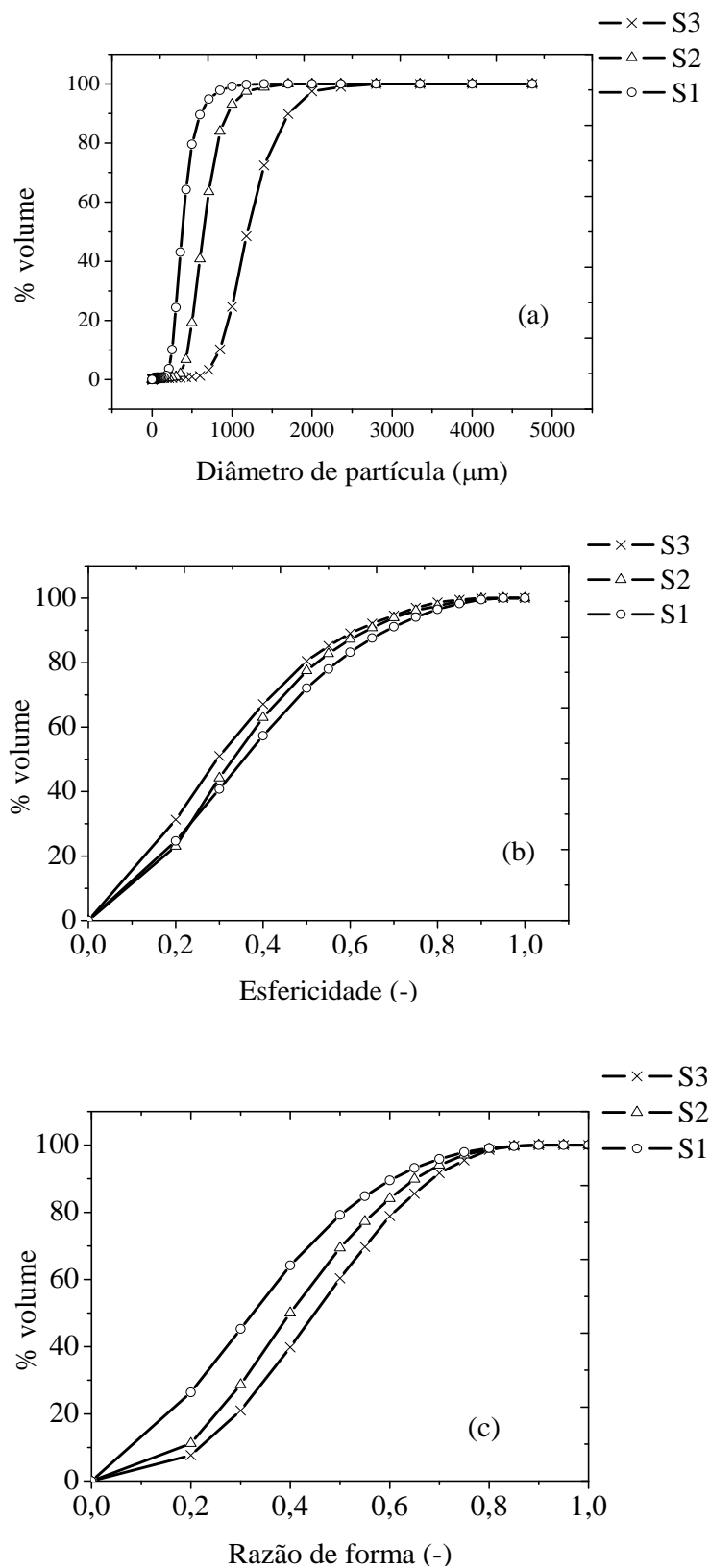


Figura 4.5- Distribuição de (a) diâmetro, (b) esfericidade e (c) razão de forma para o tegumento da manga Ubá.

Os valores de simetria para as partículas de menor diâmetro foram os menores, mostrando que em média as partículas menores são mais assimétricas.

No que se refere à convexidade ou rugosidade da partícula, tido como a relação entre a área real projetada da partícula e sua área convexa, em média, praticamente esteve constante para os lotes de partículas avaliados.

Por fim, com relação à densidade real das partículas, esta foi praticamente constante para as três frações estudadas, sendo levemente maior à medida que o tamanho da partícula diminuía.

4.2.3. Análise Imediata e Elementar

Na Tabela 4.7 são apresentadas a composição elementar e análise imediata para o tegumento da manga Ubá.

Tabela 4.7 - Características do tegumento de manga

Análise Elementar	
Carbono (C)	45,95
Hidrogênio (H)	6,02
Nitrogênio (N)	0,50
Enxofre(S)	0,76
Oxigênio (O) *	46,67
Análise Imediata	
Umidade	4,87±0,06
Material volátil	94,33±0,39
Carbono fixo	0,78
Cinzas	0,800±0,001
Poder calorífico superior (PCS) [MJ/kg]	18,58±0,063

Valores em (%p/p) *O valor de O é referente à diferença entre 100% e todos os outros compostos (C, H, N e S).

Para o resíduo do tegumento de manga analisado neste trabalho, observou-se vestígios significativos de enxofre (0,76%) quando comparados a outras biomassas lignocelulósicas, tais como a casca de arroz (VIEIRA *apud* NOGUEIRA, 2012), o pó de tabaco (CARDOSO, 2012), o resíduo de madeira, a serragem e a palha de milho (TUMULURU *et al.*, 2011 *apud* TILLMAN) que geralmente apresentam valores de 0,06, 0,26, 0,07, 0,17 e 0,09%, respectivamente. A quantidade de enxofre está principalmente associada ao cultivo e ao manuseio da matéria-prima.

De acordo com Almeida (2008), o cultivo, a quantidade e o tipo de adubo podem influenciar nas características dos minerais presentes na biomassa. Com relação ao manuseio, pode ocorrer a aglomeração de partículas de origem mineral que dependem de como a biomassa foi colhida, transportada e estocada (LOO VAN E KOPPEJAN, 2004).

Ainda de acordo com os resultados obtidos na análise elementar, o tegumento da manga Ubá apresentou uma quantidade apreciável de carbono e hidrogênio, sendo a proporção dos dois juntos superior à de oxigênio. Esta característica pode ser vantajosa, pois quanto maiores os teores dos mesmos melhor é a eficiência de queima (YU *et al.*, 2002). Já elevados teores de carbono estão associados a um maior poder calorífico, haja vista que a quebra de ligações carbono/carbono são capazes de liberar maior conteúdo energético que as carbono/oxigênio ou carbono/hidrogênio (MCKENDRY, 2002; YU *et al.*, 2002).

Com relação à análise imediata, a biomassa apresentou baixos valores de umidade (4,87) comparado aos resíduos quantificados por Lee *et al.* (2013): bagaço de cana (13,12), palha de arroz (7,3) e casca de madeira (10).

Foi menor também em relação à casca de laranja (MORALES *et al.*, 2014) e à casca de uva (HERMÁNDEZ-MONTOYA *et al.*, 2009) que apresentaram umidades de 9,2 e 9,46, respectivamente. Sabe-se que biomassas com alto teor de umidade resultam em um combustível com baixo poder calorífico (TUMULURU *et al.*, 2011).

Ainda pela análise da Tabela 4.7 verificou-se um teor significativo de voláteis (94%) e baixo teor para as cinzas (0,8%), resultados similares para cinzas foram quantificados por Henrique *et al.* (2013) que encontrou o valor de $1,000 \pm 0,015\%$ para o tegumento da manga Ubá. Tal fato sinaliza que o tegumento da manga Ubá pode ter um importante potencial na geração de bio-óleo, graças ao alto conteúdo de voláteis e baixo de cinzas.

Finalmente com relação ao poder calorífico do tegumento da manga Ubá, observou-se que ele foi semelhante ao reportado para materiais lignocelulósicos (18,58 MJ/kg), inclusive sendo superior aos valores do bagaço de cana, palha de cana, casca de arroz e serragem de eucalipto que foram 15,9 MJ/kg (VIEIRA, 2013), 16,42 MJ/kg (FERREIRA, 2012), 16,35 MJ/kg (DINIZ *et al.*, 2004) e 17,34 MJ/kg (DINIZ *et al.*, 2004), respectivamente.

4.2.4. Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e composição química da biomassa

Os principais grupos funcionais e tipos de ligações químicas presentes no tegumento da manga Ubá foram identificados através da espectroscopia na região do infravermelho conforme observado na Figura 4.6.

O espectro de infravermelho para o tegumento da manga Ubá (Figura 4.6) apresenta um perfil típico observado em materiais lignocelulósicos.

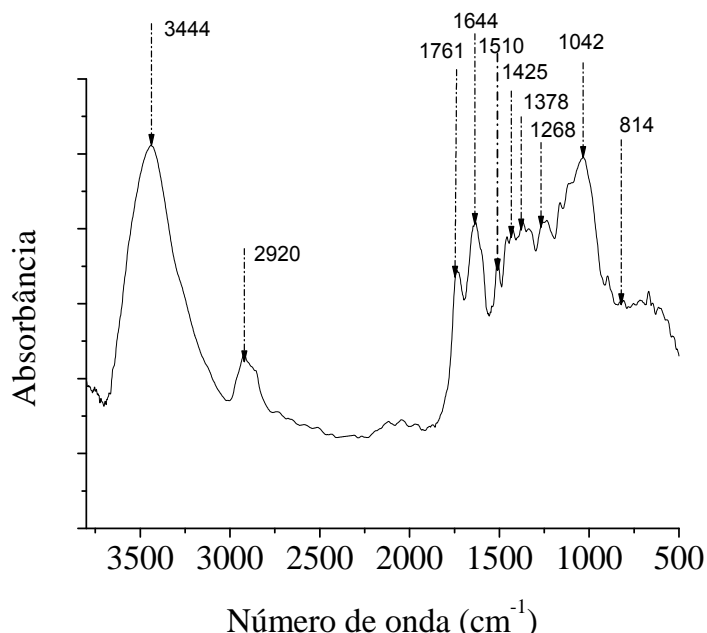


Figura 4.6- Espectro de infravermelho para o tegumento da manga Ubá

Tal espectro exibiu bandas em regiões que podem ser atribuídas a grupos funcionais presentes em fragmentos de lignina e hemiceluloses como a banda em 1761 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento C=O não conjugado ao anel aromático de hemiceluloses (NAIK *et al.*, 2010).

As bandas em 1644 cm^{-1} e 1510 cm^{-1} evidenciam a presença de lignina, sendo atribuída a vibração da ligação aromática C=C. Pela intensidade do pico representado, notou-se que a contribuição de tal componente (lignina) foi considerável em tal amostra, porém não superior aos picos em 3444 cm^{-1} e 1042 cm^{-1} .

O pico em 3444 cm^{-1} está associado ao estiramento da ligação O-H que pode estar ligado à presença de unidades de açúcares presentes na celulose e nas hemiceluloses, como anidroglicose na celulose e uma série de unidades de açúcares presentes nas hemiceluloses (glicose, manose, galactose, xilose, arabinose, ácido 4-o-metil glucorônico e ácido galacturônico). Já o pico a 1042 cm^{-1} equivale aos estiramentos C-O e C-H da celulose (YANG *et al.*, 2007) e pode fornecer um indicativo de que a presença da hemicelulose e celulose são superiores aos de lignina. Isto indicou que esta matéria-prima (tegumento de manga) pode apresentar um bom potencial para produção de bio-óleo.

Os resultados da composição química para o resíduo estudado e a comparação com outros resíduos da literatura, são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Composição das fibras lignocelulósicas.

Resíduo	Lignina	Celulose	Hemicelulose	Referência
Caroço de manga Ubá	25,12	49,98	21,00	Este Trabalho
Caroço de manga Ubá	23,85	55,0	20,6	Henrique <i>et al.</i> (2013)
Serragem	6,1	36,0	31,6	Greenhalf <i>et al.</i> (2012)
Palha de trigo	15,1	33,2	24,0	Greenhalf <i>et al.</i> (2012)
Panarami	30,1	45,4	6,4	Odetoye <i>et al.</i> (2013)
Palha de cana	22,5	52,6	12,0	Ferreira (2012)

Composição semelhante foi identificada por Henrique *et al.* (2013) para o tegumento de manga da mesma qualidade analisada neste trabalho. A partir da análise química, constatou-se que a biomassa (tegumento da manga Ubá) continha uma quantidade expressiva de lignina, se comparada à palha de trigo e à serragem.

Segundo Alisson *et al.* (2010), um maior conteúdo de lignina tende a aumentar os valores caloríficos e contribui para uma diminuição na temperatura de ignição.

Além disso, os teores de celulose e hemicelulose, para a biomassa residual deste estudo, somam mais de 50% dos componentes da biomassa, o que contribuiu para uma alta formação de voláteis.

4.2.5. Análise termogravimétrica

Na Figura 4.7 são apresentadas as curvas da perda de massa (TG) para todas as taxas de aquecimento estudadas (5, 10, 20 e 30°C/min) e conjuntos de partículas avaliados - S1: $0,177 < dp \text{ (mm)} < 0,354$; S2: $0,354 < dp \text{ (mm)} < 0,707$; S3: $0,707 < dp \text{ (mm)} < 1,190$.

Pela observação das curvas de TG, o primeiro evento foi marcado predominantemente pela etapa de secagem (perda de água livre) que foi da temperatura ambiente à 100°C para todas as faixas de tamanho, evidenciado pelo primeiro “ombro” das curvas.

Por volta de 250°C houve o início da degradação dos componentes da biomassa (início da segunda perda de massa).

Segundo alguns autores (MANYÀ e ARAÚZO, 2008; RIEGEL *et al.*, 2008), tem-se nesse evento a degradação principalmente da holocelulose (celulose e hemicelulose) que ocorre até por volta de 400°C.

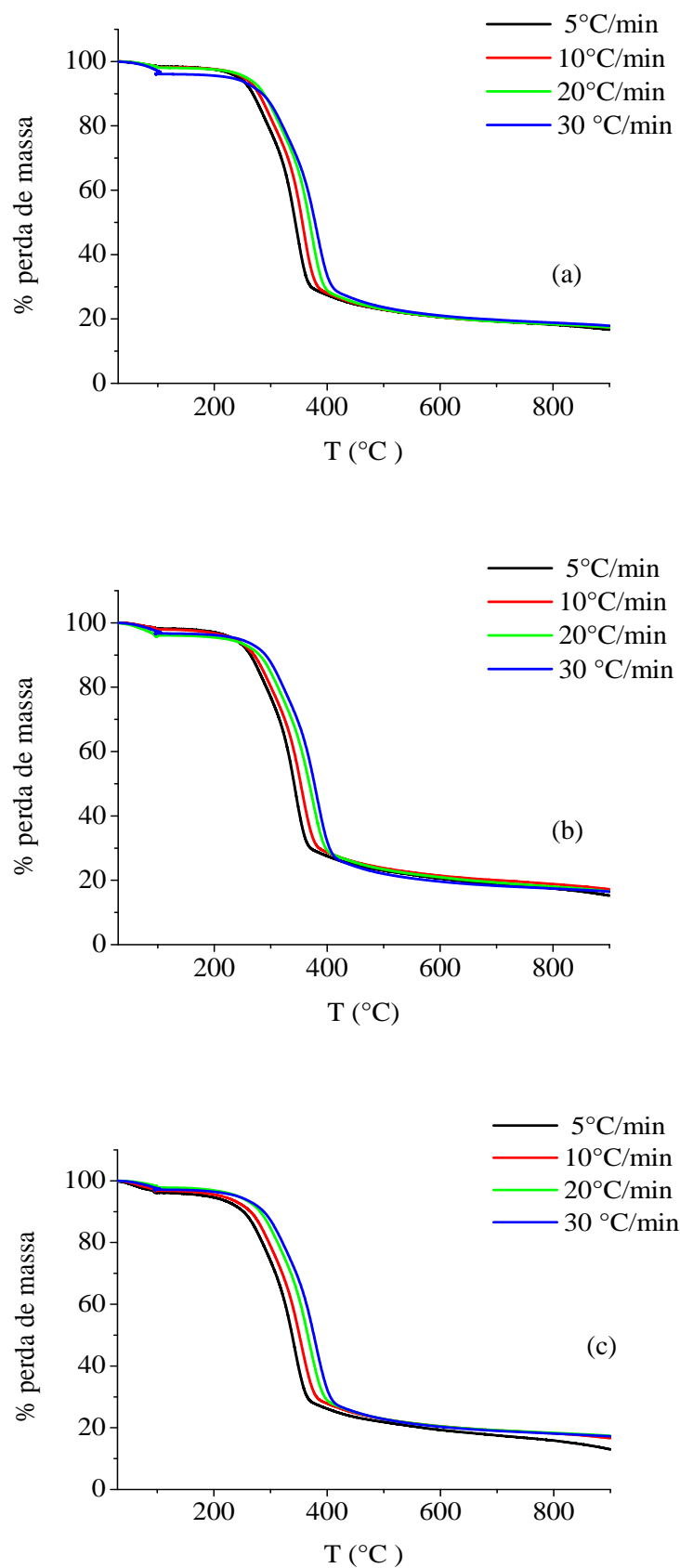


Figura 4.7 - Curva experimental da perda de massa (TG) em função da temperatura, a diferentes taxas de aquecimento, para os seguintes conjuntos de partículas: (a) S3, (b) S2, (c) S1.

De acordo com Yang *et al.* (2007), a lignina decompõe-se na faixa de temperatura ambiente até 900°C. Dessa forma, o último evento que ocorre seria majoritariamente a decomposição da lignina.

Pôde-se ainda observar pela análise dos termogramas uma formação de aproximadamente 70% a 80% de voláteis e por volta de 12 a 20% de *char* nas diversas faixas de tamanho e taxas de aquecimento empregadas. Houve uma tendência de maior formação para as maiores taxas de aquecimento, sendo essa diferença mais visível para o menor tamanho de partícula 19% de *char* à 30°C/min e 17% à 5°C/min (Figura 4.6(b)). Resultados similares de teor de *char* foram obtidos por Morales *et al.* (2014) para a casca de laranja (10 a 20%). Porém, a quantidade de *char* foi inferior às quantificadas por Odeto *et al.* (2013) no estudo do parinari (30%) em atmosfera de nitrogênio. Segundo Ghetti *et al.* (1996), de forma geral a quantidade de *char* que resta ao final do processo de pirólise está intimamente ligada à quantidade de lignina. Quanto maior for a porcentagem da lignina na amostra, menor é a taxa de perda de massa. Para o caso da biomassa residual analisada, a presença de lignina pôde ser evidenciada na análise de infravermelho (picos de intensidade significativa) e também na análise química da biomassa (25%).

Retomando o teste de cinzas realizado em mufla, houve uma formação de 94% de voláteis e uma quantidade inexpressiva de cinzas (0,8%) quando comparado a outros materiais encontrados na literatura, tais como a casca de laranja (MORALES *et al.*, 2014), bagaço de cana, casca de coco e palha de arroz (LEE *et al.*, 2013), nos valores de 2,94, 2,1, 4,6 e 20,9%, respectivamente. Vale salientar que, na comparação entre o teste em mufla e a análise termogravimétrica, a segunda apresentou uma maior quantidade de material não reagido (*char*) variando de 12 a 20%, isso porque a atmosfera de trabalho foi inerte, enquanto que o primeiro foi realizado em atmosfera oxidante. Tal resultado pôde evidenciar que a adoção do processo de pirólise oxidativa seria mais interessante comparado ao realizado em atmosfera inerte, haja vista a formação de mais voláteis e diminuição da quantidade de resíduos (material não convertido a voláteis).

Alguns estudos da literatura demonstram que adição de pequenas quantidades de oxigênio pode ser benéfica, pois resulta em um menor teor de *char* e ainda contribui para um menor gasto energético com a reação devido à diminuição da energia de ativação (FERREIRA, 2012). Porém, deve-se observar que presença de oxigênio pode aumentar a formação de água durante o processo de pirólise (PROBSTEN e HIKS, 1992). A seguir, são apresentadas na Figura 4.8 as derivadas da perda de massa (DTG) para as faixas de tamanho nas diversas taxas de aquecimento.

