



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



**ESTUDO DE APLICAÇÃO DA PIRÓLISE RÁPIDA EM LEITO DE
JORRO PARA VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**

Lidja Dahiane Menezes Santos Borél

Uberlândia – MG

2018



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



ESTUDO DE APLICAÇÃO DA PIRÓLISE RÁPIDA EM LEITO DE JORRO PARA VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

Lidja Dahiane Menezes Santos Borél

Orientador:

Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo

Coorientador:

Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde

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

Uberlândia – MG

2018

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

B731e Borél, Lidja Dahiane Menezes Santos, 1988
2018 Estudo de aplicação da pirólise rápida em leito de jorro para
valorização de resíduos agroindustriais [recurso eletrônico] / Lidja
Dahiane Menezes Santos Borél. - 2018.

Orientador: Marcos Antonio de Souza Barrozo.

Coorientador: Carlos Henrique Ataíde.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.502>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

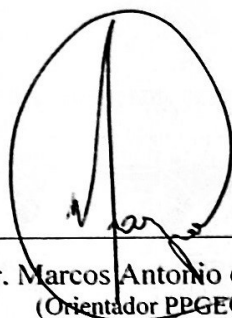
1. Engenharia química. 2. Resíduos industriais. 3. Pirólise. 4. Malte -
Bagaço. I. Barrozo, Marcos Antonio de Souza, (Orient.). II. Ataíde,
Carlos Henrique, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

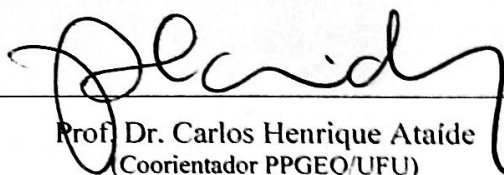
Angela Aparecida Vicentini Tzi Tziboy – CRB-6/947

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 14 DE DEZEMBRO DE 2018

BANCA EXAMINADORA



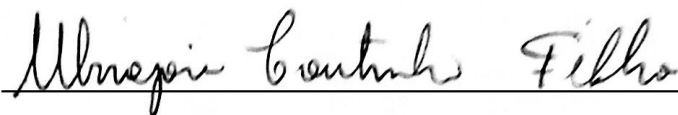
Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo
(Orientador PPGEQ/UFU)



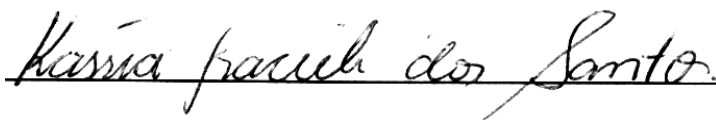
Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde
(Coorientador PPGEQ/UFU)



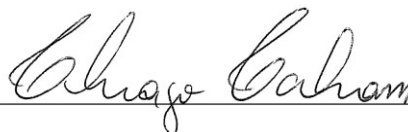
Prof. Dr. Cláudio Roberto Duarte
(PPGEQ/UFU)



Prof. Dr. Ubirajara Coutinho Filho
(PPGEQ/UFU)



Prof.ª. Dr.ª. Kássia Graciele dos Santos
(ICTE/UFTM)



Prof. Dr. Thiago Taham
(IFTM/Campus Uberlândia)

*Ao meu esposo André e aos
meus pais José Ivan e Aglaé. Dedico.*

*"Há um tempo para todo o
propósito e para toda a obra (...)
Assim que tenho visto que não há coisa
melhor do que alegrar-se o homem nas
suas obras, porque essa é a sua porção"
(Eclesiastes 3: 17-22).*

AGRADECIMENTOS

Minha gratidão a Deus vai além do que consigo expressar, porque mesmo em momentos nos quais minha fé vacilou, Ele foi bondoso e me sustentou até chegar aqui. A Ele eu louvo por todas as oportunidades e por todas as pessoas com as quais aprendi.

Aos meus pais, Ivan e Aglaé, pelo amor incondicional e o cuidado sempre.

Ao meu esposo André por tomar para si os meus sonhos e acreditar em mim mais do que eu mesma. Seu apoio foi fundamental em todas as etapas deste trabalho.

Ao meu orientador e grande amigo Prof. Marcos Barrozo, uma grande inspiração profissional e pessoal. Obrigada pela orientação científica e por todas as palavras de motivação em tantos momentos.

Ao meu coorientador Prof. Carlos Ataíde por toda a contribuição para o desenvolvimento deste trabalho.

À Prof^ª Taísa S. Lira pelo auxílio através de análises e por compartilhar seu conhecimento comigo, contribuindo para enriquecer este trabalho. Ao Prof. Cláudio Duarte pelo auxílio na aquisição de dados da unidade experimental. Ao Prof. Ricardo Reis Soares pela disponibilidade de tantos equipamentos para caracterização. Ao Prof. Jânio Ribeiro pelo projeto do alimentador, uma contribuição primordial para a construção da unidade.