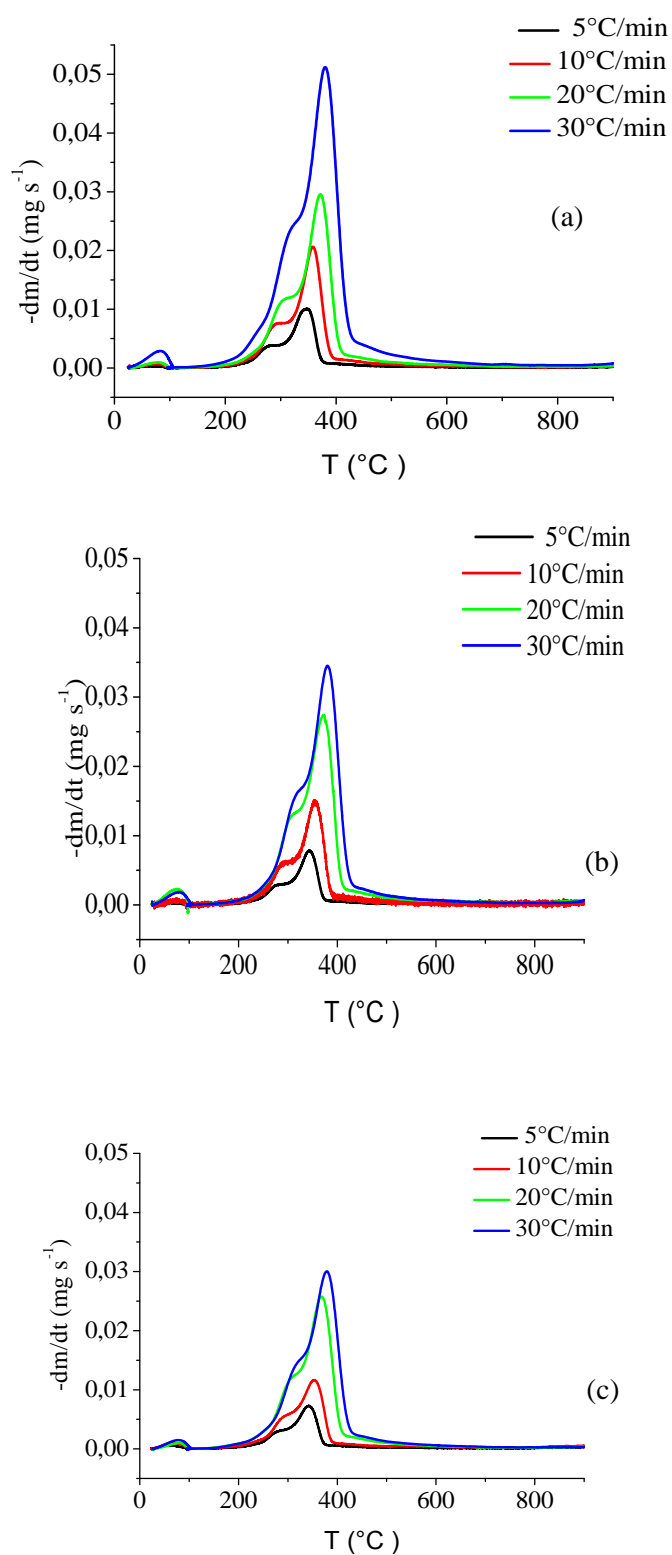


Figura 4.7 – Curva experimental da derivada da perda de massa (DTG) em função da temperatura, a diferentes taxas de aquecimento para: (a) S3, (b) S2 e (c) S1.

A análise de DTG permite vislumbrar com maior clareza os eventos ocorridos no TG sendo que as áreas delimitadas pelos picos são proporcionais às alterações de massa com o aquecimento (WENDLANDT, 1976).

Por conseguinte, observou-se pelas curvas de DTG que as maiores taxas de aquecimento apresentaram maior taxa de volatilização, tal como era esperado (SANTOS *et al.*, 2012; MAYNA e ARAUJO, 2008).

Na Figura 4.9 tem-se a análise do comportamento da conversão para as diferentes faixas trabalhadas a uma taxa de 10°C/min.

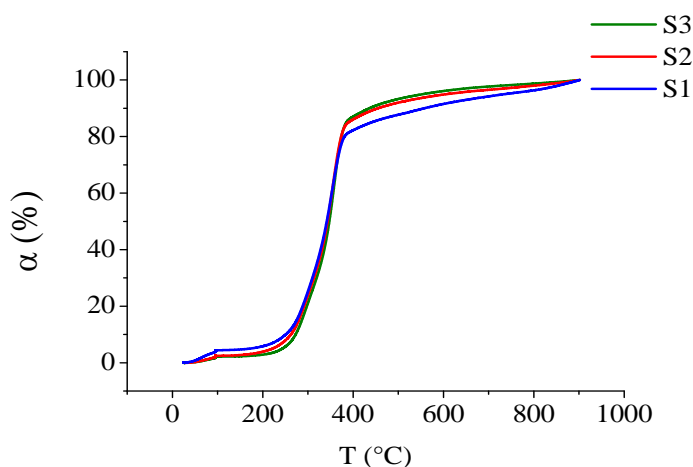


Figura 4.9 - Conversão em função da temperatura para a taxa de aquecimento de 10°C/min, para os lotes de partícula S1, S2 e S3.

Analisando a Figura 4.9, nota-se que o tamanho das partículas teve influência evidente sobre a perda de massa. Pôde-se perceber que o aumento do tamanho das partículas, na faixa de temperatura de 400 a 800°C levou a um consequente aumento na conversão para voláteis. Comportamento similar foi observado por Niu *et al.* (2014) e Santos *et al.* (2012) ao estudarem a influência do tamanho da partícula na cinética da pirólise. Segundo Santos (2012), tal fenômeno ocorre devido ao fato de partículas menores terem uma maior área superficial específica que favorece a formação de *char*.

Pôde-se ainda observar que existem dois fenômenos concorrentes: a influência da área superficial da partícula e a transferência de calor. O fenômeno da transferência de calor proporcionaria uma distribuição mais uniforme do calor no leito de partículas mais finas, contribuindo para a formação de voláteis. O que se observou foi que na faixa de temperatura de 400 a 800°C a influência da área das partículas foi mais relevante contribuindo para uma maior formação de *char*, Figura 4.8. Porém de maneira geral constatou-se que ao final do processo de pirólise temperaturas acima de 800°C, o fenômeno da transferência de calor passa

a ser o mais relevante - Figura 4.7 - onde ocorreu uma maior ou igual perda de massa para o menor conjunto de partículas.

4.2.6. Cinética de Secagem

O estudo da cinética de secagem foi realizado visando a modelar e fornecer estimativas de parâmetros cinéticos para a etapa evaporação da água.

Na Figura 4.10 está apresentado o comportamento da energia de ativação nas diversas taxas de aquecimento e faixas granulométricas, segundo os modelos estudados nesse trabalho.

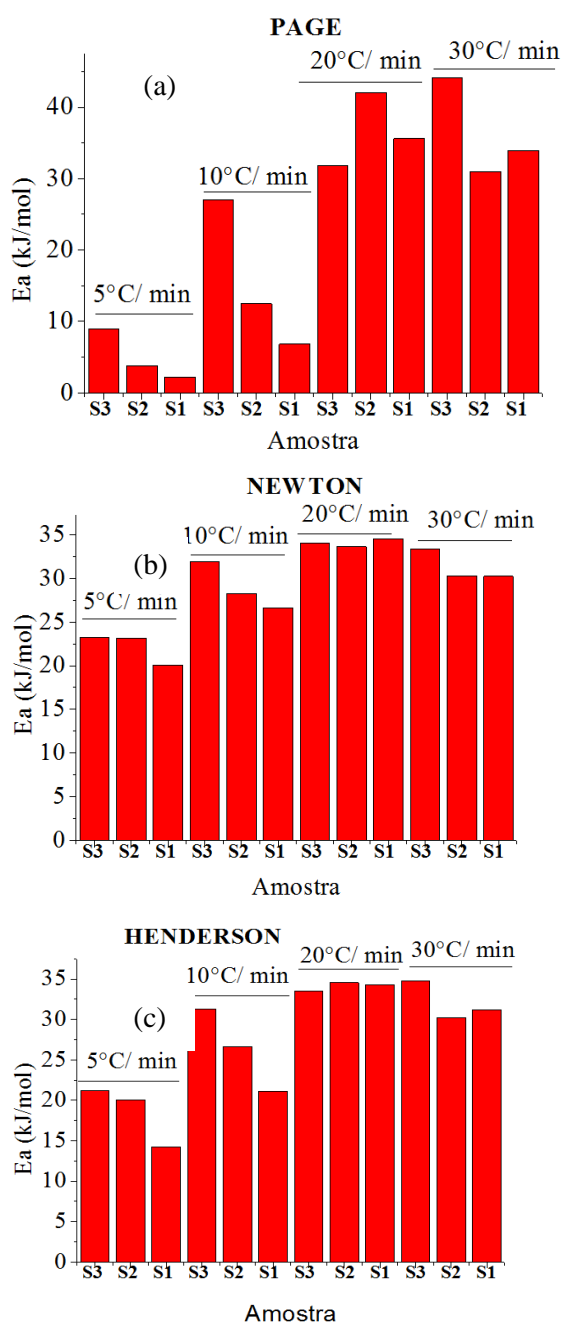


Figura 4.9 - Energia de ativação para diversas faixas de tamanho segundo os modelos estudados: (a) Page, (b) Newton e (c) Henderson.

De acordo com os resultados obtidos, observou-se que a diminuição do tamanho de partícula faz com que a energia de ativação também diminua. Esta tendência ficou mais evidente para as menores taxas de aquecimento (5°C/min e 10°C/min). No caso de maiores taxas de aquecimento, principalmente para 20°C/min, a energia de ativação praticamente permaneceu constante com a distribuição granulométrica (Modelos de Newton, Henderson e Page).

Possivelmente, a nítida relação da Energia de Ativação com a distribuição granulométrica nas menores taxas de aquecimento, pode estar ligada às características de baixa esfericidade, simetria e irregularidade das partículas. Em altas taxas de aquecimento, essas características físicas têm efeito acentuado no que tange à transferência de calor.

Com relação à taxa de aquecimento, houve um acréscimo na energia de ativação com o aumento da mesma. Tal aumento também está ligado aos mecanismos de transferência de calor que são maiores e mais uniformes a taxas menores de aquecimento possibilitando uma menor energia de ativação.

No Apêndice A são apresentados os parâmetros calculados para os modelos de cinética de secagem em camada fina segundo Page, Newton, Henderson e Overhults. De forma geral todos os modelos apresentaram coeficientes de correlação (R^2) superiores a 0,99 e baixos valores para χ^2 . Devido a esse fato procedeu-se a um estudo de medidas de curvatura intrínseca e paramétrica, bem como de vício (Box) para a escolha do melhor modelo. Esta avaliação foi feita para o conjunto de partículas S1 que apresentou, de modo geral, os menores valores de energia de ativação.

4.2.7. Medidas de curvatura e vício de Box para faixa de tamanho S1

Nas Tabelas 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12 são apresentados os resultados da estimação dos parâmetros pelo Método dos Mínimos Quadrados para o lote de partículas S1, bem como as medidas de curvatura intrínseca (IN) e paramétrica (PE), além do vício (Box) para os três modelos em análise.

Ao se comparar os resultados das medidas de curvatura (IN) com valor de $(\frac{1}{2})\sqrt{F}$, nota-se que em todas as equações, a curvatura intrínseca não foi significativa ($IN < (\frac{1}{2})\sqrt{F}$), exceto para a taxa de 5°C/min no modelo de Newton, indicando que a não linearidade, característica do próprio modelo relacionado ao espaço de estimação (“lôcus de solução”), foi pequena. Ao analisar-se a curvatura paramétrica (PE) para as equações de Page e Newton, essa medida foi significativa ($PE > (\frac{1}{2})\sqrt{F}$) para todas as taxas no primeiro modelo e apenas

para taxa de 5°C/min no caso do segundo. Já a equação de Henderson apresentou valores de curvatura (PE) menores que $(\frac{1}{2})\sqrt{F}$, ou seja, não significativos. Dessa forma, para o Modelo de Henderson a não linearidade causada pela parametrização foi pequena e os parâmetros de cinética de secagem podem ser considerados válidos.

As equações de Page e Newton apresentaram, conforme mencionado anteriormente, não linearidade devido ao efeito de parâmetros (PE). Para estes casos, a medida do vício de Box revelou quais (ou qual) foram os parâmetros que acarretam esses comportamentos. Geralmente nessas situações a porcentagem do vício de Box foi superior a 1%.

O modelo de Page foi o que teve os maiores valores de vício de Box, situação já prevista na curvatura dos parâmetros (PE). Para as menores taxas de aquecimento (5 e 10°C/min), os parâmetros que influenciaram na não linearidade do modelo foram K e energia de ativação (E_a). Para as maiores taxas de aquecimento todos os parâmetros foram afetados (K, E_a e n). Este resultado sugeriu que uma reparametrização na representação dos parâmetros seria necessária, haja vista que a não linearidade esteve ligada apenas aos parâmetros ($PE > (\frac{1}{2})\sqrt{F}$).

Os resultados apresentados nas Tabelas 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12 mostraram que, dentre os modelos estudados, o melhor modelo para representar a cinética de secagem do tegumento da manga Ubá, em todas as taxas de aquecimento, seria o de Henderson

Tabela 4.9 - Resultados dos parâmetros estimados e das medidas de curvatura e vício de Box para as equações de cinética na taxa de 5°C/min.

TAXA 5°C/min								
Page*			Henderson*			Newton***		
Parâmetro	Vício de Box		Parâmetro	Vício de Box		Parâmetro	Vício de Box	
k ₀	0,063	9,29	k ₀	13,05	0,03	k ₀	34,74	3,12
E _a	2,21	7,40	E _a	14,23	<10 ⁻⁸	E _a	17,18	5,34
N	1,54	0,27	b	1,03	<10 ⁻⁸	-		
R ²	0,9995		R ²	0,9985		R ²	0,9975	
F	0,308		F	0,308		F	0,288	
IN	0,078		IN	0,0001		IN	0,530	
PE	5,041		PE	0,142		PE	3,976	

$$** F_{3,630,0.95} = 0,381, \quad * F_{2,630,0.95} = 0,308 \quad ; \quad F = \frac{\sqrt{F_{n, GL, p}}}{2}$$

Tabela 4.10- Resultados dos parâmetros estimados e das medidas de curvatura e vício de Box para as equações de cinética na taxa de 10°C/min.

TAXA 10°C/min								
Page*			Henderson*			Newton**		
Parâmetro	Vício de Box		Parâmetro	Vício de Box		Parâmetro	Vício de Box	
k ₀	0,705	8,31	k ₀	257,35	0,03	k ₀	465,74	0,85
E _a	6,83	2,28	E _a	21,093	<10 ⁻⁸	E _a	22,90	0,11
N	1,646	0,31	b	1,02	<10 ⁻⁸	-	-	-
R ²	0,9998		R ²	0,9995		R ²	0,9992	
F	0,308		F	0,308		F	0,287	
IN	0,106		IN	0,0001		IN	0,035	
PE	4,302		PE	0,116		PE	0,185	

$$**F_{3,430,095}=0,380 \quad *F_{2,430,095}=0,331 \quad ; F = \frac{\sqrt{F_{n, GL, p}}}{2}$$

Tabela 4.11 - Resultados dos parâmetros estimados e das medidas de curvatura e vício de Box para as equações de cinética na taxa de 20°C/min.

TAXA 20°C/min								
Page*			Henderson*			Newton**		
Parâmetro	Vício de Box		Parâmetro	Vício de Box		Parâmetro	Vício de Box	
k ₀	22364,71	32,83	k ₀	24232,37	0,05	k ₀	29391,53	0,40
E _a	35,60	2,34	E _a	34,27	<10 ⁻⁸	E _a	34,54	0,0004
N	0,95	2,42	b	1,00	<10 ⁻⁸	-	-	
R ²	0,9997		R ²	0,9997		R ²	0,9997	
F	0,307		F	0,307		F	0,285	
IN	0,244		IN	0,0002		IN	0,009	
PE	10,906		PE	0,195		PE	0,173	

$$**F_{3,468,095}=0,378 \quad *F_{2,465,095}=0,329 \quad ; F = \frac{\sqrt{F_{n, GL, p}}}{2}$$

Tabela 4.12 - Resultados dos parâmetros estimados e das medidas de curvatura e vício de Box para as equações de cinética na taxa de 30°C/min.

TAXA 30°C/min								
Page*			Henderson**			Newton**		
Parâmetro	Vício de Box		Parâmetro	Vício de Box		Parâmetro	Vício de Box	
k ₀	41122,61	30,49	k ₀	15491,60	0,09	k ₀	14408,62	0,090
E _a	33,900	2,30	E _a	31,216	<10 ⁻⁸	E _a	30,994	0,10
N	0,88	2,36	b	1,00	<10 ⁻⁸			
R ²	0,9998		R ²	0,9997		R ²	0,9997	
F	0,306		F	0,306		F	0,286	
IN	0,206		IN	0,0002		IN	0,014	
PE	8,520		PE	0,254		PE	0,239	

$$**F_{3,176,095}=0,376 \quad *F_{2,169,095}=0,328; F = \frac{\sqrt{F_{n, GL, p}}}{2}$$

A energia de ativação calculada pelo modelo de Henderson esteve em uma faixa de 14-35 kJ/mol, resultado similar com o reportado na literatura para secagem de resíduos agroindustrial 5-30 kJ/mol (Chen *et al.*, 2013). Para as partículas de menor granulometria (S1), a energia de ativação média encontrada foi de 25,19 kJ/mol.

Na Figura 4.11 é representado o ajuste dos dados experimentais segundo esse modelo, para a taxa de aquecimento 10°C/min na faixa de tamanho S1.

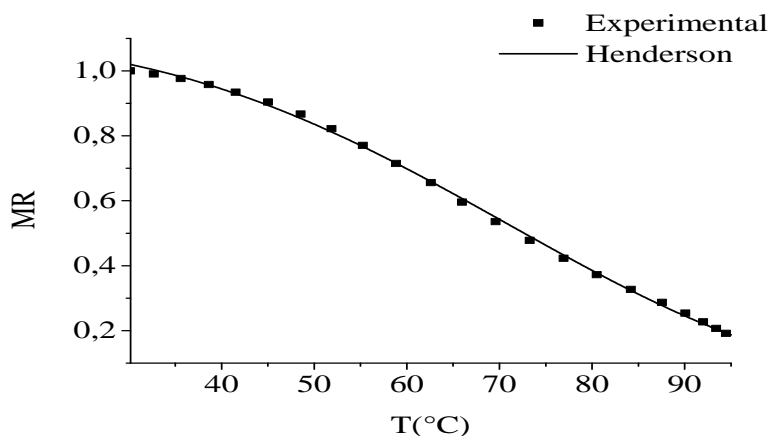


Figura 4.11.- Ajuste da curva Cinética do tegumento de manga segundo modelo de Henderson para conjunto de partícula S1 com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Os valores médios de energia de ativação reportados nesse estudo apresentaram a mesma ordem de grandeza apresentados pela literatura. Li e Kobayashi (2005) promoveram um estudo da cinética de secagem através da técnica de análise termogravimétrica utilizando “mung beans” (feijão típico da região da China), cuja energia de ativação média foi de 23,5 kJ/mol.

4.2.8. Etapa de devolatilização: Energia de ativação via métodos isoconversionais

A energia de ativação representa a barreira que deve ser transposta para que a reação tenha início, sendo um dos parâmetros cinéticos mais importantes a serem determinados.

Na Figura 4.12 é apresentada a regressão linear referente ao Método de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) para pirólise do tegumento da manga Ubá para o conjunto de partículas S3, S2 e S1, numa faixa de conversão de 20 a 80%.

Em toda extensão de conversão (20% a 80%) na qual foram determinadas as energias de ativação, os ajustes lineares obtidos apresentaram um paralelismo. Tal comportamento,

segundo Yao *et al.* (2008), pode indicar a possibilidade de um mecanismo único de reação ou a unificação do mecanismo de reações múltiplas.

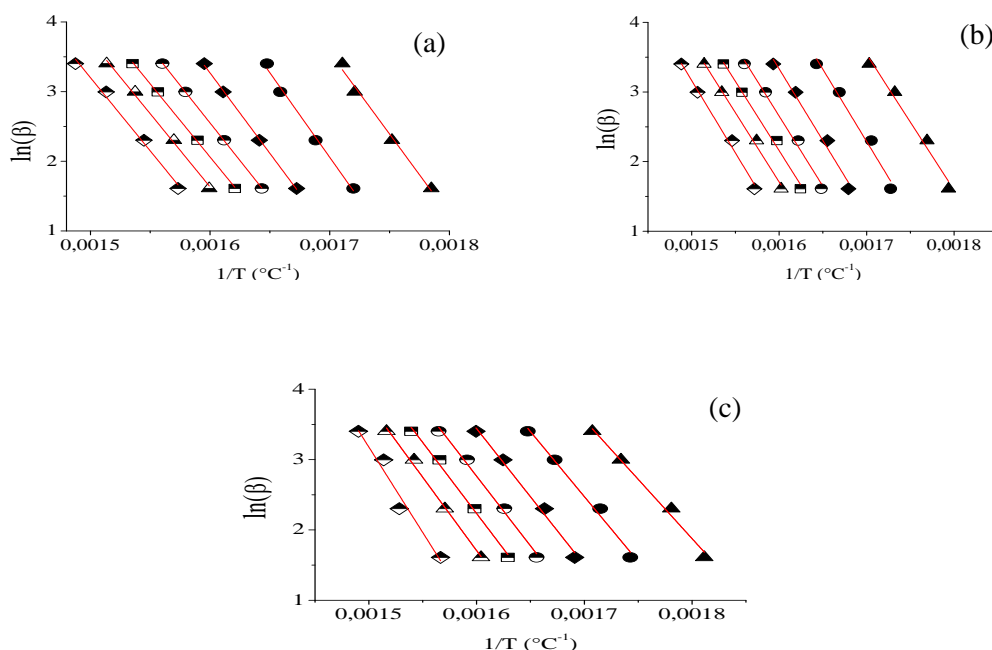


Figura 4.12 – Método OFW para a estimativa da energia de ativação global da pirólise lenta do tegumento de manga Ubá: (a) S3; (b) S2; (c) S1.

Os valores obtidos para a energia de ativação, numa faixa de conversão de 20 a 80%, estão na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 - Energia de ativação pelo método de Ozawa-Flynn-Wall

Conversão (α)	S3	R^2	S2	R^2	S1	R^2
%	Ea (kJ/mol)	-	Ea (kJ/mol)	-	Ea (kJ/mol)	-
5	-28,17	0,012	-25,58	0,220	36,87	0,812
10	175,25	0,270	167,37	0,847	110,57	0,978
20	184,83	0,986	154,08	0,971	133,15	0,985
30	191,78	0,989	163,75	0,969	145,89	0,986
40	182,45	0,998	162,68	0,978	153,02	0,988
50	170,61	0,999	159,10	0,986	156,56	0,990
60	165,93	0,998	157,25	0,989	159,41	0,991
70	166,11	0,994	157,32	0,991	164,58	0,992
80	166,33	0,989	164,29	0,988	191,81	0,951
90	191,28	0,312	26,64	0,438	-53,22	0,370
100	-22204,07	0,565	-46006,77	0,544	-25994,34	0,959
Média (20-80%)	175,44	-	159,78	-	157,77	-

Para os três lotes de partículas, em todas as conversões estudadas, os coeficientes de correlação obtidos utilizando o método OFW foi superior a 0,96, demonstrando que o modelo apresenta um bom ajuste aos dados experimentais.

Pela análise da Tabela 4.13 observa-se que para valores de conversão abaixo de 20% e acima de 90% o modelo de Ozawa não mostrou boa adequação aos dados experimentais apresentando baixos valores de R^2 ou em alguns casos valores não corentes fisicamente (Energia de Ativação negativa).

No caso de conversões abaixo de 20% essa inadequação pode ser explicada pelo fato de que para as conversões abaixo desse valor existe a ocorrência do fenômeno de evaporação da água, caracterizando um mecanismo físico e o modelo de Ozawa é utilizado para descrever um mecanismo químico (reação de pirólise).

Já para conversões acima de 80% onde se teve temperaturas acima de 450°C, ocorre majoritariamente a degradação da lignina que comumente tem uma ordem de reação 3, e os modelos isoconversionais utilizados para descrever a cinética de degradação da biomassa consideram uma ordem de reação global para todos os componentes da biomassa sendo igual a 1, sendo considerados dessa forma segundo Santos *et al.*(2012) pouco adequados para descrever os últimos estágios da cinética de pirólise.

Na utilização desse método, ainda se notou uma possível influência do tamanho de partícula sob a energia de ativação média sendo que a mesma diminuiu com a redução do tamanho, evidenciando que partículas maiores podem oferecer uma maior resistência na transferência de calor. Sendo esse efeito mais acentuado para o conjunto de partícula S3 quando comparadas S2 e S1.

De maneira diferente do Método OFW, o Modelo de Kissinger está baseado no deslocamento do pico mais alto de temperatura à medida que há mudança na taxa de aquecimento da reação. Este método permite estimar a energia de ativação global para um dado intervalo de temperatura de reação.

Na Tabela 4.14 são apresentados os valores de energia de ativação para o Modelo de Kissinger para as distribuições granulométricas S3, S2 e S1. Assim como no método de Ozawa-Flynn-Wall, o Métodos de Kissinger também mostrou uma tendência de decréscimo na energia de ativação com a diminuição nos diâmetros das partículas.

Tabela 4.14 - Energia de ativação pelo método de Kissinger

Faixa	Ea (kJ/mol)	R^2
S3	166,32	0,993
S2	160,33	0,999
S1	157,18	0,998

Na Figura 4.13 vê-se que o método de Kissinger representou bem o conjunto de dados experimentais com coeficiente de correlação (R^2) superior a 0,99 para os três conjuntos de partículas avaliados.

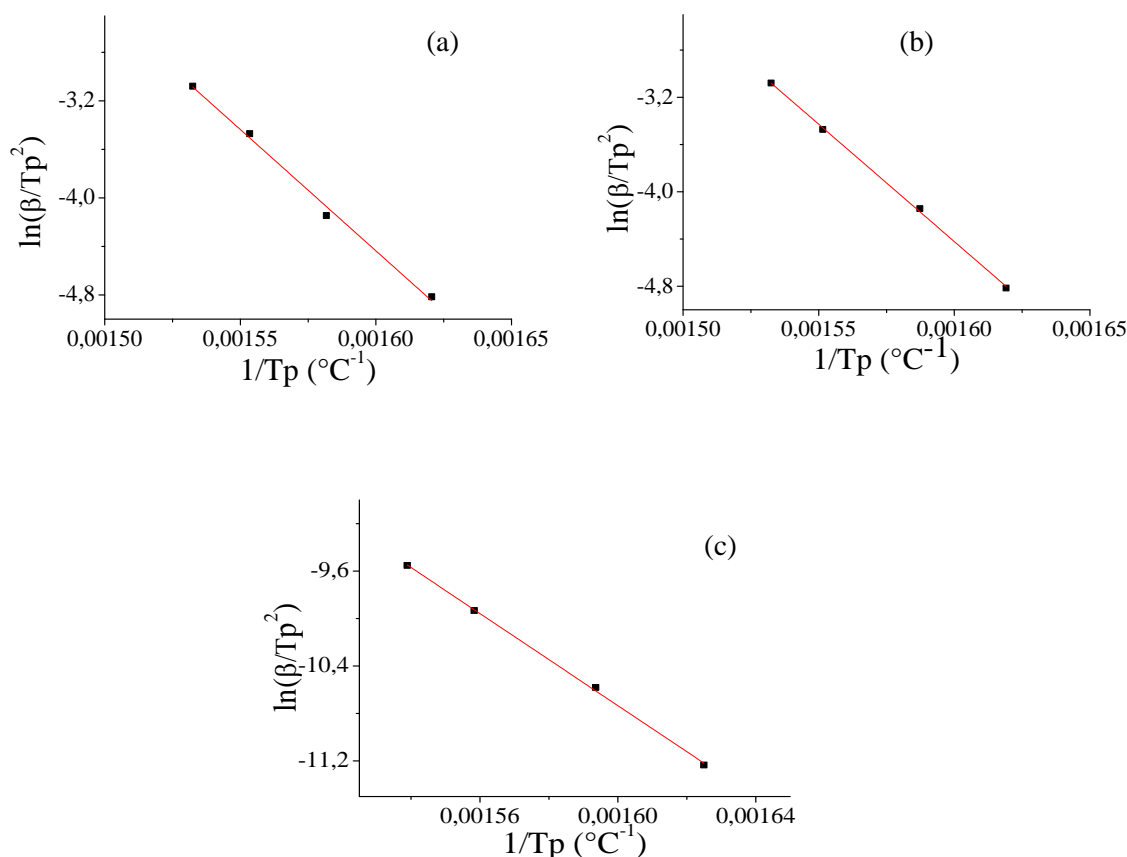


Figura 4.13 - Cálculo da energia de ativação da pirólise do tegumento de manga por meio do Método de Kissinger: (a) S3; (b) S2; (c) S1.

Comparando os dois métodos isoconversionais, pôde-se observar que eles apresentaram valores muito próximos de energia de ativação, exceto para o conjunto de partículas S3 no qual o Método OFW apresentou valores médios de energia de ativação superior aos de Kissinger.

Kissinger (1956) mostra que seu método subestima os valores de E_a . Porém, segundo Santos (2011) devido à facilidade de aplicação do método, ele pode ser utilizado para o cálculo da energia de ativação do processo de pirólise.

Os valores de energia de ativação calculadas neste trabalho para o tegumento da manga Ubá foram próximos a outros resíduos lignocelulósicos até então estudados: 178,23/245,58 kJ/mol (palha de milho/palha de trigo), 159,66 - 210,76 kJ/mol (palha de trigo

- CHEN *et al.*, 2013), 168–169 kJ/mol (bagaço de cana - YAO *et al.*, 2008). Segundo RIGEL *et al.* (2008) afirma que a maioria dos materiais lignocelulósicos apresenta uma faixa de energia de ativação de 150-200 kJ/mol.

4.2.9. Etapa de devolatilização energia de ativação usando modelo de Reações paralelas e independentes (RPI).

O Modelo de Reações Paralelas e Independentes (RPI) permite o cálculo da energia de ativação em cada etapa da reação, sugerindo que cada componente (lignina, celulose e hemicelulose) se degrada de maneira independente.

A Tabela 4.15 mostra os parâmetros cinéticos calculados a partir do modelo RPI e as abreviações RH, RC e RL representam reação da hemicelulose, reação da celulose e reação da lignina, respectivamente.

Tabela 4.15 - Resultados do modelo de reações paralelas e independentes para o tegumento de manga Ubá : β em [°C/min], E_a em [kJ/mol] e k_0 a depender da ordem da reação.

Faixa	β	Parâmetro	RH	RC	RL
S3	5	E_a	89,9	188,13	77,67
		k_0	$7,48 \cdot 10^5$	$4,29 \cdot 10^{13}$	$7,87 \cdot 10^3$
	10	E_a	98,33	198,57	76,21
		K_0	$8,88 \cdot 10^6$	$4,29 \cdot 10^{14}$	$7,87 \cdot 10^3$
	20	E_a	96,37	190,5	75,82
		K_0	$9,32 \cdot 10^6$	$1,24 \cdot 10^{14}$	$1,46 \cdot 10^4$
	30	E_a	96,15	182,89	72,09
		K_0	$1,12 \cdot 10^7$	$3,69 \cdot 10^{13}$	$8,83 \cdot 10^3$
S2	5	E_a	98,62	187,36	78,02
		K_0	$6,87 \cdot 10^6$	$4,29 \cdot 10^{13}$	$6,14 \cdot 10^3$
	10	E_a	96,63	176,02	74,54
		K_0	$7,27 \cdot 10^6$	$6,07 \cdot 10^{12}$	$5,32 \cdot 10^3$
	20	E_a	95,24	164,04	67,36
		K_0	$6,96 \cdot 10^6$	$7,48 \cdot 10^{11}$	$2,51 \cdot 10^3$
	30	E_a	96,82	182,78	70,82
		K_0	$1,18 \cdot 10^7$	$3,51 \cdot 10^{13}$	$5,58 \cdot 10^3$
S1	5	E_a	94,80	172,96	78,51
		K_0	$2,90 \cdot 10^6$	$2,57 \cdot 10^{12}$	$6,45 \cdot 10^3$
	10	E_a	96,91	172,96	71,62
		K_0	$7,35 \cdot 10^6$	$3,80 \cdot 10^{12}$	$1,90 \cdot 10^3$
	20	E_a	95,06	162,29	74,75
		K_0	$7,65 \cdot 10^6$	$6,18 \cdot 10^{11}$	$8,29 \cdot 10^3$
	30	E_a	96,62	182,54	70,55
		K_0	$1,18 \cdot 10^7$	$3,51 \cdot 10^{13}$	$8,38 \cdot 10^3$

De acordo com os principais resultados do Modelo RPI, apenas a celulose (composto majoritário do tegumento da manga Ubá) teve Energia de Ativação influenciada pela faixa de tamanho das partículas. Em se tratando da lignina e hemicelulose, as Energias de Ativação aparentemente não sofreram qualquer influência com o tamanho das partículas. A celulose foi também o componente que apresentou os maiores valores de Energia de Ativação (160-190 kJ/mol), cujos valores estão no intervalo de 145 a 285 kJ/mol reportados por Vamvuka *et al.* (2003). Do mesmo modo, estes mesmos autores reportaram que a Energia de Ativação da hemicelulose geralmente está na faixa de 90 a 125 kJ/mol, semelhantemente à faixa encontrada para a degradação da hemicelulose do tegumento da manga Ubá que variou de 90 a 97 kJ/mol.

Segundo Alvarenga (2013), a lignina é o subcomponente da biomassa que apresenta os mecanismos de degradação térmica mais complicados devido a sua estrutura complexa e altamente ramificada. A decomposição da lignina acontece de forma gradativa, que pode ir da temperatura ambiente até 900°C (YANG *et al.*, 2007).

Por causa disso, diferentes intervalos de Energia de Ativação podem ser encontrados na literatura para degradação da lignina.

Alvarenga (2013) encontrou para embalagens cartonadas valores de Energia de Ativação que variou entre 99 e 130 kJ/mol para degradação da lignina. Rao e Sharma (1998) encontraram uma energia de ativação média de 70,7 kJ/mol para degradação desse mesmo componente. Vamvuka *et al.* (2003) encontraram energia de ativação na faixa de 30 a 39 kJ/mol para degradação da lignina. Já Santos *et al.* (2011) verificaram valores entre 21 e 37 kJ/mol para o bagaço de cana. Alguns autores relatam ainda um intervalo de 18 a 65 kJ/mol para Energia de Ativação da lignina (ÓRFÃO *et al.*, 1999; MANYÀ, *et al.*, 2003). Neste trabalho a degradação da lignina esteve numa faixa de 70-78 kJ/mol para as diversas faixas de granulometria.

Na Figura 4.14 são mostradas as curvas de perda de massa experimental e simulada (Modelo RPI), bem como os picos de degradação individual dos subcomponentes da biomassa para o conjunto de partículas S3 a uma taxa de 10°C/min (as demais simulações podem ser visualizadas no Apêndice B).

Pode-se ver claramente que as curvas simuladas pelo modelo RPI encontram-se próximas aos dados experimentais e os valores encontrados para energia de ativação, por este modelada são coerentes com os relatados na literatura, como citado anteriormente. Dessa forma pode-se afirmar que o modelo descreveu adequadamente a pirólise lenta do tegumento do caroço de manga dando uma boa estimativa para dos parâmetros cinéticos.

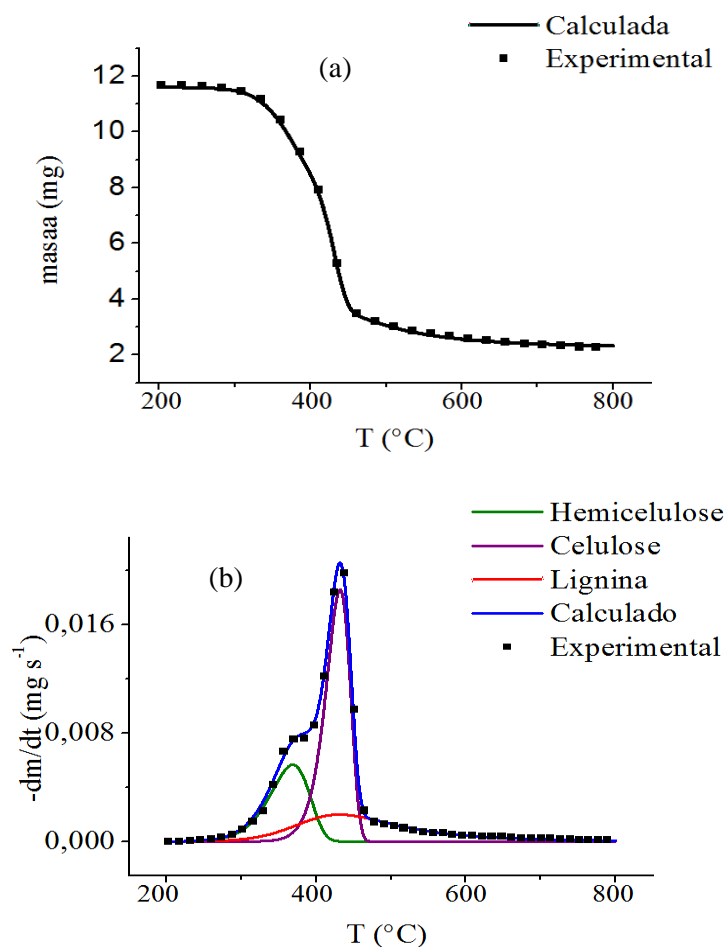


Figura 4.14 - Ajuste pelo modelo RPI na taxa de aquecimento de 10°C/min para (a) TG e (b) DTG aplicadas ao conjunto de partículas S3.

4.2.10. Pirólise analítica

As técnicas de separação dos produtos obtidos por pirólise podem ser financeiramente onerosas, sendo viável para compostos predominantes ou grupos funcionais que apresentem teores significativos (BRIDGWATER, 2004).

Tendo isto em vista o estudo da pirólise analítica em diferentes condições de temperaturas para resíduos ainda não avaliados (pois a distribuição dos produtos está intimamente ligada à composição da biomassa), torna-se um processo investigativo importante para se obter uma previsão do custo/benefício ou estimar a temperatura mais adequada para converter uma biomassa em um produto específico.

As Figuras 4.15, 4.16 e 4.17 apresentam os cromatogramas de pirólise analítica para as condições de temperatura de 350°C, 500°C e 700°C.

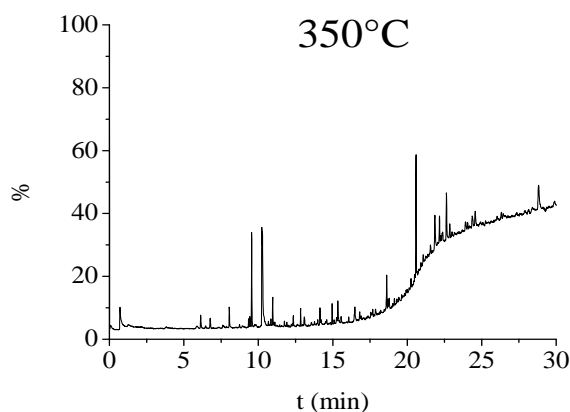


Figura 4.15 - Cromatograma da pirólise rápida do tegumento à 350°C

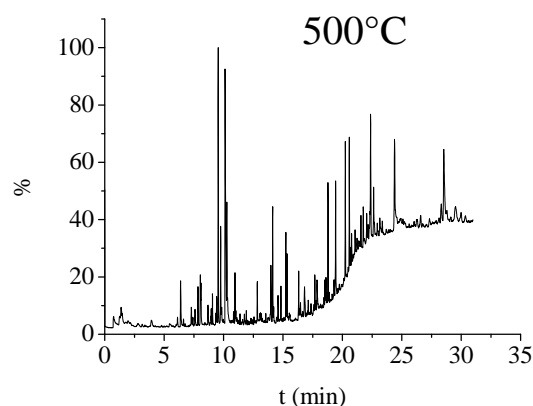


Figura 4.16- Cromatograma da pirólise rápida do tegumento à 500°C

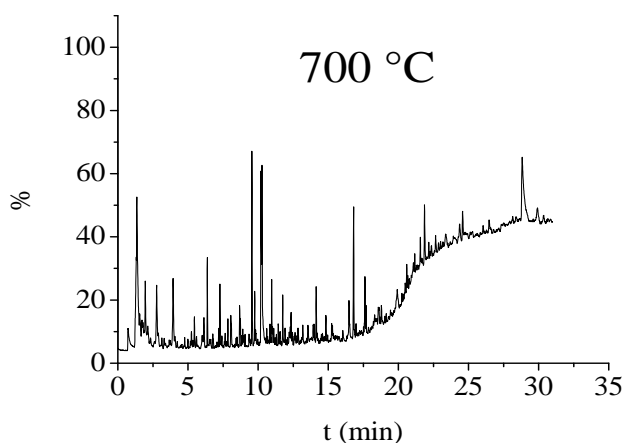


Figura 4.17- Cromatograma da pirólise rápida do tegumento à 700°C.

No caso da pirólise realizada à 350°C observou-se uma menor quantidade de picos e estes foram menos intensos quando comparados com as demais temperaturas estudadas (500°C e 700°C). Tal fato ocorre provavelmente porque neste patamar de temperatura (350°C) é degradada majoritariamente a hemicelulose, componente mais termoinstável presente na biomassa.