Aos professores membros da banca, Ubirajara C. Filho, Kássia G. dos Santos e Thiago Taham, que prontamente aceitaram contribuir para aprimorar o resultado final deste trabalho.

Aos amigos José Alair Santana Júnior e Nathacha K. G. Silva pelo auxílio na execução de análises.

Aos alunos de iniciação científica, Leonardo Braga, Thamires Almeida, Warlen Dias e Laura Milani pela sua inestimável assistência no trabalho experimental envolvido.

Aos amigos do Laboratório de Sistemas Particulados. Começando pela “chefinha”, Gláucia, muito obrigada pela sua constante solicitude. Angélica Reis, muito obrigada por me acolher tão bem. Suellen Mendonça, Geraldo Nogueira, Larissa Demuner, Rodolfo Brandão, Rondinelli Lima, Marcela Caixeta, Neiton Silva, Priscila Bernardes, Raphael Santos e Jeniffer Silveira, muito obrigada pela amizade. Argileu Mendes, obrigada também por continuar este projeto, tenho certeza de que você irá muito além. Deus abençoe todos vocês.

A todos os técnicos e servidores da Faculdade de Engenharia Química e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a elaboração desta tese, de coração, muito obrigada.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| CAPÍTULO I | 1 |
| I. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| CAPÍTULO II..... | 5 |
| II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 5 |
| II.1. Pirólise de biomassa..... | 5 |
| II.1.1. Aspectos tecnológicos e operacionais | 5 |
| II.1.2. Aspectos cinéticos | 11 |
| II.1.3. Considerações fluidodinâmicas acerca da pirólise em leito de jorro | 17 |
| II.1.4. Unidade experimental de pirólise rápida..... | 22 |
| II.1.4.1. Sistema de alimentação de biomassa..... | 26 |
| II.1.4.2. Sistema de separação do carvão | 27 |
| II.1.4.3. Sistema de condensação do bio-óleo | 28 |
| II.2. A matéria-prima | 29 |
| II.2.1. Resíduo de coco | 34 |
| II.2.2. Bagaço de malte | 35 |
| II.3. Produtos da pirólise | 37 |
| CAPÍTULO III | 40 |
| III. CARACTERIZAÇÃO E SELEÇÃO DA BIOMASSA | 40 |
| III.1. Materiais..... | 40 |
| III.2. Metodologia Experimental..... | 42 |
| III.2.1. Caracterização Física da Biomassa..... | 42 |
| III.2.1.1. Tamanho e forma das partículas..... | 42 |
| III.2.1.2. Densidade de empacotamento do leito (ou <i>bulk</i>) | 44 |
| III.2.1.3. Massa específica aparente | 45 |
| III.2.1.4. Massa específica real | 45 |
| III.2.1.5. Ângulo de repouso..... | 45 |
| III.2.2. Caracterização Química da Biomassa | 46 |
| III.2.2.1. Composição Elementar..... | 46 |
| III.2.2.2. Composição Imediata | 46 |
| III.2.2.3. Espectrometria de Fluorescência de Raio X (FRX) | 48 |
| III.2.2.4. Composição da biomassa lignocelulósica | 49 |
| III.2.2.5. Espectrofotometria Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) | 51 |
| III.2.2.6. Poder calorífico..... | 52 |
| III.2.2.7. Análise termogravimétrica | 52 |
| III.2.2.8. Pirólise Analítica acoplada com cromatografia e espectrometria de massas (Pi-GC/MS) | 54 |
| III.3. Resultados e Discussão | 55 |
| III.3.1. Propriedades físicas da biomassa | 55 |
| III.3.2. Propriedades químicas da biomassa | 58 |
| III.3.3. Cinética de Degradação Térmica..... | 69 |
| III.3.4. Produtos obtidos da pirólise analítica..... | 76 |
| CAPÍTULO IV..... | 83 |
| IV. PIRÓLISE DO BAGAÇO DE MALTE EM LEITO FIXO | 83 |
| IV.1. Procedimento experimental..... | 83 |
| IV.1.1. Experimentos de pirólise | 83 |
| IV.1.2. Caracterização dos produtos obtidos | 85 |
| IV.1.2.1. Carvão..... | 85 |