Com relação à celulose, a respectiva degradação foi observada (presença de picos detectados pelo Cromatógrafo Gasoso acoplado ao Massas - GCMS) apenas para temperaturas superiores à 400°C, similarmente ao relatado por SOLTES *et al.* (2014). Em temperaturas abaixo de 300°C, sabe-se que a pirólise da celulose envolve principalmente reações de polimerização, formação de radicais livres, eliminação de água, formação de grupos carbonil, carboxil e hidroperóxidos, evolução do monóxido e dióxido de carbono e em última instância a formação de *char* (SHAFIZADEH *et al.*, 1982). Segundo Boutin (1998),

acima de 300°C, uma série de reações químicas começa a ocorrer que é responsável pelo alto rendimento de produtos líquidos.

Para a pirólise à 350°C do tegumento da manga Ubá, o principal produto químico formado foi o furfural. Este produto advém principalmente da fração da xilose advinda da hemicelulose. O furfural é um importante químico industrial, servindo como matéria-prima de partida para o nylon 6.6, refino para motores a óleo, precursor de alguns plásticos e agente de limpeza de combustíveis líquidos (WERNER *et al.*, 2014).

Com o aumento da temperatura de pirólise (500°C), foi observada a formação de uma variedade maior produtos pela presença de uma quantidade mais elevada de picos de maior intensidade no GCMS.

Nesta condição operacional os produtos majoritários foram o ácido acético e a classe de compostos fenólicos. Comumente o ácido acético é um composto abundante na fração aquosa do bio-óleo, podendo ser separada através de processos de destilação (CZERNIK, 2004).

O ácido acético é um ácido carboxílico que pode ser empregado na fabricação de garrafas e fibras (RASRENDRA *et al.*, 2011).

Os compostos fenólicos também encontrados em quantidades significativas na pirólise à 500°C podem ser usados como resinas, aromatizantes na indústria alimentar, na fabricação de adesivos polímeros e também como intermediários na síntese de produtos farmacêuticos (ZILNIK e JAZBINSEK, 2012).

Por fim, a pirólise realizada à 700°C apresentou uma grande diversidade de produtos, porém em menor quantidade (menor intensidade dos picos). Acredita-se que a essa temperatura, houve um favorecimento da formação de produtos gasosos em detrimento dos vapores condensáveis (bio-óleo). O favorecimento da formação de produtos gasosos à 700°C também foi verificada por Gao *et al.* (2013) durante a pirólise analítica da serragem na qual os produtos majoritários foram gasosos (CH₄, CO e CO₂).

Dentre os principais compostos orgânicos formados à 700°C, puderam ser constatados o 1,3-pentadieno, o ácido acético e o furfural. O 1,3-pentadieno é um hidrocarboneto linear com 5 carbonos, inflamável e volátil, usado como monômero na produção de plásticos, resinas e adesivos. Atualmente o 1,3-pentadieno é produzido comercialmente através do etileno pelo craqueamento catalítico da nafta (ACTON, 2013).

Tendo em vista o exposto, concluiu-se que a pirólise do tegumento da manga Ubá à 500°C foi a condição operacional mais favorável para a formação de vapores condensáveis (bio-óleo).

A pirólise à 350°C do tegumento da manga Ubá, apesar de produzir poucos compostos orgânicos, também representa uma condição operacional favorável sob a óptica do consumo de energia, pois foi capaz de produzir furfural a partir das condições térmicas mais brandas, dentre as estudadas.

Maiores detalhes sobre os cromatogramas da pirólise analítica completos para cada temperatura encontram-se no Apêndice C.

4.3. Previsão de Aquecimento de um Corpo de Prova via técnicas de Concentração Solar

A partir de simulações numéricas (descritas na seção 3.4), os efeitos do diâmetro de um coletor solar [$X_1(D)$], do diâmetro do receptor [$X_2(d)$] e da taxa de radiação incidente [$X_3(G)$] foram estudados segundo uma Matriz de Planejamento para previsão das dinâmicas de aquecimento de um corpo de prova e das máximas temperaturas que poderiam ser alcançadas (temperaturas de equilíbrio - T_E).

De acordo com os resultados simulados, foi possível observar que os três fatores analisados tiveram influência significativa sobre o modelo proposto para a dinâmica de aquecimento do corpo de prova, desempenhando um papel relevante nas principais respostas (temperatura de equilíbrio - T_E , e tempo de aquecimento - t_A).

Dependendo da combinação de condições operacionais, a evolução temporal da temperatura pôde ocorrer relativamente rápida ou lenta, até que a temperatura de equilíbrio (T_E) seja alcançada, como mostrado na Figura (4.18), (4.19) e (4.20), nas quais η representa a condição operacional de cada uma das linhas da Matriz de Planejamento.

A Figura 4.18, permite verificar que nas condições operacionais 5, 6, 9 e 12, todas as temperaturas de equilíbrio (T_E) foram superior à 900 °C em menos de 10 min de aquecimento solar. Estas condições operacionais tiveram em comum, maiores diâmetro de coletor solar ou menores diâmetros de corpo de prova.

Para as condições de operação 1, 2, 8, 13 e 15 (Figura 4.19), a maioria das temperaturas de equilíbrio (T_E) permaneceu entre 400 e 800°C, levando de 10 a 20 min de aquecimento solar para se estabilizarem. Exceto para a condição operacional 1, as demais podem ser uma interessante alternativa para a degradação de biomassas, haja vista que a decomposição da celulose, hemicelulose e lignina ocorrem dentro desta faixa de aquecimento.

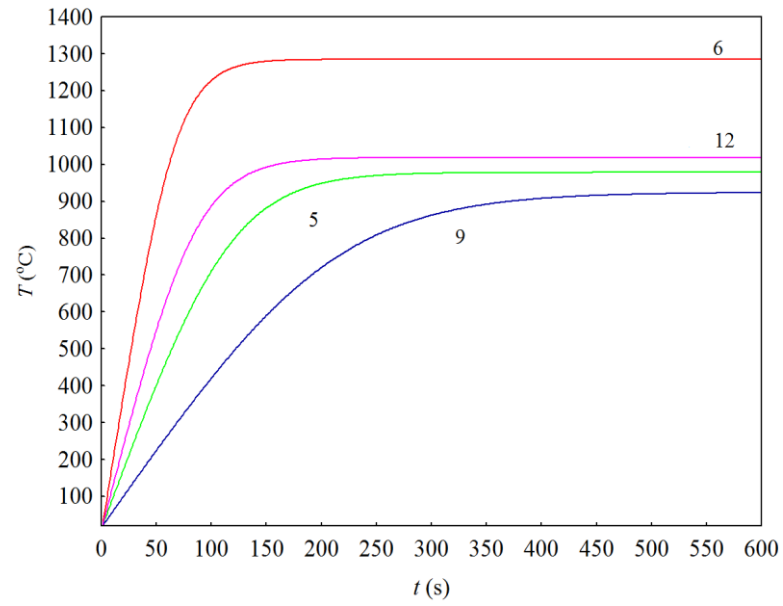


Figura 4.18 - Dinâmica de aquecimento nas condições operacionais $\eta = 5, 6, 9$ e 12 .

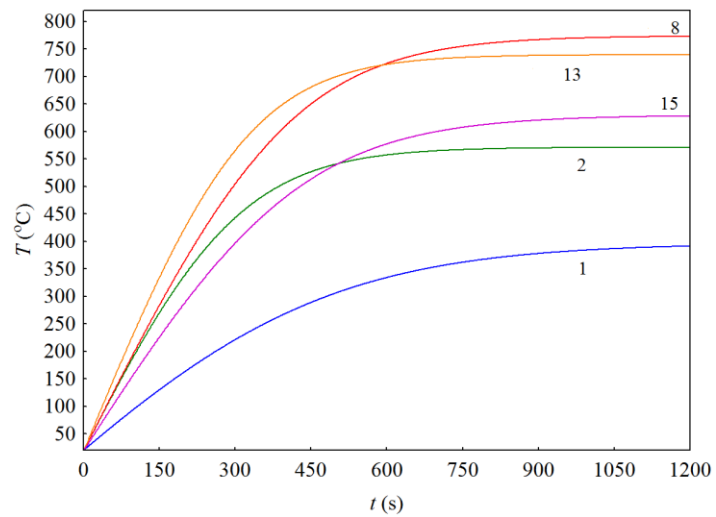


Figura 4.19 - Dinâmica de aquecimento nas condições operacionais $\eta = 1, 2, 8, 13$ e 15 .

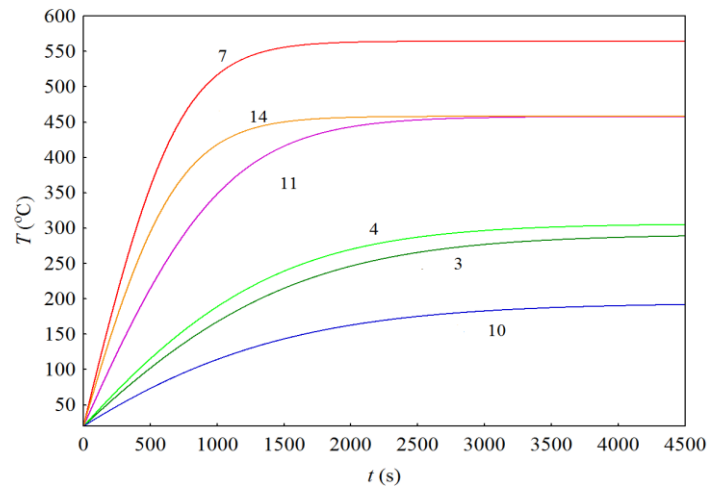


Figura 4.20 - Dinâmica de aquecimento nas condições operacionais $\eta = 3, 4, 7, 10, 11$ e 14 .

Além disso, as condições operacionais contidas na Figura 4.20 (1, 2, 8, 13 e 15) têm a vantagem de permitirem a utilização de corpos de provas maiores do que aqueles necessários às condições operacionais da Figura 4.17 (5, 6, 9 e 12). Tal fato possibilitaria ampliar o tamanho do reator ou a carga de biomassa submetida à pirólise.

Finalmente, as condições operacionais 3, 4, 7, 10, 11 e 14 (Figura 4.20) conduziram a maiores tempos para se atingir as temperaturas de equilíbrio (T_E), cuja maioria permaneceu em 100 e 450°C (apenas a condição operacional 7 atingiu o patamar de 550°C). Porém, em todas as condições operacionais mencionadas na Figura 4.20, foram necessários mais de 20 min até que temperaturas de equilíbrio fossem alcançadas. Estes menores patamares térmicos foram observados porque, em tais condições operacionais, o sistema era dotado dos menores diâmetros de coletor combinado com os maiores receptores (corpo de prova).

De acordo com as dinâmicas de aquecimento contidas nas Figuras 4.18 a 4.20, estão dispostos na Tabela 4.16 os valores numéricos calculados para a temperatura de equilíbrio e tempo de aquecimento obtidos para cada uma das η linhas da Matriz de Planejamento.

Tabela 4.16 - Temperatura de Equilíbrio e Tempo de Aquecimento para o corpo de prova

η	$D (m)[X_1]$	$d(cm)[X_2]$	$G(W/m^2)[X_1]$	$t (min)$	$T (^\circ C)$
1	0,83	6,3	330	16,87	385
2	0,83	6,3	772	11,68	565
3	0,83	13,7	330	33,00	245
4	0,83	13,7	772	32,08	266
5	2,67	6,3	330	5,13	976
6	2,67	6,3	772	3,05	1284
7	2,67	13,7	330	22,53	550
8	2,67	13,7	772	14,83	766
9	3,00	10,0	550	8,50	920
10	0,50	10,0	550	23,95	140
11	1,75	15,0	550	29,53	434
12	1,75	5,0	550	3,88	1017
13	1,75	10,0	850	12,17	733
14	1,75	10,0	250	21,63	442
15(2)	1,75	10,0	550	15,23	621

A partir das principais respostas contidas na Tabela 4.16, uma equação de regressão foi estimada para o tempo de aquecimento (t_A) em função das variáveis independentes

(diâmetro do coletor solar, diâmetro do corpo de prova e radiação solar), sob a forma da Equação 4.1 ($R^2 = 0,978$).

$$t_A = 25,2 + (-14,1 \quad 16,5 \quad -4,4) \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{pmatrix} + (X_1 \quad X_2 \quad X_3) \begin{pmatrix} 4,3 & -2,7 & 0 \\ -2,7 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

A partir da Equação 4.1, foi possível quantificar os principais efeitos de cada uma das variáveis independentes, bem como as possíveis interações entre eles (quadráticas ou cruzadas). Pôde-se observar que o efeito mais relevante sobre o tempo de aquecimento foi o tamanho do corpo de prova (X_2) a ser aquecido (influência direta), seguido pelo tamanho do coletor solar (X_1) e pela radiação solar (X_3), ambos com influências inversas.

Entre os efeitos não lineares, apenas a interação entre o tamanho do coletor solar (X_1) e o tamanho do sistema a ser aquecido (X_2) foi significativo no tempo de aquecimento. Além disso, o tamanho do coletor solar (X_1) foi o único fator que apresentou efeito quadrático sobre o tempo de aquecimento (t_A). Similarmente ao realizado para o tempo de aquecimento, foi obtida uma Equação de Regressão para a temperatura de equilíbrio (T_E) nas condições operacionais (Matriz de Planejamento), cuja forma está representada pela Equação 4.2 ($R^2 = 0,989$).

$$T_E = 588 + (283 \quad -189 \quad 105) \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{pmatrix} + (X_1 \quad X_2 \quad X_3) \begin{pmatrix} -42 & -28 & 14 \\ -28 & 60 & 0 \\ 14 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

A Equação 4.2 possibilitou quantificar os principais efeitos dos fatores sobre a temperatura de equilíbrio. Pode-se observar que o efeito mais relevante foi o tamanho do coletor (X_1) que desempenhou um efeito direto nesta resposta, seguido pelo tamanho do receptor (X_2 - influência inversa) e radiação solar (X_3 - influência direta), nesta ordem, sobre a temperatura de aquecimento.

Pôde ser observado na Equação de Regressão da temperatura de equilíbrio que não só os efeitos lineares, mas os efeitos de interação quadrática e cruzada também foram significativos. Os únicos efeitos que tiveram ausentes foram referentes à contribuição quadrática da radiação solar e à interação entre o diâmetro do corpo de prova com a radiação solar.

Diante ao todo exposto, pôde ser entendido os motivos pelos quais a simulação 6 foi a que apresentou os maiores valores de temperatura de equilíbrio (1284°C). Esta condição

operacional favoreceu o aquecimento solar em patamares elevados porque congregava uma dimensão de coletor solar (X_1) e intensidade de radiação solar (X_3) relativamente altas para um corpo de prova/receptor (X_2) proporcionalmente pequeno.

Pôde-se observar que mesmo as simulações numéricas terem sido feitas em condições idealizadas (receptor sendo corpo negro, curvatura e espelhamento perfeitos, distribuição térmica uniforme no corpo de prova etc.), tal iniciativa sinalizou a viabilidade de aplicação desta tecnologia solar no aquecimento de sistemas de pirólise. Acredita-se que mesmo que o reator não seja um corpo negro, que a resistência à transferência de calor para o interior do leito de partículas seja significativa, que a superfície não tenha uma curvatura e espelhamentos adequados (reflexão difusa), ainda assim seria possível alcançar patamares térmicos significativos e perfeitamente aproveitáveis na totalidade ou na complementação da energia usualmente requerida pelos processos de degradação de biomassas.

A fim de validar a metodologia numérica realizada nesta dissertação, um teste de aquecimento solar foi realizado para um corpo de prova inerte.

Na prática, constatou-se que o parabolóide disponível para esta dissertação (antena comercial) não refletia toda a luz incidente sobre ele para o ponto focal sugerido pelo fabricante, devido a possíveis irregularidades no espelhamento da superfície coletora ou a desvios em sua curvatura, conforme também salientado por Mao *et al.* (2014). Logo, apenas parte da área do coletor acabava refletindo a luz solar para o ponto focal do sistema de aquecimento.

As ilustrações das áreas úteis/efetivas de reflexão para os corpos de prova maior (a) e menor (b) são mostradas na Figura 4.21, de modo que a área delineada em vermelho não colaborou para reflexão da luz solar em direção ao corpo de prova.

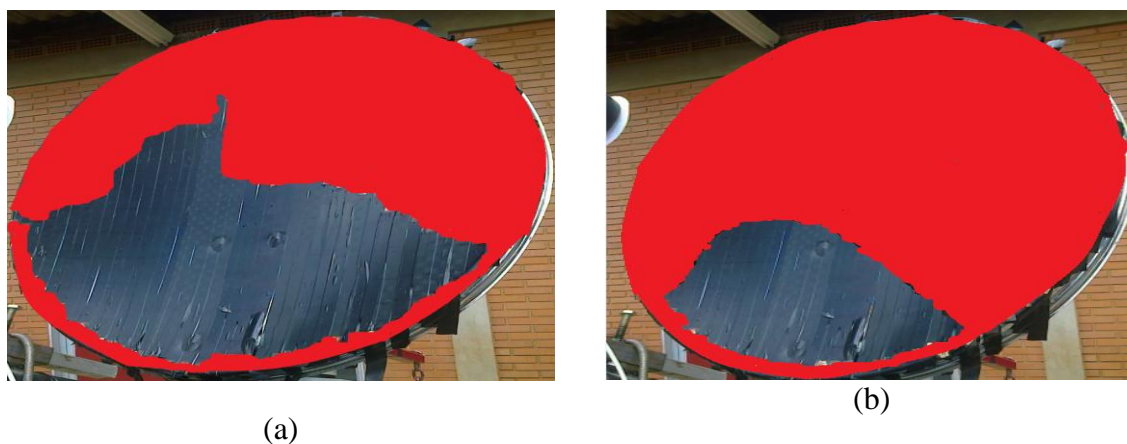


Figura 4.21- Área útil de reflexão (em cinza) estimada para: (a) corpo de prova maior, (b) corpo de prova menor.

Para a validação do modelo numérico (Seção 3.4.1) foi necessário estimar as áreas que efetivamente contribuíram para o aquecimento dos corpos de prova de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.4.2.

De acordo com o levantamento experimental da área efetiva do coletor, foi possível constatar que, para o maior corpo de prova (11 cm), apenas a luz advinda dos 53% da área total era de fato interceptada pelo coletor utilizado. Esta condição ainda foi mais desfavorável para o menor corpo de prova (5,8 cm) que apenas interceptava 33% da luz refletida pelo coletor.

A título de exemplo, na Figura 4.22 é possível ter-se uma ideia de como a luz solar refletida foi distribuída a partir do ponto focal.

Pôde-se notar pela Figura 4.22 que o ponto focal na verdade foi uma mancha com vários pontos de interceptação dos raios solares refletidos.



Figura 4.22 – Distribuição da luz solar refletida a partir do ponto focal.

Segundo Kumar *et al.* (2007), isto ocorre devido à superfície refletora ser imperfeita e o contorno do concentrador desviar-se da forma geométrica ideal (concentradores difusos).

A partir dos valores das áreas efetivas, o diâmetro do coletor, para cada um dos corpos de prova (menor e maior), foi recalculado. Este diâmetro recalculado (a menor) juntamente com o diâmetro do corpo de prova e a radiação solar incidente do dia do experimento foram utilizados novamente para levantar a dinâmica de aquecimento via simulação numérica.

Em se tratando de fatores codificados, esta nova condição operacional representou valores de X_1 de -1,38 no caso do corpo de prova maior e -1,56 para o corpo de prova menor e valores de 0,27 e -1,13 para X_2 , para o maior corpo de prova e menor respectivamente. Já valores de 1,36 foram encontrados para X_3 para ambos os corpos de prova.

Observou-se que os valores encontrados para X_2 para ambos os corpos de prova e X_1 para o corpo de prova menor, estiveram fora da faixa abordada pela matriz de planejamento.

No caso do diâmetro do coletor esse fato ocorreu devido a grande perda de área gerada pelas imperfeições da superfície, sem tal perda o valor para X_I seria de -1,17.

A Figura 4.23 apresenta o resultado das dinâmicas simuladas de aquecimento para ambos os corpos de prova, tanto simulada como experimental.