| | |
|---|------------|
| IV.1.2.2. Bio-óleo | 86 |
| IV.2. Resultados e Discussão | 86 |
| CAPÍTULO V | 104 |
| V. ASPECTOS FLUIDODINÂMICOS DA PIRÓLISE EM LEITO DE JORRO | 104 |
| V.1. Calibração | 106 |
| V.2. Estudo do comportamento fluidodinâmico da mistura de biomassa/areia submetida ao regime de jorro | 107 |
| V.2.1. Preparação da mistura biomassa/areia e estudo do empacotamento das partículas..... | 107 |
| V.2.2. Determinação da condição de jorro mínimo | 107 |
| V.2.3. Segregação das partículas..... | 108 |
| V.3. Resultados e Discussão | 109 |
| CAPÍTULO VI..... | 122 |
| VI. PIRÓLISE RÁPIDA DE BAGAÇO DE MALTE EM LEITO DE JORRO . | 122 |
| VI.1. Procedimento experimental..... | 122 |
| VI.2. Caracterização dos produtos obtidos..... | 126 |
| VI.2.1. Bio-óleo | 126 |
| VI.2.2. Carvão..... | 127 |
| VI.3. Resultados e Discussão | 127 |
| CAPÍTULO VII..... | 138 |
| VII. CONCLUSÕES | 138 |
| CAPÍTULO VIII | 140 |
| VIII. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 140 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 141 |
| APÊNDICE A | 163 |
| APÊNDICE B..... | 167 |
| APÊNDICE C | 169 |

RESUMO

O aproveitamento de resíduos agroindustriais como fonte de biomassa para processos de termoconversão é uma estratégia promissora que combina a gestão eficiente destes resíduos e a geração de valor agregado através da densificação energética. Nesse sentido, estudos que correlacionem as condições operacionais da pirólise com a quantidade e qualidade dos produtos obtidos podem contribuir para o aumento da eficiência desse processo. Assim, o objetivo principal deste trabalho foi estudar a produção de bio-óleo a partir de biomassa usando um sistema de pirólise convencional e concebendo uma unidade experimental de pirólise rápida com reator em leito de jorro. A aplicação de pirólise foi avaliada para dois resíduos que são abundantes no Brasil, resíduo de coco e bagaço de malte, com base nas propriedades físico-químicas, no comportamento de degradação térmica e nos produtos gerados. As análises termogravimétricas foram realizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio (50 mL/min) na faixa de temperatura de 30 a 900°C com taxas de aquecimento de 5, 10, 20, 30, 40 e 50°C/min. Os parâmetros cinéticos foram estimados por métodos isoconversionais e pelo modelo de reações paralelas independentes (RPI). A composição dos vapores pirolíticos foi investigada via Pi-GC/MS a 350, 450, 550, 650 e 750°C sob atmosfera inerte de hélio. Ambos os resíduos apresentaram boas propriedades térmicas e forneceram vapores pirolíticos ricos em insumos químicos valiosos sob perspectiva industrial. No entanto, o bagaço de malte apresentou propriedades físicas mais adequadas para processamento da mistura areia/biomassa no leito de jorro, maior teor de voláteis, melhores índices de deposição preditiva, maior reatividade e mais hidrocarbonetos como produtos pirolíticos. A pirólise convencional do bagaço de malte em leito fixo produziu carvão com alto poder calorífico (27,1 a 28,3 kJ/g), baixo teor de cinzas (11,5%) e de enxofre (< 0,6%). Na fração líquida, identificou-se a presença de fenóis e cetonas precursores de diversos compostos na indústria química, além de pirazinas, que são utilizadas na indústria farmacêutica. Desse modo, comprovou-se o potencial promissor de valorização do bagaço de malte através de conversão termoquímica. Na sequência, foi avaliado o comportamento fluidodinâmico da mistura de areia e bagaço de malte no leito de jorro. Os testes foram realizados com misturas com diferentes frações mássicas de biomassa (6% a 80%) e altura de leito estático (6,6 cm a 13,4 cm). Equações empíricas para predição da condição de jorro mínimo e do índice de mistura foram obtidas pela técnica de regressão. O perfil de segregação foi acentuado pelo aumento da massa do leito, mas permaneceu aceitável ($I_M \approx 1$) mesmo para misturas ricas em biomassa. Apesar disso, para potencializar a transferência de calor a partir da areia para a biomassa, as condições operacionais escolhidas para os testes de pirólise sob fluxo de nitrogênio (4 m³/h) a 550°C foram os menores valores das variáveis x_D e H_o . A operação da unidade experimental proporcionou rendimentos de gás (52,3%), bio-óleo (42,4%) e carvão (5,4%) aceitáveis, com tempo de residência (entre 0,7 e 0,8 s) adequado. O bio-óleo produzido foi uma mistura rica em compostos fenólicos; vários compostos nitrogenados, precursores da indústria farmacêutica; e hidrocarbonetos de cadeia longa.

Palavras-chave: bagaço de malte, resíduo agroindustrial, leito de jorro, pirólise rápida, mistura de partículas.