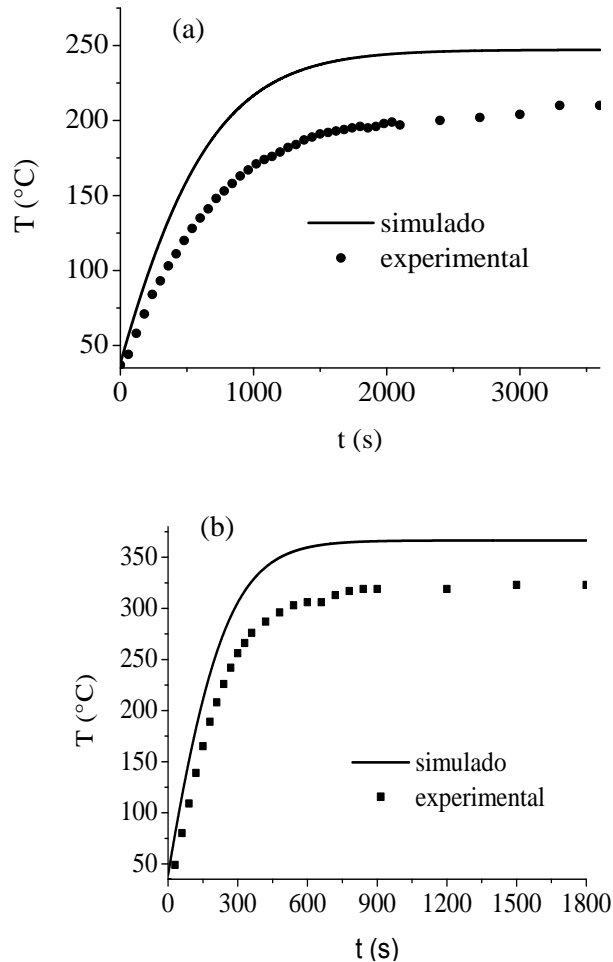


Figura 4.23 – Dinâmicas de Aquecimento (experimental e simulada) para (a) corpo de prova maior (b) corpo de prova menor.

Pela análise da Figura 4.23, foi possível notar que para ambos os corpos de prova, houve a mesma tendência das dinâmicas de aquecimento, quer seja obtida por simulação ou medidas experimentais.

Devido às grandes massas dos corpos receptores a serem aquecidas, o tempo necessário para se alcançar a temperatura de equilíbrio foi relativamente grande com aproximadamente 2000 s para o corpo maior e 700 s para o corpo de prova menor.

Em se tratando do maior corpo de prova, as temperaturas de equilíbrio atingidas (Figura 4.22-a) foram de 247°C e 210°C para o teste simulado e experimental, respectivamente. Nesta condição operacional de aquecimento solar, foi verificada uma rampa

de aquecimento de aproximadamente $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de estabilização. Em se tratando do menor corpo de prova, as temperaturas de equilíbrio (Figura 4.22-b) foram de 366°C e 328°C para o teste simulado e experimental, respectivamente. Nesta condição operacional de aquecimento solar, foi verificada uma rampa de aquecimento de aproximadamente $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$. As distintas ordens de grandeza das rampas de aquecimento mencionadas anteriormente deixou patente a influência da massa do receptor (ou tamanho do corpo de prova) na dinâmica de aquecimento. Esta forte influência do tamanho do receptor sobre o tempo de aquecimento já tinha sido observada quando se analisou os principais efeitos relevantes sobre as respostas esperadas (Equação 4.1).

As dinâmicas experimentais de aquecimento foram satisfatórias e apresentaram boa concordância com a tendência daquelas simuladas, desviando-se dela em aproximadamente 15% (maior corpo de prova) e 11% (menor corpo de prova). Os desvios apresentados entre as dinâmicas simulada e experimental podem ser considerados satisfatórios, haja vista uma série de condições operacionais não ideais que provavelmente estiveram presentes durante a execução dos experimentos (perdas por absorção, erro de rastreamento, imperfeições da superfície, corpo não negro, radiação variável etc.).

Quando comparado a outros processos termoquímicos, a pirólise apresenta como principal vantagem um baixo custo energético, podendo ocorrer em uma faixa de relativamente baixa de temperatura (350°C à 650°C) quando comparada à gaseificação que exige temperaturas mais elevadas no patamar de 800 à 1000°C (BOATENG, 2014). Tendo isto em vista que as simulações numéricas sinalizaram para a obtenção de patamares razoáveis de temperatura e os testes experimentais compatíveis com a metodologia numérica proposta, pôde-se concluir que o processo de pirólise via energia solar seria passível de ser realizado por meio de técnicas de concentração solar.

CAPÍTULO V

A seguir são apresentadas as principais conclusões geradas no desenvolvimento dessa dissertação.

A amêndoa do caroço de manga Ubá apresentou uma gama de importantes substâncias com relevante valor nutricional e destacou-se pelo conteúdo de fenólicos ($3038,86 \pm 13,40$ mg/100 g), que foi superior a outros frutos como a semente acerola, a graviola, o abacaxi e a goiaba. Tendo isso em vista, seu aproveitamento deve ser viabilizado, observando-se a grande quantidade do mesmo que é descartada na região de Uberlândia (MG).

Foi possível avaliar o potencial do tegumento de manga em processo de pirólise, sendo que a biomassa apresentou um bom indicativo para formação de produtos líquidos, alto teor de voláteis (94%) e baixos teores de cinzas (0,8%).

As análises de TG e DTG geraram resultados que possibilitaram entender o comportamento da etapa de secagem e da etapa de devolatilização durante ensaios de termogravimetria dinâmica. Observou-se que a taxa máxima de pirólise aumentava com o aumento da taxa de aquecimento, independentemente da faixa granulométrica estudada. Os modelos estudados para representar tanto a cinética de secagem quanto a cinética de devolatilização representaram bem os resultados experimentais, mostrando, de forma geral, uma tendência de diminuição da energia de ativação com a diminuição do tamanho das partículas.

Para cinética de secagem, o Modelo de Henderson foi o que melhor descreveu os dados na forma em que o modelo está parametrizado, não tendo significância na sua curvatura (intrínseca ou paramétrica) e com baixo vício de Box possuindo energia de ativações que variaram de 14 a 35 kJ/mol.

No que tange à pirólise analítica, a temperatura de 500°C mostrou-se a mais adequada para produção de líquidos. Na temperatura de 350°C, teve-se o menor custo energético e foi possível a formação de furfural. A pirólise à 700°C proporcionou a formação majoritária do 1,3-pentadieno, um importante precursor químico de interesse industrial.

Com relação ao estudo da viabilidade da pirólise solar, através da técnica de superfície de resposta foi possível prever a melhor combinação do tamanho do coletor solar (D), o tamanho do sistema a ser aquecido (d) e a radiação solar (G) para obter altos níveis de temperatura para aplicações industriais que requeiram esta condição (por exemplo: pirólise).

A execução da matriz de planejamento mostrou que para faixa abordada nesse estudo, maiores diâmetros de coletor solar, menores diâmetros de reator e altos índices de radiação levaram a temperaturas superiores a 1200°C. As equações de regressão sinalizaram que o diâmetro do coletor e o diâmetro do receptor (corpo de prova) foram os fatores que apresentam maior influência na dinâmica de aquecimento.

Através dos testes de área efetiva observou-se a grande influência do espelhamento dimensão e massa da amostra na dinâmica de aquecimento (afetando tempo e temperatura de estabilização bem como a taxa de aquecimento). Para o corpo de prova de maior tamanho essa perda foi de 53% em relação a área original e para o corpo de prova menor a perda foi mais drástica cerca de 30% em relação a área original. Tal perda de área indicou a grande influência do tamanho do corpo na interceptação dos raios solares concentrados, mostrando que imperfeições na curvatura da superfície também contribuíram para a dispersão da luz no ponto focal.

No que tange à dinâmica de aquecimento, os testes experimentais e simulados mostraram boa concordância para o tempo necessário para se atingir a Temperatura de Equilíbrio (T_E). A metodologia foi satisfatória para estimativa da Temperatura de Equilíbrio (T_E) em que se observaram desvios de 15 e 11% entre os valores simulados e experimentais.

A respeito do espelhamento o mesmo deve ser feito de forma a minimizar os possíveis erros de superfície (relacionados imperfeições no espelhamento), sendo que os mesmos produzem grande perda de área efetiva, o que contribui para diminuir a temperatura máxima de equilíbrio que pode ser atingida por um determinado corpo colocado no ponto focal.

Por fim, a pirólise via energia solar pode ser uma alternativa sustentável para a produção de biocombustíveis a partir de resíduos agroindústrias em países com um elevado grau de intensidade de raios solares, como o Brasil.

A fim de dar continuidade a este trabalho, algumas sugestões são propostas para trabalhos futuros:

- Investigar os componentes presentes no óleo essencial da amêndoa da manga;
- Otimizar a área útil do concentrador buscando novos materiais e formas de espelhamento para parábola;
- Mudar o tipo de concentrador, por exemplo Lentes de Fresnel
- Fazer testes de pirólise convencional e solar e comparar os produtos obtidos nas duas condições operacionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACTON, A. Q. Aluminum Silicates. **Advances in Research and Application**: Scholarly Editions 244 p, 2013.
- AGRAWAL, R. K. Analysis of non-isothermal reaction kinetics, Part 1. Simple reactions, **Thermochimica Acta**, v.203, p.93–110,1992.
- AGRICULTURA BRASILEIRA EM NÚMEROS. Anuário Brasília:MAPA, (2004). **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 26, 19 p, 2005.
- AJILA, C. M.; BHAT, S. G.; RAO, U. J. S. P. Valuable components of raw and ripe peels from two Indian mango varieties. **Food Chemistry**, v.102, p.1006-1011, 2007.
- AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. Trans. joint convention of four electrical institutes. **Research Report, Chiba Institute of Technology**, v.246, p. 22-31, 1971.
- ALDABÓ, Ricardo. Energia Solar. São Paulo: Artliber Editora, 2002.
- ALLISON, G. G.; MORRIS, C.; LISTER, S. J.; SHIELD, I.; YATES, N.; BARRACLOUT, T.; DONNISON, I. S. Measurement of lignocellulose composition as a tool to understand how feed-stocks can be matched to conversion process. in A V Bridgwater (ed.) , **Proceedings of the Bioten Conference on Biomass Bioenergy and Biofuels 2010** . CPL Press , p.1-16,2019 .
- ALMEIDA, M. B. B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico**, Rio de Janeiro:UFRJ,167p., 2008. Dissertação de Mestrado.
- ALOGIROU, S. A. Solar energy engineering: processes and systems. 1ª edição, **Academic Press, Elsevier**, EUA 2009.
- ALVARENGA, L. M. **Pirólise de resíduos de embalagens cartonadas e seus componentes puros: uma avaliação cinética** São Mateus:UFES,107p.,2013. Dissertação de Mestrado.
- ANASTASAKIS, K.; ROSS, A. B. ; JONES,J. R. Pyrolysis behaviour of the main carbohydrates of brown macro-algae. **Fuel**, v.90, p.598–607,2011.
- APARECIDA , K.; CAROLINE, P.; FÁTIMA, R. Atividade antimicrobiana , antioxidante e teor de compostos fenólicos em casca e amêndoa de frutos de manga. **Revista Ceres**, v.60, p.161-165, 2013.
- ARAÚJO, C. R. **Cascas Liofilizadas de Manga Tommy Atkins: Teor de Fitoquímicos Bioativos e Potencial Antioxidante**, Recife:UFRPE 130p.(2012).Dissertação de Mestrado
- AZEEZ, A. M.; MEIER, D.; ODERMATT, J. Temperature dependence of fast pyrolysis volatile products from european and african biomasses. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.90, p.81-92, 2013.

- BALOGUN, A. O; LASODE, O. A.; MCDONOLD, A.G. Devolatilisation kinetics and pyrolytic analyses of *Tectona grandis* (teak). **Bioresource Technology**, v.156, p.57-62, 2014
- BATES, D. M., WATTS, D. G., Relative curvative measures of nonlinearity. **J. R. Stat. Soc. Ser. B**, v.42, p. 1-25,1980.
- BENEVIDES, S. D. ; RAMOS, A. M.; STRINGHETA, P. C.; CASTRO, V. C. Qualidade da manga e polpa da manga Ubá. **Ciênc. Tecnol. Alim.**, v.28, p.571-578, 2008.
- BIAGINI, E.; FANTEI, A.; TOGNOTTI, L. Effect of the heating rate on the devolatilization of biomass residues. **Thermochim. Acta**, v.472, p.55–63, 2008.
- BIOMASS, **Conversion of Biomass to BioOi**, Downloaded em:http://blogs.princeton.edu/chm333/f2006/biomass/bio_oil/02_chemistryprocessing_the_basics/02_processing. acessado em 4de julho de 2014
- BOATENG,A.A. Pyrolysis of biomass for fuel & Chemicals . ARS-USDA. **Curso de pirólise (Embrapa-agroenergia)** Brasília –DF 78p.,2014.
- BOUCHER, M.; CHAALA, A.; PAKDEL, H.; ROY, C. Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. Part II: Stability and ageing of bio-oil and its blends with methanol and a pyrolytic aqueous phase. **Biomass and Bioenergy**, v.19, p. 351–361, 2000. doi:10.1016/S0961-9534(00)00044-1
- BOUTIN, O.; FERRER, M.; LEDE, J. Radiant flash pyrolysis of cellulose – evidence for the formation of short life time intermediate liquid species. **J. Anal. Appl. Pyrol.**, v.47,p. 13–31,1998.
- BREST, J., GREINER, S., BÖSKOVIC, B., MERNIK, M., ZUMER, V. “Self - Adapting Control Parameters in Differential Evolution: A Comparative Study on Numerical Benchmark Problems”. **IEEE Transactions on Evolutionary Computation**, v.10, p. 646-657, 2006.
- BRIDGWATER , A. V. Biomass fast pyrolysis. **Thermal Science.**, Downloaded from: <http://thermalscience.vin.bg.ac.yu/pdfs/2004-2/TS22004C12.pdf> , v.12, p.21-49, 2004.
- BRIDGWATER, A.V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of Biomass. **Chemical Engineering Journal**, v.91, p.87-102,2003.
- BROWING, B. L. Methods of wood chemistry. New York/London/Sydney: **Interscience Publishers**, v.2, p.87-102, 1967.
- CAI, J. M.; LIU, R. H. Research on water evaporation in the process of biomass pyrolysis. **Energy Fuels**, v.21, p.3695–3697, 2007.
- CAMPOS, B. M., VIANA, A. P., QUINTAL, S. S. R., GONÇALVES, S. L. A., PESSANHA P. G. O. quantificação da divergência genética entre acessos de goiabeira por meio da estratégia WARD-MLM1. **Rev. Bras. Frutic**, Jaboticabal - SP, v.35, p. 571-578, 2013.
- CARDOSO, C. R. **Efeito da temperatura e da adição de sais inorgânicos na pirólise analítica de resíduo de tabaco**. Uberlândia:UFU,196 p., 2012. Tese de doutorado

- CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Micropyrolysis of Tobacco Powder at 500°C: Influence of ZnCl₂ and MgCl₂ Contents on the Generation of Products. **Chemical Engineering Communication**, v.202, p.484-492, 2014.
- CARRATU, E.; SANZINI, E. Sostanze biologicamente attive presenti negli alimenti di origine vegetale. Ann. Ist. Super Sanità. Sostanze biologicamente attive presenti negli alimenti di origine vegetale. **Ann. Ist. Super Sanità**, v.41, p.7-16, 2014.
- CARRIER, M.; HUGO, T.; GORGENS, J.; KNOETZE, H. Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.90, p.18–26, 2006. doi:10.1016/j.jaap.2010.10.001
- CASTRO, F. H. Papel e Celulose. Lorena: USP. **Processos Químicos Industriais II Apostila** 4,30p, 2009.
- CHEN, D. Y.; ZHANG, Y.; ZHU, X. F. Drying kinetics of rice straw under isothermal and non-isothermal conditions: a comparative study by thermogravimetric analysis. **Energy Fuels**, v.26, p.4189–4194, 2012.
- CHEN, D.; ZHENG, Y.; ZHU, X. Determination of effective moisture diffusivity and drying kinetics for poplar sawdust by thermogravimetric analysis under isothermal condition. **Bioresource Technology**, v.107, p. 451–455, 2012.
- CHENG, S.-L.; HWANG, C. “Optimal approximation of linear systems by a differential evolution algorithm”, IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics-Part A: **Systems and Humans**, v.31, p.698-707, 2011.
- CHIARAMONTI, D.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.11, p.1056-1086, 2007.
- CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Ed. Unicamp: Campinas. 732p, 2008.
- CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. (org.) **Caracterização da Biomassa. Biomassa para energia**. Campinas: Editora Unicamp, p.31 – 60, 2009.
- CRIADO, J. M.; MALEK, J.; ŠESTÁK, J. M. 40 years of the Van Krevelen, Van Heerden, and Hutjens non-isothermal kinetic evaluation method. **Thermochimica Acta**, v.175, p. 299–303, 1991.
- CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of application of biomass fast pyrolysis oil. **Energy Fuels**, v.8, p.550-590, 2004.
- D’ALMEIDA, A. L. F. S.; IMEIDA, D. W.; BARRETO, V.; CALADO, J. R. M. Thermal analysis of less common lignocellulosic fibers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.91, p. 405–408, 2008.
- DAMARTZIS, T.; VAMVUKA, D.; SFAKIOJIOTAKIS, S.; ZABANIOTOU, A. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). **Bioresour. Technol.**, v.102, p.6230–6238, 2011.

- DEMIRBAS, A. Biofuels securing the planet's future energy needs. **A. Energy Conversion and Management**, v.50, p.2239–2249, 2009
- DEMIRBAS, A. Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v.71, p.803–815, 2011.
- DI BLASI, C. Modeling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.19, p.71-104, 1993.
- DI BLASI, C. Numerical modeling of wood pyrolysis effects of pressure boundary conditions. **Revista dei Combustibili**, v.46, p.265-279, 1992.
- DONG, C.; ZHANG, Z.; LU, Q.; YANG, Y. Characteristics and mechanism study of analytical fast pyrolysis of poplar wood. **Energy Convers. Manage.**, v.57, p.49–59, 2012.
- ERBAY, Z.; ICIER, F. A review of thin layer drying of foods: theory modeling, and experimental results. **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.**, v.50, p.441–464, 2010.
- FAO Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Current situation and medium term outlook for tropical fruits**. Disponível em: <http://www.fao.org/es/esc/common/ecg/218/en/Sit_web_e.pdf>. (2010) Acessado em: 12 de junho de 2014.
- FERREIRA, A. D. **Utilização da levedura *Pichia stipitis* UFMG-IMH 43.2 para obtenção de etanol em hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar**. Lorena:, USP 119 p., 2010. Dissertação de Mestrado.
- FERREIRA, R. A. R. **Contribuição ao estudo cinético e balanço energético da pirólise autotérmica da palha de cana-de-açúcar através de análises termogravimétricas e calorimetria**. Uberlândia:UFU 80p 2012 Dissertação de Mestrado.
- FREIRE, J. M.; ABREU, P.; MARIA, C.; ROCHA, A. D. ; CORRÊA D. A; MARQUES R. N. Quantificação de compostos fenólicos e ácido ascórbico em frutos e polpa congeladas de acerola, caju, goiaba e morango. **Cienc. Rural**, v.43, p.85-93, 2012.
- FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. application to phenolic plastic. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, v.6, p.183-195, 1964.
- GAO, N.; LI, A.; QUAN, C.; DU, L.; DUAN, Y. TG-FTIR and Py-GC-MS analysis on pyrolysis and combustion of pine sawdust. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v.100, p. 26–32, 2013.
- GARCIA-PEREZ, M.; CHAALA, A.; ROY, C. Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.65, p.111–136, 2011. Retrieved from <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016523700100184X>
- GARG, H. P.; MULLICK, S.C.; BHARGA, A. K. Solar Thermal Energy Storage. Dordrecht (Holland): **D. Reidel Publishing Company**, (1985)
- GAUR, S.; REED, T.B. Thermal Data for Natural Synthetic Fuels. **Marcel Dekker, New York** (1998)

- GHETTI, P.; RICCA, L.; ANGELINI, L. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. **Fuel**, v.75, p.565–573, 1996.
- GLOBAL NEVADACORP, 2011. Global Nevada Corp – **Las Vegas Corporate Headquarters**, Disponível em: <http://globalnvcorp.com/divisions/energy/solar> Acessado em: jul. 2014
- GOMÉZ, C. J.; MANYÀ ; J. J. ; VELO, E., PUIGJANER, L., Further Applications of a Revisited Summative Model for Kinetics of Biomass Pyrolysis. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.43, p.901–906, 2004.
- GOMÉZ, C. J. **Understanding Biomass Pyrolysis Kinetics: Improved Modeling Based on Comprehensive Thermokinetic Analysis**,_Universitat Politècnica de Catalunya, Spain, 2006. Tese de doutorado.
- GÓMEZ, E. O. **Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão**, Campinas:UNICAMP 369 p., 2002. Tese de doutorado.
- GONÇALVES A. E. S. S. **Avaliação da capacidade antioxidante dos frutos e polpas de frutos nativas e determinação dos teores de flavonóides e vitamina**. São Paulo:USP p.87, 2008. Dissertação de Mestrado
- GUTTMAN, I.; MEETER, D. A. **On Beale's Measures of Non-Linearity**, 1965.
- HANSULD, M. K.; BRIANT, A. M. The effect of citric acid on selected edible starches and flours. **Journal of Food Science**, v.19, p.581-589, 1964.
- HERIQUE, M. A; SILVÉRIO, H. A; FLAUZINO, W. P.; PASQUINI, D. Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. **Journal of Environmental Management**, v.121, p.202-209, 2013.
- HERMÁNDEZ MONTOYA, V.; MONTES MORÁN, M. A.; ELIZALDE GONZÁLEZ, M. P. M.P. Study of the thermal degradation of citrus seeds. **Biomass Bioenergy**, v.33, p. 1295–1299, 2009.
- 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.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2009) **Áreas destinada à colheita e colhida, quantidade produzida, rendimento médio e valor da produção, segundo os principais produtos das lavouras permanentes Brasil - 2009**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pam/2009/tabelas_pdf/tabela03.pdf>. Acessado em: 12 de junho de 2014
- INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Transferência de Calor e Massa**, 5ª Edição, Editora. LTC, 698 p., 2003
- KALOGIROU, S. A.; PANTELIOU, S. Thermosiphon solar domestic water heating systems: longterm performance prediction using artificial neural networks. **Solar Energy**, v.69, p.163–74, 2000.

- KAMM, B.; KAMM, M.; GRUBER, P.R. Biorefineries Systems- An Overview. Biorefineries- Industrial Process and Products. **Weiheim:Germany**, v.1, p. 29-40, 2006.
- KATO, H.; TILLOTSON, J.; NICHAMAN, M.; RHOADS, G.; HAMILTON, H. Epidemiological studies of coronary heart disease and stroke of Japanese men living in Japan, Hawaii and California. **American Journal Epidemiology**, v.97, p.373-390, 1973 .
- KEYES, A. Coronary heart disease in seven countries. **Circulation**, v.41, p.29-40, 1970.
- KINSELLA, J. E.; LOKESH, B.; STONE, R. A. Dietary n-3 polyunsaturated fatty acids and amelioration of cardiovascular disease: possible mechanisms. **American Journal Clinical Nutrition**, v.52, p.75-83, 1990.
- 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, 1976.
- KLASS, D. L. Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals. San Diego: **Academic Press**, 1998.
- KLAUTAU, J. V. P. **Análise Experimental de uma Fornalha a lenha de Fluxo Cocorrente Para Secagem de Grãos**. Curitiba: UFPR, 107p. 2008. Dissertação de mestrado
- KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Celulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie**, v.44, p.3358-3393, 2005.
- KODOMA, T. High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.29, p.567-597, 2003.
- KREVELEN, D. W.; SCHUYER, J. **'Coal Science'**, Amsterdam, 1957
- KUMAR, N. S.; REDDY, K. S. Comparison of receivers for solar dish collector system. **Energy Conversion and Management**, v.49, p.812-819, 2008.
- LEE, Y.; JINJE, P.; RYU, C.; GANG, K.S.; YANG, W.; PARK, Y.K.; JUNG, J.; SENGHUN, H. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500 C. **Bioresource Technology**, v.148, p.196-201, 2013.
- LIAN, S. S.; PEREZ, V. H.; ZHOU, S.; OSELYS, R. J.; MANUEL, G. P. Py-GC/MS studies and principal component analysis to evaluate the impact of feedstock and temperature on the distribution of products during fast pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.109, p.140-151, 2014.
- LIMA, V. L. A. G.; MÉLO, E. A.; SANTOS L.; NASCIMENTO P. P. Flavonoides em Seleções de Acerola (Malpighia sp L.). **Cienc. Rural**, v.30, p.35-46, 2000.
- LIRA, T. S.; SANTOS, K. G.; MURATA, V. V.; GIANESSELLA, M.; BARROZO, M. A. S. The use of nonlinearity measures in the estimation of kinetic parameters of sugarcane bagasse pyrolysis. **Chem. Eng. Technol.**, v.33, p.1699-1705, 2010.
- LIU, J.; LAMPINEN, J. On setting the control parameter of the differential evolution method- Proc. **8th Int. Conf. Soft Computing MENDEL**, v.32, p.11-18, 2002.

- LOBATO, F. S.; STEFFEN JR., V. Engineering system design with multi-objective Differential Evolution, In Proceedings in 19TH INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING – COBEM, (2007).
- MAKRIS, D. P.; BOSKOU, G.; ANDRIKOPOULOS, N. K. Recovery of antioxidant phenolics from white vinification solid by-products employing water/ethanol mixtures. **Bioresource Technology**, v.98, p.2963–2967, 2007.
- MANYÀ, J. J.; VELO, E.; PUIGJANER, L. Kinetics of Biomass Pyrolysis: a Reformulated Three-Parallel-Reactions Model. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.42, p.434–441, 2003.
- MANYÀ, J. J.; ARAÚZO, 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.
- MAO, Q.; SHUAI, Y., YUAN, Y. Study on radiation flux of the receiver with a parabolic solar concentrator system. **Energy Conversion and Management**, v.84, p.1–6, 2014.
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v.83, p.37-46, 20012.
- MEIER, D.; FAIX, O.; LIN, S.Y.; DENCE, C. W.; (Eds.). Methods in Lignin Chemistry. **Springer-Verlag**, Berlin, p. 177, 1992.
- MEIRELES, C. S. **Síntese e caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose obtido a partir da celulose do caroço de manga e do jornal**. Uberlândia:UFU. 93p., 2011-Tese de Doutorado.
- MESA-PÉREZ, J. M., **Testes em uma Planta de Pirólise Rápida de Biomassa em Leito Fluidizado: Critérios para sua Otimização**, Universidade Federal de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas – SP, 162 p., 2004. Tese de doutorado.
- MESZAROS, E.; VARHEGYI, G.; JAKAB, E.; MAROSVOLGYI, B. Thermogravimetric and reaction kinetic analysis of biomass samples from an energy plantation. **Energy & Fuels**, v.18, p.497–507, 2004.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U., JR.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy Fuels**, v.20, p.848–889, 2006.
- MOMOH, M.; EBOATU, A. N.; KOLAWOLE, E. G.; HORROCKS A. R. Thermogravimetric studies of the pyrolytic behaviour in air of selected tropical timbers. **Fire and Materials**, v.20, p.173–181, 1996.
- MONTANÉ, D.; SALVADÓ, J.; TORRAS, C.; FARRIOL, X.; High-temperature dilute-acid hydrolysis of olive stones for furfural production. **Biomass and Bioenergy**, v.36, p. 222-295, 2002.
- MORALES, S.; MIRANDA, R.; BUSTOS, D.; CAZARES, T.; HONGHI, T. Solar biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemical commodities. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.14, p.26.-30, 2014.

- MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo. editora., 300p, 2002.
- NAIK, S, GOUD, V.V.; ROUT, K.P.;JACKOBSON, K.A.Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel. **Renew. Energ**, v.35, p.1624–163, 2010.
- NEVES, D., THUNMAN, H., MATOS, A., TARELHO, L., & GÓMEZ-BAREA, A. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.37, p.611–630, 2010. doi:10.1016/j.pecs.2011.01.001
- NOBUYUKI, G.;TAKUYA, I. ; TAKEHIKO, A. ;KODOMA, T. Steam gasification of coal cokes in an internallycirculating fluidized bed of thermal storagematerial for solar thermochemical processes. **International journal of hydrogen energy**, v.39, p.11082-11093, 2014.
- NOGUEIRA, M. F. M.; RENDEIRO, G. **Caracterização Energética da Biomassa Vegetal**, BARRETO, Eduardo José Fagundes (Coord). Combustão e Gaseificação da Biomassa Sólida: Soluções Energéticas para a Amazônia. Brasília: Ministério de Minas e Energia, v.41, p.52-63,2008.
- ODETOYEA, T. E.; ONIFADEB, K .R.; ABUBAKARC, M. S.; TITILOYEC,J.O. Thermochemical characterisation of Parinari polyandra Benth fruit shell. **Valverde Bioresour. Technol.**, v.109, p.163–172, 20012.
- OLIVEIRA, A. C.; VALENTIM, I. B.; SILVA, C. A.; BECHARA, E. J. H.; BARROS, M. P.; MANO, C. M.; GOULART, M. O. F. Total phenolic contentant free radical scavenging activities of methanolic extract powders of tropical fruit residues. **Food Chemistry**, v.115, p.469–475, 2009.
- OLIVEIRA, D. S.; AQUINO, P. P.; RIBEIRO, S. M. R.;PROENÇA R. P. C. Pinheiro-Sant'Ana H. M., Vitamina C, carotenoides, fenólicos totais e atividade antioxidante de goiaba, manga e mamão procedentes da Ceasa do Estado de Minas Gerais. **Periódicos Maringá**, v.33, p.89-98, 2011.
- 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. **Bulletim of the Chemical Society of Japan**, v.38, p.1881-1886, 1965.
- PARDO,P.; DEYDIER,A.; ANXIONNA,Z; MINVIELLE,Z.Z.;ROUGÉ,S.;CABASSUBD,P.; COGNET,P. A review on high temperature thermochemical heat energy storage. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.32, p.591–610, 2014.
- PATWARDHAN, P. R.; SATRIO, J.A.; BROWN,R.B.;SHANKS,B.H. Product distribution from fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.86, p.323-330, 2009.
- PENG, Y.; WU, S. Fast pyrolysis characteristics of sugarcane bagasse hemicelluloses. **Cellulose chemistry and technology**, v.45, p.9-10, 2011.

- PINHEIRO, P. C. C. et al. Fundamentos e Prática da Carbonização da Biomassa. In: 1º CONGRESSO INTERNACIONAL DE USO DA BIOMASSA PLANTADA PARA PRODUÇÃO DE METAIS E GERAÇÃO DE ELETRICIDADE. Belo Horizonte, MG, Brasil, 2001.
- PITAKOWSKI, N.; STEINFELD, A. Solar gasification of carbonaceous waste feedstocks in a packed-bed reactor and dynamic modeling and experimental validation. **AIChE J**, v.57, p.2-33, 2011.
- PITAKOWSKI, N.; STEINFELD, A. Reaction kinetics of the combined pyrolysis and steam-gasification of carbonaceous waste materials. **Fuel**, v.89, p.3-40, 2012.
- PONS, M. N.; VIVIER, H.; BELAROU, K.; BERNARD-MICHEL, B.; CORDIER, F.; OULHANA, D.; DODDS, J.A. Particle morphology: from visualisation to measurement. **Powder Technology**, v.103, p.44 – 57, 2010.
- PRADO, G. O.; AROUCA, A. M. M.; VIEIRA, L. G. M.; DAMASCENO, J. J. R. Utilization of Solar Energy as Heat Source. **Materials Science Forum**, v.727, p.114-118, 2012.
- PROBSTEIN, R. E.; HICKS, R. E. **Synthetic Fuels**, 1ª Edition, New York: McGraw Hill Book Company, 490p, 1982.
- PROTÁSSIO, P. T.; BUFALINO, L.; TONOLI, D. H. D.; COUTO, M. A.; TRUGILHO, F. P.; GUIMARÃES, M. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. pesquisa. **Brazilian Journal of Forestry Research**, v.31, p.113-122, 2011.
- RAAD, T.J.; PINHEIRO, P. C. C.; YOSHIDA, M. I. Equação geral de mecanismos cinéticos da carbonização do eucalyptus spp. **Cerne**, Lavras, v.12, p.93-106, 2003.
- RADLEIN, D. The Past and Future Of Fast Pyrolysis For The Production Of Bio-Oil. SYMPOSIUM ON THERMAL AND CATALYTIC SCIENCES FOR BIOFUELS AND BIOBASED PRODUCTS. USA, September, v.52, p.21-23, 2010.
- RAMOS, A. M.; COUTO, F. A. A.; RESENDE, P. M. **Manga Ubá: boas práticas agrícolas para produção destinada à agroindústria**. Viçosa: Ed. UFV, 64p, 2005.
- RAO, T. R.; SHARMA, A. Pyrolysis rates of biomass materials. **Energy**, v.23, p.973-978, 1993.
- RATKOWSKY, D. A. **Nonlinear regression modeling**, Marcel Dekker, New York 1983.
- RENEWABLE POWER NEWS. DII GmbH, a radical emerge and initiative for Sustainable. **Solar Energy**, 25 de nov. 2009. Disponível em: <http://www.renewablepowernews.com/archives/422> Acessado em: jul. 2014
- RESENDE, A. A. P. **Fertirrigação do eucalipto com efluente tratado de fábrica de celulose kraft branqueada**, Viçosa: UFV. 152p, 2003. Tese Doutorado
- RICHARDSON, J.; BJORHEDEN, R.; HAKKILA, P.; LOWE, A. T.; SMITH, C. T. Bioenergy from sustainable forestry: Guiding principles and practice. **Forestry Sciences**, v.72, 364p, 2007.

- 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, **R. Árvore**, v.32, p.533–543, 2008.
- ROMERO, M.; MARTINEZ, D.; ZARZ E. Terrestrial solar thermal power plants: on the verge of commercialization. In: 4TH INT CONF ON SOL POWER FROM SPACE, 2004
- ROSILLO-CALLE, F.; HEMSTOCK, S.; GROOT, P.; WOODS, J. (ed.). (2007). **The Biomass Assessment Handbook: Bioenergy for a sustainable environment**, London: Earthscan, 2007.
- SALEHI, E.; ABEDI, J.; HARDINGA, T. Bio-oil from Sawdust: Effect of Operating Parameters on the Yield and Quality of Pyrolysis Products. **Energy & Fuels**, v.25, p. 4145–4154, 2011. doi:10.1021/ef200688y
- SANCHEZ-SILVA, L.; LOPEZ-GONZALEZ, D.; VILLASENOS, J.; SANCHEZ, P. Thermochemical characterisation of straws and high yielding perennial grasses. **Ind. Crops Prod.**, v.36, p.449–45, 2012.
- SANDUN, F.; SUSHIL, A.; CHAUDA, C.; NAVEEN . Biorefineries: Current Status, Challenges, and Future Direction Mural. **Energy & Fuels**, v.20, p.1727-1737, 2011.
- SANTOS, K. G. **Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo**, Uberlândia:UFU, 193 p., 2011. Tese de doutorado
- 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, 2012.
- SCHOLZE, B. **Long-term stability, catalytic upgrading, and application of pyrolysis oils improving the properties of a potential substitute for fossil fuels**. Dissertation, Department of Physical Chemistry, University of Hamburg, Hamburg, Germany, 2002.
- SERWAY, R. A.; JEWETT Jr., J. W. **Princípios de Física**, 1ª ed., Pioneira Thomson Learning: São Paulo, v1, 2004.
- SHAFIZADEH, F. Introduction to pyrolysis of biomass. **J. Anal. Appl. Pyrol.**, v.3, p. 283–305, 1993.
- SHAMEEM, U.; NESRIN, O. Numerical and Optical Analysis of Solar Power Level Adaptable Solar Reactor . **Heat transfer engineering**, v.35, p.1405-1417, 2013 DOI: 10.1080/01457632.2014.888932.
- SHARP, H. J. Reaction kinetics, in: R.C. MacKenzie (Ed.), Differential Thermal Analysis,: Applications. **Academic Press**, New York, NY, v.2, p.47–77, 1972.
- SHEN, D. K.; GU, S.; JIN, B.; FANG, M. X. Thermal degradation mechanisms of wood under inert and oxidative environments using DAEM methods. **Bioresour. Technol.**, v.102, p. 2047–2052, 2007.

- SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A.F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, São Paulo, v.32, p.661–671, 2009.
- SLOPIECKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Applied Energy**, 2012. Tecnologia da gaseificação. Disponível em: <ftp://ftp.fem.unicamp.br/pub/IM338/tecGascap5.pdf> Acesso em julho de 2014
- SOLTES, E. J.; WILEY, A. T.; LIN, S. C. K. Biomass pyrolysis towards an understanding of its versatility and potentials, *Biotechnol. Bioeng. Symp.* v.11, p.125–136, 1981.
- SONOBE, T.; WORASUWANNARAK, N. Kinetic analyses of biomass pyrolysis using the distributed activation energy model. **Fuel**, v.87, p.414–421, 2008.
- STAMLER, J.; WENTWORTH, D.; NEATON, J. D. Is relationship between serum cholesterol and risk of premature death from coronary heart disease continuous and graded Findings in 356 222 primary screeners of the Multiple Risk Factor Intervention Trial (MRFIT). **JAMA**, v.7, p.256– 2823, 1986.
- STENSENG, M.; A. JESEN, A.; DAM-JOHANSEN. Investigation of biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.58, p.765–780, 2001.
- STORN, R., PRICE, K. Differential Evolution: a simple and efficient adaptive scheme for global optimization over continuous spaces. **International Computer Science Institute**, v.12, p.1–16, 1985.
- STORN, R., PRICE, K., LAMPINEN, J. A., Differential Evolution - a practical approach to global optimization. Springer - **Natural Computing Series**, 2005.
- STORN, R., Differential Evolution design of an IIR-filter with requirements for magnitude and group delay. **International Computer Science Institute**, TR, p.95-096, 1995.
- TABARÉS, J. L. M.; ORTIZ, L.; GRANADA, E.; VIAR, F. P. "Feasibility study of energy use for densified lignocellulosic material (briquettes)". **Fuel**, v.79, p.1229-1237, 2010.
- TAMAURA, Y. Solar hybrid methanol production from coal and natural gas by solar thermochemical process: CO₂ reduction and cost evaluation. In: Kreetz H, Lovegrove K, Meike W, editors. Solar thermal. Proceedings of the 10th Solar. PACES INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SOLAR THERMAL CONCENTRATING TECHNOLOGIES, Sydney, Australia; p.189–92, 2010.
- TAYLOR, R.; BERJOAN, R. Coutures J. Solar gasification of carbonaceous materials. **Solar Energy**, v.30, p.513–25, 1993.
- TUMULURU, S. J.; SOKHANSAN, S.; WRIGHT, T. C.; BORDMAN, D.R.; YANCEY, A.N. Classification and Composition, Co-Firing Issues and Pretreatment Methods as a part of the ANNUAL INTERNATIONAL MEETING, 2011.

- TURCHIULI, C.; ELOUALIA, Z.; EL MANSOURI, N.; DUMOLIN, E. Fluidised bed agglomeration: Agglomerates shape and end-use properties. **Powder Technology**, v.157,p.168 – 175, 2005.
- 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.
- VELDEN, M. V.; BAEYENS, J.; BREMS, A.; JANSSENS, B.; DEWIL, R. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renew. Energ.**, v.35,232-242, 2010.
- VIEIRA, P.A.F.; QUEIROZ, J.H.; VIEIRA B.C.; MENDES F.Q.; BARBOSA A.A.; MULLER, E.S.; SANT'ANA, R.C.O.; MORAES, G.H.K. Caracterização química do resíduo do processamento agroindustrial da manga (*Mangifera indica* L.) var. Ubá. **Alimentos e Nutrição**, v.20, p.617-623, 2009.
- VIEIRA, C. S. **Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar e do bio-óleo produzido através do processo de pirólise rápida**. Uberlândia:UFU , 87 p., 2013.Dissertação de Mestrado.
- VYAZOVKIN S. V.; LESNIKOVICH A. I. Error in determining activation energy caused by the wrong choice of process model. **Thermochimica Acta**, v.165,p.11-15, 1990.
- WATERS, P. L. Fractional thermogravimetric analysis. **Analytical Chemistry**, v.32, p.852–858, 1960.
- WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis**, 3.ed,New York:Wiley,1986.
- WERNER, K.; POMMER L.; M. BROSTRÖM. Thermal decomposition of hemicelluloses **.Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.xxx ,p. xxx–xxx, 2014.
- 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, 2010. doi:10.1016/j.jaap.2011.01.004.
- WHITE, J.E.; CATALLO, W.J., LEGENDRE, B.L. Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v.91, p.1–33, 2011.
- WILLNER, T.;BRUNNER, G. Pyrolysis kinetics of wood and wood components. **Chemical Engineering & Technology**, v.28, p.1212–1225, 2005.
- WONDU BUSINESS and TECHNOLOGY Services; Furfural Chemicals and Biofuels from Agriculture,Rural Industries. **Research and Development Corporation**, 06/127, Sydney, v.39, 2006.
- XU, Y.; HU, X.; LI, W.; SHI, Y. Preparation and Characterization of Bio-Oil from Biomass. **Progress in Biomass and Bioenergy Production**, v.45, p.197-222, 2010.
- XUEYONG, R.; WENLIANG W.; JINSHENG, G.; PENG, W.; JIANMIN, C. Design and Application of a Novel Fluidized Bed Biomass Pyrolysis Liquefaction Equipment. **2ND**

- INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING IPCBEE, v.14, p.198-200, 2011.
- YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicelluloses, cellulose and lignin pyrolysis. **Energy Fuel**, v.86, p.1781-1788, 2007.
- YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of Hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v.86, p.1781-1788, 2008.
- YANG, X. W.; MA, F. Y.; YU, H. B.; ZHANG, X. Y.; CHEN, S. L. Effects of biopretreatment of corn stover with white-rot fungus on low-temperature pyrolysis products. **Bioresour. Technol**, v.102, p.3498–3503, 2011.
- YAO, F.; WU, Q.; LEI, Y.; GUO, W.; XU, Y. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v.93, p.90-98, 2008.
- YU, D.; DAHEGREN, R. A. Evaluation of methods for measuring polyphenol in conifer foliage. **J. Chem. Ecology**, v.26, p.2119-2140, 2009.
- YU, Y. H.; KIM, S. D.; LEE, J. M.; LEE, K. H. Kinetic studies of dehydration, pyrolysis and combustion of paper sludge. **Energy**, v.27, p.457-469, 2011.
- ZABANIOTOU, A.; LOANNIDOU, O.; ANTONAKOU, E.; LAPPAS, A. Experimental study of pyrolysis for potential energy, hydrogen and carbon material production from lignocellulosic biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.2, p.70-80, 2008.
- ZENG, J.; SINGH, D.; CHEN, S. Thermal decomposition kinetics of wheat straw treated by *Phanerochaete chrysosporium*. **Int. Biodeterior. Biodegrad.** v.65, p.410–414, 2011.
- ZHANG, Q.; CHANG, J.; WANG, T.; XIA, J. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion and Management**, v.48, p.87-92, 2007.
- ZHISHEN, J.; MENGCHENG, T.; JIANMING, W. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. **Food Chem**, v.64, p.555-559, 1999.

APÊNDICE A

Cinética de secagem

Tabela 1A – Parâmetros de Secagem estimados para o conjunto de partícula T1

Taxa 5°C/min				
Parâmetros/Modelos	Page	Newton	Henderson	Overhults
K	0,462	227,65	117,23	-
E (kJ/mol)	9,00	23,26	21,23	0,239
N	1,59	-	-	1,97
B	-	-	1,02	-
A	-	-	-	-2,46
R2	0,9997	0,9986	0,9990	0,9997
χ^2	0,000031	0,0001868	0,0001300	0,0000310
Taxa 10°C/min				
Parâmetros/Modelos	Page	Newton	Henderson	Overhults
K	946,03	7191,57	5715	-
E (kJ/mol)	31,82	31,94	31,23	-22,29
N	1,21	-	-	1,2
B	-	-	1,00	-
A	-	-	-	5,7
R2	0,9996	0,9995	0,9995	0,9995
χ^2	0,0000063	0,000068	0,000063	0,000063
Taxa 20°C/min				
Parâmetros/Modelos	Page	Newton	Henderson	Overhults
K	6161,36	25897,13	22316,82	-
E (kJ/mol)	30,34	34,05	33,55	-25,90
N	1,19	-	-	1,2
B	-	-	1,00	-
A	-	-	-	7,4
R2	0,9998	0,9998	0,9998	0,9998
χ^2	0,00000027	0,0000220	0,000020	0,000022
Taxa 30°C/min				
Parâmetros/Modelos	Page	Newton	Henderson	Overhults
K	1106643	22911,05	5981,23	-
E (kJ/mol)	44,09	33,36	34,74	-82,32
N	0,88	-	-	0,5
B	-	-	0,99	-
A	-	-	-	24,2
R2	0,9996	0,9994	0,9996	0,9996
χ^2	0,000000910	0,00004313	0,0000349591	0,00002574

Cinética de secagem

Tabela 2A – Parâmetros de Secagem estimados para o conjunto de partícula S2

Taxa 5°C/min				
Parâmetros/Modelos	Page	Newton	Henderson	Overhults
K	0,052	223,33	82,03	-
E (kJ/mol)	3,81	23,129	20,06	4,88
N	1,881	-	-	2,42
B	-	-	1,03	-
A	-	-	-	-4,02
R2	0,9995	0,9995	0,9984	0,9997
χ^2	0,0000663	0,0000624	0,0002086	0,0000298
Taxa 10°C/min				
Parâmetros/Modelos	Page	Newton	Henderson	Overhults
K	3,26	2044,45	1195,89	-
E (kJ/mol)	12,47	28,29	26,65	-7,36
N	1,67	-	-	1,67
B	-	-	1,01	-
A	-	-	-	0,67
R2	0,9998	0,9995	0,9992	0,9998
χ^2	0,0000147	0,0000624	0,000142	0,0000147
Taxa 20°C/min				
Parâmetros/Modelos	Page	Newton	Henderson	Overhults
K	854418,3	35969,24	48747,99	-
E (kJ/mol)	31,015	33,64	34,56	-63,92
N	0,7	-	0,99	0,7
B	-	-	-	-
A	-	-	-	20,8
R2	0,9998	0,9995	0,9992	0,9993
χ^2	0,0000147	0,0000624	0,000142	0,000124
Taxa 30°C/min				
Parâmetros/Modelos	Page	Newton	Henderson	Overhults
K	14097,32	11000,18	10662,34	-
E (kJ/mol)	31,01	30,32	30,23	-31,93
N	0,97	-	1,00	1,0
B	-	-	-	-
A	-	-	-	9,8
R2	0,9993	0,9992	0,9992	0,9998
χ^2	0,000124	0,000150	0,000142	0,000018

Cinética de secagem

Tabela 3A – Parâmetros de Secagem estimados para o conjunto de partícula S1

Taxa 5°C/min				
Parâmetros/Modelos	Page	Newton	Henderson	Overhults
K	0,063	34,74	13,05	-
E(kJ/mol)	2,210	17,18	14,22	4,45
N	1,540	-	-	1,922
B	-	-	1,03	-
A	-	-	-	-3,809
R2	0,9993	0,9975	0,9985	0,9996
χ^2	0,000069	0,000268	0,000164	0,000033
Taxa 10°C/min				
Parâmetros/Modelos	Page	Newton	Henderson	Overhults
K	0,705	465,74	257,35	-
E(kJ/mol)	6,83	22,90	21,093	4,15
N	1,646	-	-	1,65
B	-	-	1,02	-
A	-	-	-	-0,91
R2	0,9998	0,9992	0,9995	0,9998
χ^2	0,000023	0,0001220	0,000073559	0,000023510
Taxa 20°C/min				
Parâmetros/Modelos	Page	Newton	Henderson	Overhults
K	22364,71	6598,13	24232,37	-
E(kJ/mol)	35,60	34,54	34,27	-37,31
N	0,95	-	-	1,00
B	-	-	1,00	-
A	-	-	-	11,1
R2	0,9997	0,9997	0,9998	0,9998
χ^2	0,000021533	0,00002169	0,000021295	0,00002153
Taxa 30°C/min				
Parâmetros/Modelos	Page	Newton	Henderson	Overhults
K	41122,69	14408,62	15491,6	-
E(kJ/mol)	33,90	30,90	31,21	-38,62
N	0,88	-	-	0,9
B	-	-	1,00	-
A	-	-	-	12,1
R2	0,9998	0,9997	0,9997	0,9998
χ^2	0,00002334	0,000025228	0,00002485	0,00002153

APÊNDICE B

Ajuste das curvas de TG e DTG através do modelo RPI

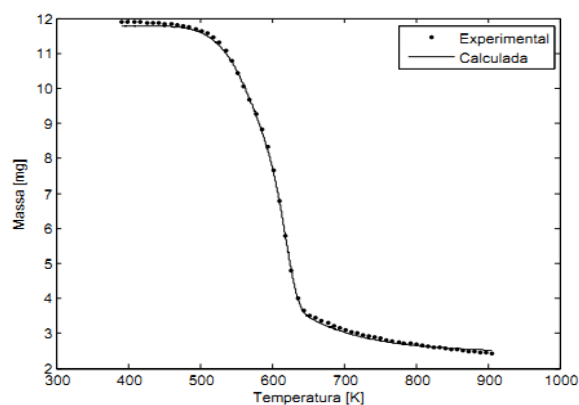


Figura 1.1B-Ajuste TG para taxa 5°C/min, faixa S3.

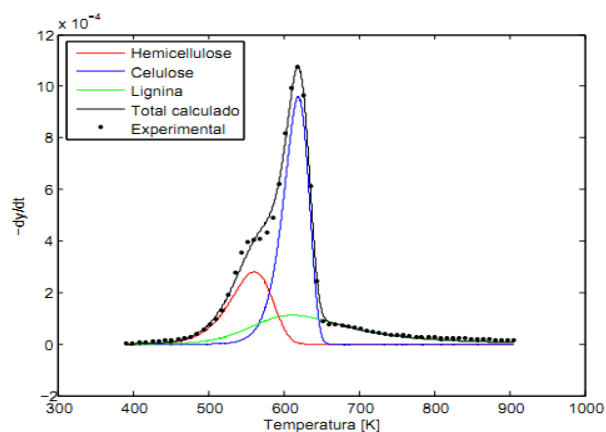


Figura 1.2B-Ajuste DTG para taxa 5°C/min, faixa S3.

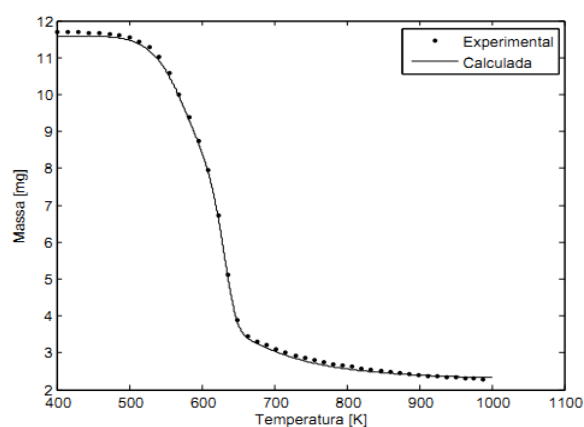


Figura 2.1B-Ajuste TG para taxa 10°C/min, faixa S3.

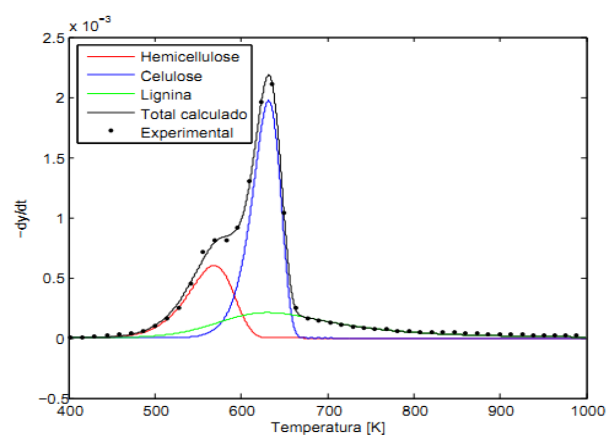


Figura 2.2B-Ajuste DTG para taxa 10°C/min, faixa S3.

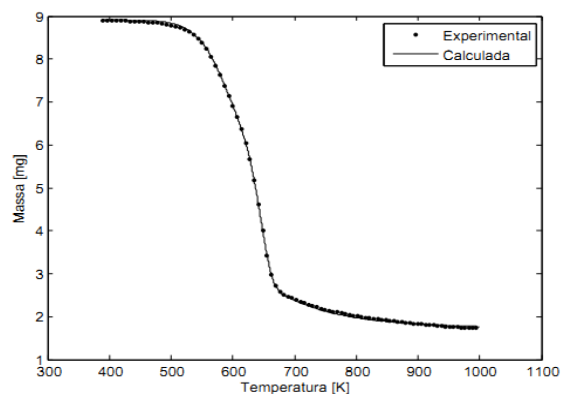


Figura 3.1B-Ajuste TG para taxa 20°C/min, faixa S3.

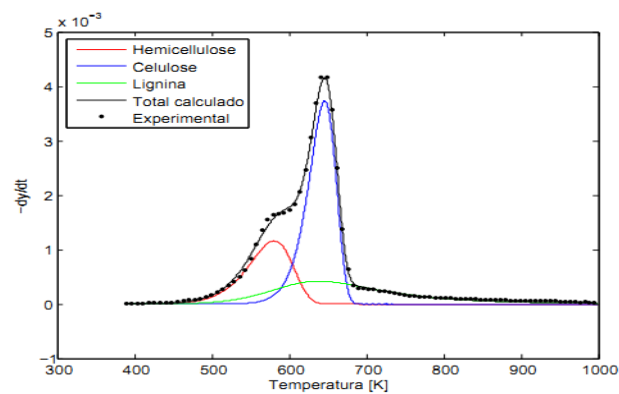


Figura 3.2B-Ajuste DTG para taxa 20°C/min, faixa S3.

Ajuste das curvas de TG e DTG através do modelo RPI

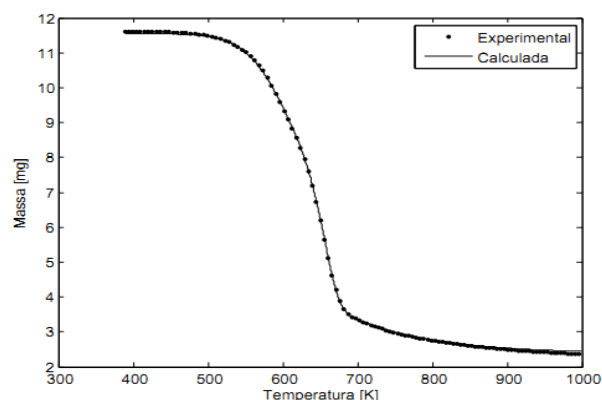


Figura 4.1B-Ajuste TG para taxa 30°C/min, faixa S3.

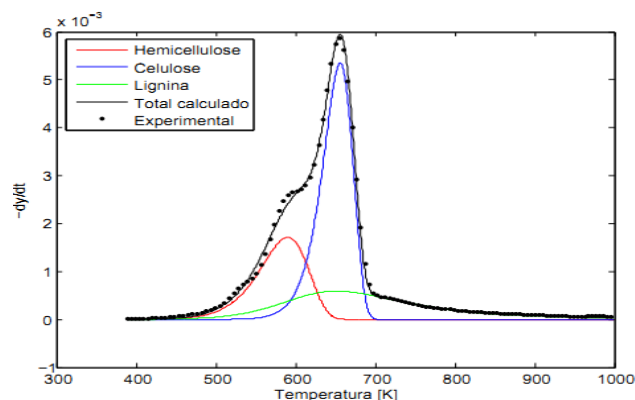


Figura 4.2B-Ajuste DTG para taxa 30°C/min, faixa S3.

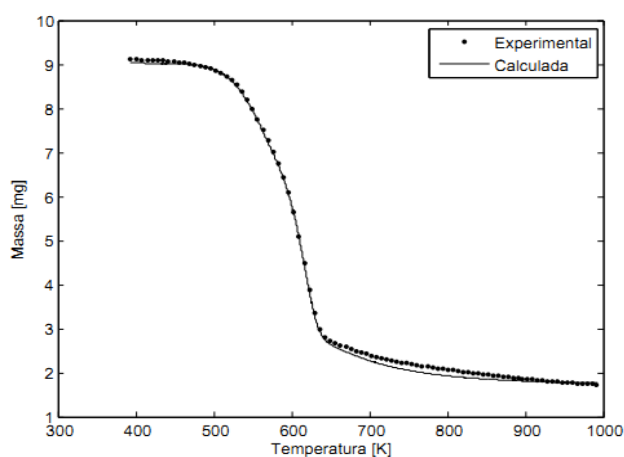


Figura 5.1B-Ajuste TG para taxa 5°C/min, faixa S2.

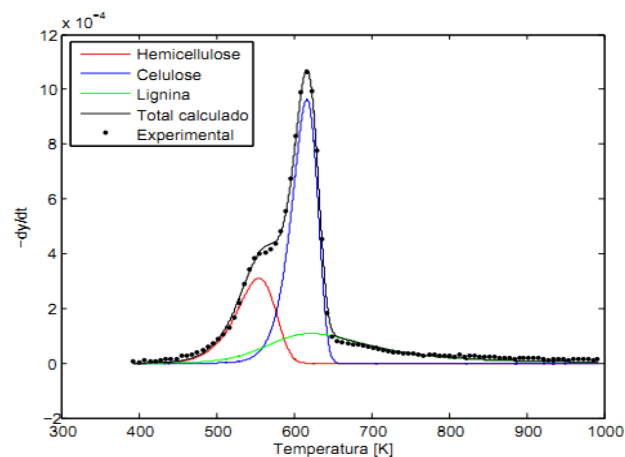


Figura 5.2B-Ajuste DTG para taxa 5°C/min, faixa S2

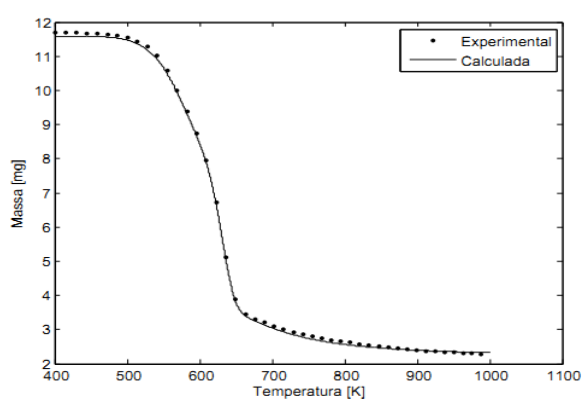


Figura 6.1B-Ajuste TG para taxa 10°C/min, faixa S2

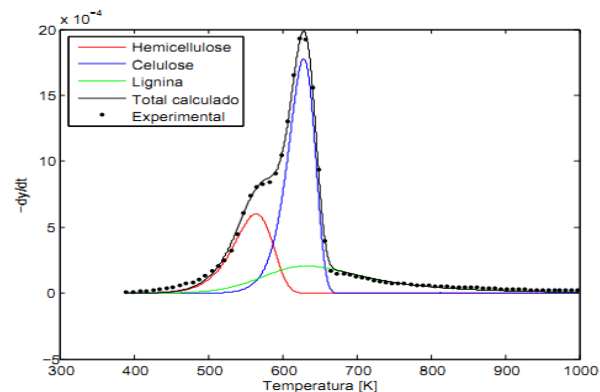


Figura 6.2B-Ajuste TG para taxa 5°C/min, faixa S2

Ajuste das curvas de TG e DTG através do modelo RPI

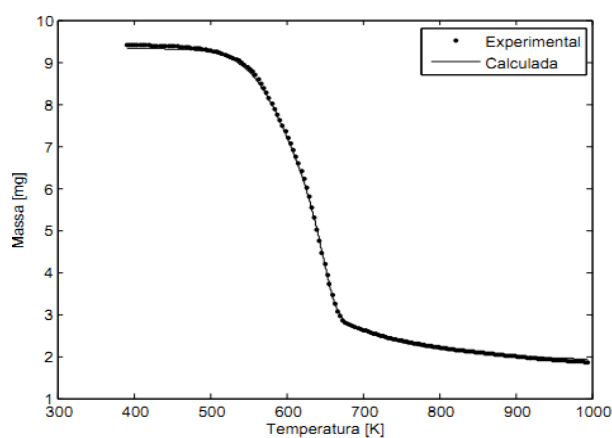


Figura 7.1B - Ajuste TG para taxa 20°C/min, faixa S2

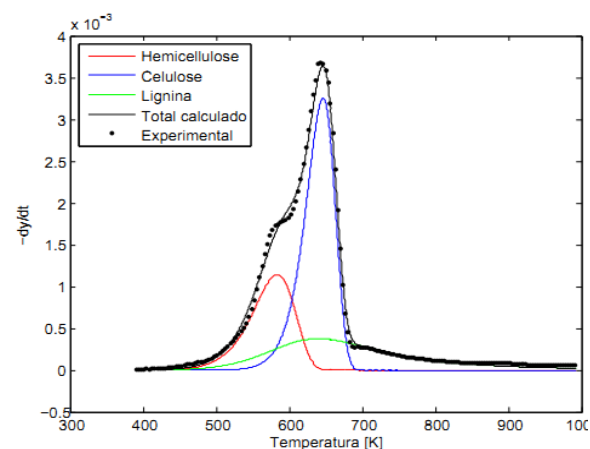


Figura 7.2B-Ajuste DTG para taxa 20°C/min, faixa S2

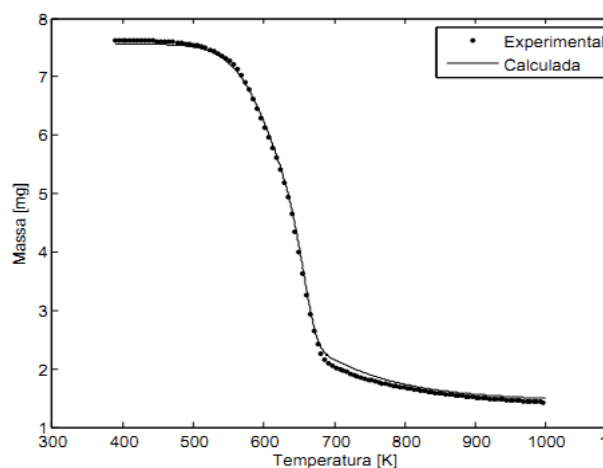


Figura 8.1B-Ajuste TG para taxa 30°C/min, faixa S2

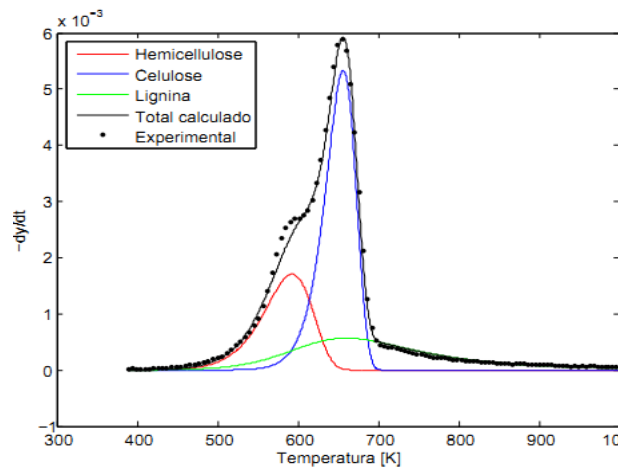


Figura 8.2B-Ajuste DTG para taxa 30°C/min, faixa S2

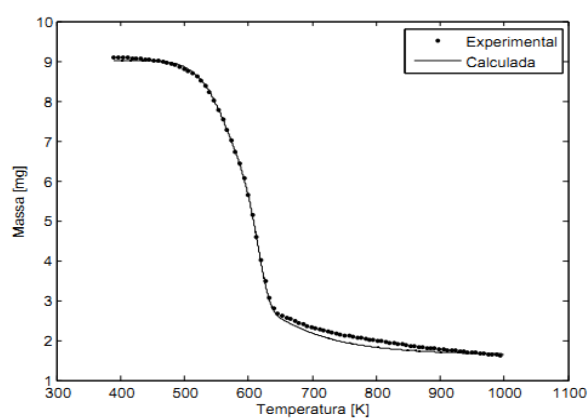


Figura 9.1B-Ajuste TG para taxa 5°C/min, faixa S1.

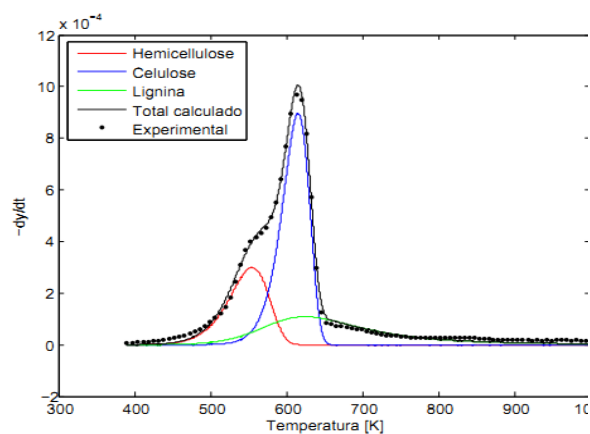


Figura 9.2B-Ajuste DTG para taxa 5°C/min, faixa S1.

Ajuste das curvas de TG e DTG através do modelo RPI

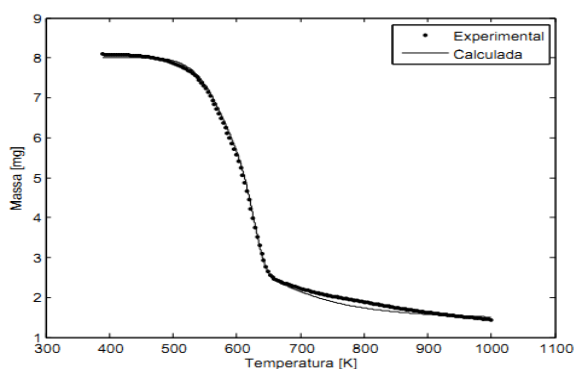


Figura 10.1B-Ajuste TG para taxa 10°C/min, faixa S1.

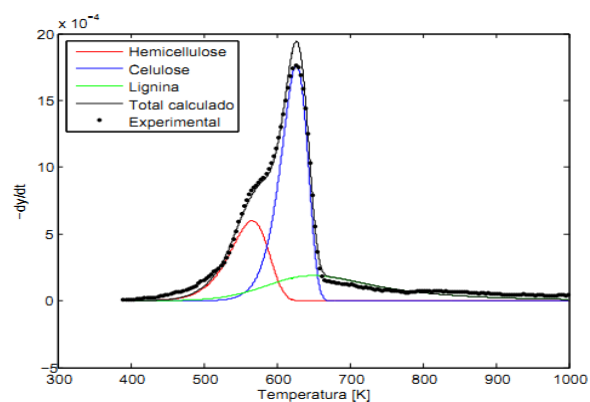


Figura 10.2B-Ajuste DTG para taxa 10°C/min, faixa S1.

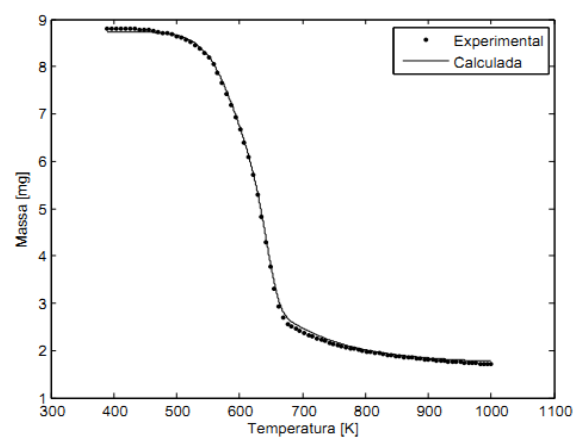


Figura 11.1B-Ajuste TG para taxa 20°C/min, faixa S1.

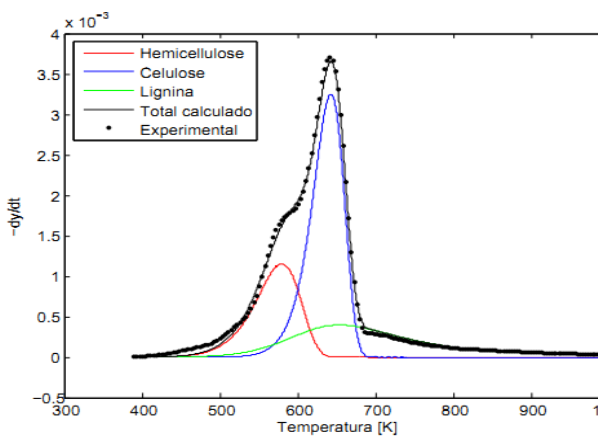


Figura 11.2B-Ajuste DTG para taxa 20°C/min, faixa S1.

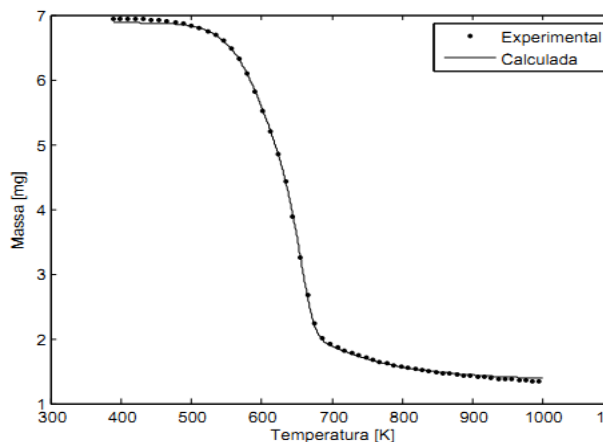


Figura 12.1B-Ajuste TG para taxa 30°C/min, faixa S1.

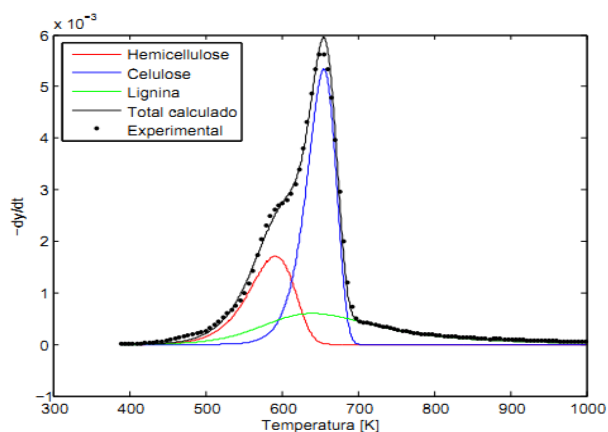
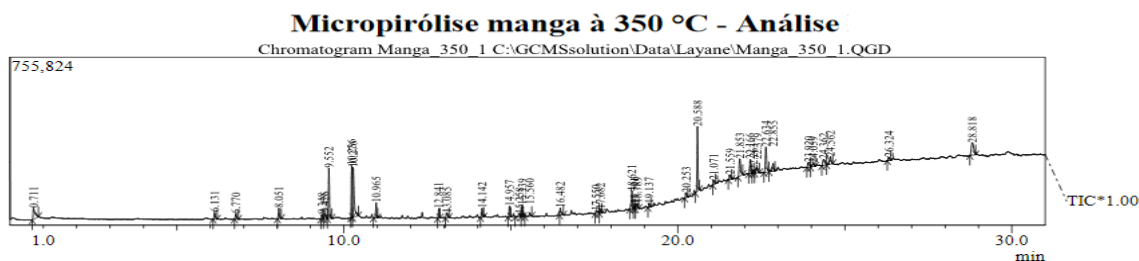


Figura 12.2B-Ajuste DTG para taxa 30°C/min, faixa S1.

APÊNDICE C

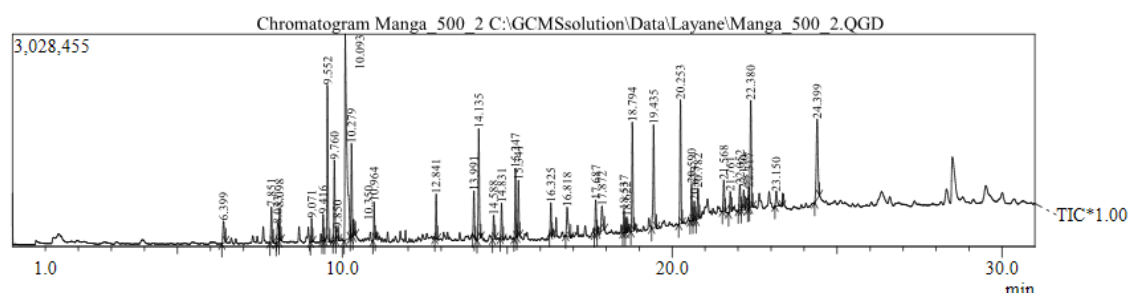
Cromatogramas da pirólise do caroço de manga



Peak Report TIC

Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	0.711	210944	3.50	Methanethiol
2	6.131	85698	1.42	Cyclopentasiloxane, decamethyl-
3	6.770	68402	1.13	Propanol, methoxy-, acetate
4	8.051	107173	1.78	Hexadecane
5	9.348	47911	0.79	Nonanal
6	9.426	93086	1.54	2,2'-Bioxirane, (R*,R*)-(./-.)-
7	9.552	469376	7.78	Hexadecane
8	10.236	542444	8.99	Ammonium acetate
9	10.276	662550	10.99	Furfural
10	10.965	129060	2.14	Pentadecane
11	12.841	80277	1.33	2-Furanmethanol
12	13.085	69042	1.14	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-
13	14.142	102852	1.71	Cyclopentanone, 2-methyl-
14	14.957	80087	1.33	Heptasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13
15	15.258	61191	1.01	5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (Z)-
16	15.339	122571	2.03	1,4-Butanediamine, 2,3-dimethoxy-N,N,N',N'
17	15.560	52833	0.88	Propanoic acid, 2-methyl-, 1-(1,1-dimethylethyl)
18	16.482	83054	1.38	1-Dodecanol
19	17.550	55093	0.91	1,2,3-Propanetriol, diacetate
20	17.682	44525	0.74	6-(1,1-Dimethylethyl)-dihydropyran-2,4-dione
21	18.621	199532	3.31	Myristic acid isobutyl ester
22	18.701	44697	0.74	Benzoic acid, 2-ethylhexyl ester
23	18.789	81407	1.35	2-Methoxy-4-vinylphenol
24	19.137	44127	0.73	Octadecanoic acid, 17-methyl-, methyl ester
25	20.253	60374	1.00	Phenol, 2-methoxy-5-(1-propenyl)-, (E)-
26	20.588	580164	9.62	Hexadecanoic acid, 2-methylpropyl ester
27	21.071	52963	0.88	
28	21.559	61831	1.03	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
29	21.853	244819	4.06	Dodecanoic acid
30	22.166	145214	2.41	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpro
31	22.263	43504	0.72	1,3-Propanediol, 2-(hydroxymethyl)-2-nitro-
32	22.379	101181	1.68	Phenol, 4-(3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxy-
33	22.634	323194	5.36	Octadecanoic acid, 2-methylpropyl ester
34	22.855	122435	2.03	[1,1'-Biphenyl]-2-amine
35	23.920	95700	1.59	Benzene, (1-ethoxyethyl)-
36	24.059	63442	1.05	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl octyl este
37	24.362	121698	2.02	Tridecanol, 2-ethyl-2-methyl-
38	24.562	128544	2.13	Tetradecanoic acid
39	26.324	55334	0.92	Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester
40	28.818	292583	4.85	n-Hexadecanoic acid
		6030912	100.00	

Micropirólise caroço de manga - 500°C - análise

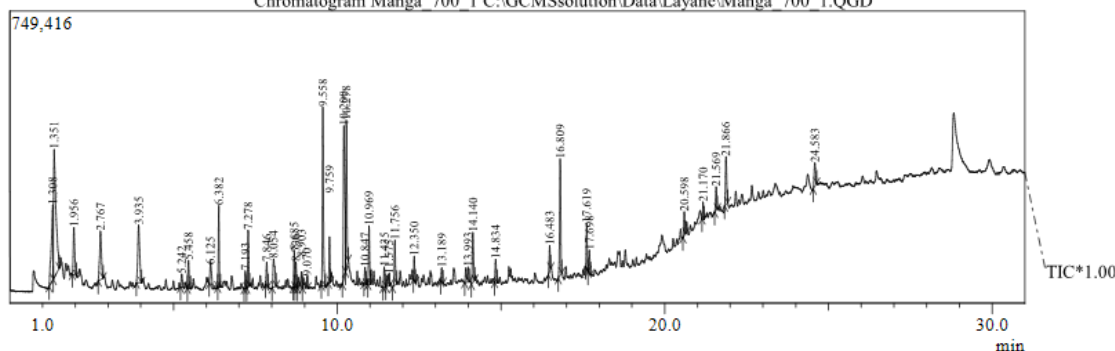


Peak Report TIC

Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	6.399	922843	1.28	Limonene
2	7.851	1108906	1.54	Allyl mercaptan
3	8.033	887437	1.23	Hexadecane
4	8.098	984507	1.37	2-Amino-1,3-propanediol
5	9.071	646855	0.90	N,N'-Methylenebis(formamide)
6	9.416	675792	0.94	2,2'-Bioxirane, (R*,R*)-(./-./-)
7	9.552	4801391	6.66	Tetradecane
8	9.760	2434103	3.38	Butanedial
9	9.850	496039	0.69	2(3H)-Furanone, 5-methyl-
10	10.093	11713607	16.25	Acetic acid
11	10.279	2839439	3.94	Furfural
12	10.350	635095	0.88	Butanal
13	10.964	1040103	1.44	Pentadecane
14	12.841	1176187	1.63	2-Furanmethanol
15	13.991	1315671	1.82	2(5H)-Furanone
16	14.135	3376687	4.68	1,2-Cyclopentanedione
17	14.588	695926	0.97	2-Cyclohexen-1-ol
18	14.831	1056826	1.47	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
19	15.247	2091683	2.90	Phenol, 2-methoxy-
20	15.341	1581413	2.19	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
21	16.325	828836	1.15	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-
22	16.818	1366566	1.90	cis-1,2-Dihydrocatechol
23	17.687	1044085	1.45	3-Butene-1,2-diol
24	17.872	1184819	1.64	2-Methylbutanoic anhydride
25	18.537	671017	0.93	Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)-, acetate
26	18.622	480796	0.67	Myristic acid isobutyl ester
27	18.794	3215455	4.46	2-Methoxy-4-vinylphenol
28	19.435	3602106	5.00	Phenol, 2,6-dimethoxy-
29	20.253	3934104	5.46	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-
30	20.590	1016935	1.41	Hexadecanoic acid, 2-methylpropyl ester
31	20.673	609243	0.84	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose
32	20.782	1004098	1.39	Methyl santoninate
33	21.568	1040506	1.44	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
34	21.761	671577	0.93	Dodecanoic acid
35	22.052	871120	1.21	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-
36	22.170	706650	0.98	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpro
37	22.317	774798	1.07	Vanillin
38	22.380	4044198	5.61	3',5'-Dimethoxyacetophenone
39	23.150	752283	1.04	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
40	24.399	3804742	5.28	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-
		72104444	100.00	

Micropirólise Manga à 700 °C - Análise

Chromatogram Manga 700 1 C:\GCMSSolution\Data\Layane\Manga 700 1.QGD



Peak Report TIC

Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	1.308	799779	6.24	2-Butene, (E)-
2	1.351	1619292	12.64	1,3-Pentadiene
3	1.956	357217	2.79	2-Propenal
4	2.767	463456	3.62	Cyclopropane, 1,1-dimethyl-
5	3.935	591629	4.62	Toluene
6	5.242	124886	0.97	Ethylbenzene
7	5.458	179956	1.40	o-Xylene
8	6.125	105296	0.82	Cyclopentasiloxane, decamethyl-
9	6.382	373641	2.92	Limonene
10	7.193	81705	0.64	1-Dodecene
11	7.278	295850	2.31	Styrene
12	7.846	122565	0.96	Propanoic acid
13	8.054	270530	2.11	Tridecane
14	8.685	182676	1.43	2-Cyclopenten-1-one
15	8.736	141996	1.11	
16	8.903	151415	1.18	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
17	9.070	130069	1.02	1,3-Cyclopentadiene, 5,5-dimethyl-1-(trimethyl-)
18	9.558	954850	7.45	Tetradecane
19	9.759	203682	1.59	Butanedial
20	10.200	1142729	8.92	Acetic acid
21	10.278	798363	6.23	Furfural
22	10.847	78113	0.61	2-Furancarboxylic acid, 2-ethylcyclohexyl est
23	10.969	325308	2.54	Pentadecane
24	11.435	111071	0.87	Propanoic acid
25	11.575	111738	0.87	1-Tridecene
26	11.756	253446	1.98	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
27	12.350	99411	0.78	Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-
28	13.189	71771	0.56	Resorcinol
29	13.993	161755	1.26	2(5H)-Furanone
30	14.140	334557	2.61	2(3H)-Furanone, 5-methyl-
31	14.834	129205	1.01	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
32	16.483	119354	0.93	1-Dodecanol
33	16.809	699829	5.46	Phenol
34	17.619	213672	1.67	Methane, bis(4-methylphenoxy)sulfonyl-
35	17.698	126379	0.99	Phenol, 2-methyl-
36	20.598	141757	1.11	3-Chloropropionic acid, 3-pentadecyl ester
37	21.170	92927	0.73	Benzenepropanoic acid, alpha-(hydroxyimino)
38	21.569	141653	1.11	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
39	21.866	316363	2.47	Dodecanoic acid
40	24.583	190651	1.49	Tetradecanoic acid
		12810542	100.00	