ABSTRACT

The use of agroindustrial waste as a biomass source for thermo-conversion processes is a promising strategy that combines efficient management and added value generation through the energy densification of these materials. In this sense, studies that correlate the operational conditions of the pyrolysis with the quantity and quality of the products obtained can contribute to the process efficiency. Therefore, the main objective of this work was to study the bio-oil production from biomass by fast pyrolysis in a spouted bed reactor. The pyrolysis application was evaluated for two residues that are abundant in Brazil, coconut residue and brewer's spent grain (BSG), based on physicochemical properties, the thermal degradation behavior and the products generated. Thermogravimetric analyses were carried out in an inert nitrogen atmosphere (50 mL/min) in the temperature range of 30 to 900°C at heating rates of 5, 10, 20, 30, 40 and 50°C/min. The kinetic parameters were estimated by isoconversional methods and by independent parallel reactions model (IPR). The composition of the pyrolytic vapors was investigated via Py-GC/MS at 350, 450, 550, 650 and 750°C in an inert helium atmosphere. Both residues had good thermal properties and provided pyrolytic vapors rich in valuable chemicals from an industrial perspective. However, BSG presented more suitable physical properties to handle the sand/biomass mixture in the spout bed, higher volatiles content, better predictive deposition indexes, higher reactivity and more hydrocarbons as pyrolytic products. Conventional pyrolysis of the fixed bed malt produced high HHV (27.1 to 28.3 kJ/g), low ash (11.5%) and sulfur (<0.6%). In the liquid fraction, the presence of phenols and ketones precursors of several compounds in the chemical industry, besides pyrazines, which are used in the pharmaceutical industry. In this way, the valorization potential of BSG by thermochemical conversion was proved. In sequence, the fluid dynamic behavior of mixture of sand and BSG in the spouted bed was evaluated. The tests were performed with mixtures with different mass fraction of BSG (6% to 80%) and static bed height (6.6 cm to 13.4 cm). Empirical equations for predicting the minimum spouting condition and the mixing index were obtained by regression technique. The segregation profile was accentuated by the increase of the bed mass, but it remained acceptable ($I_M \approx 1$) even for rich biomass mixtures. However, in order to optimize heat transfer from the sand to the biomass, the operating conditions chosen for pyrolysis tests under nitrogen flow (4 m³/h) at 550°C were the lowest values of the variables x_D and H_o . The operation of the experimental unit provided acceptable yields of gas (52.3%), bio oil (42.4%) and char (5.4%) with adequate residence time (from 0.7 to 0.8 s) compared to other operating pyrolysis plants reported in the literature. The bio-oil produced was a mixture that was rich in phenolic compounds; various nitrogenated compounds, precursors of the pharmaceutical industry; and long-chain hydrocarbons.

Keywords: brewer's spent grain, agroindustrial residue, spouted bed, fast pyrolysis, particle mixing

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura II.1: Pirólise de uma partícula de biomassa. Adaptado de BASU (2010)..... | 7 |
| Figura II.2: Alteração da composição do bio-óleo produzido ao longo dos estágios pirolíticos. Fonte: Mellin <i>et al.</i> (2015) | 16 |
| Figura II.3: Curva característica da queda de pressão em função da velocidade superficial do gás em regime de jorro e detalhamento do movimento das partículas no leito. Fonte: Adaptado de Bacelos (2006) e Artetxe <i>et al.</i> (2015)..... | 19 |
| Figura II.4: Unidades experimentais de pirólise rápida reportadas na literatura..... | 23 |
| Figura II.5: (a) alimentador tubo inclinado; (b) válvula-L; (c) <i>loop</i> pneumático com tubo inclinado (1) bocal sem restrição; (2) bocal redutor e (3) bocal Venturi. Fonte: Lopes (2011). | 27 |
| Figura II.6: Etapas de degradação da celulose. Adaptado de Basu (2010) | 33 |
| Figura III.1: Análise de caracterização realizadas neste trabalho. | 40 |
| Figura III.2: Detalhes da amostra de coco: (a) <i>in natura</i> , aberto; (b) do endocarpo separado e (c) do endocarpo após a moagem. | 41 |
| Figura III.3: Bagaço de malte de cevada pura antes e após o processo de secagem. | 42 |
| Figura III.4: Amostras secas de (a) bagaço de malte, (b) casca de coco e (c) areia. | 43 |
| Figura III.5: Aparato experimental para determinação dos ângulos de repouso (a) estático e (b) dinâmico..... | 46 |
| Figura III.6: Distribuição granulométrica das amostras de biomassa e areia. | 55 |
| Figura III.7: Composição química elementar das biomassas em estudo comparada a outras biomassas utilizadas em processos de termoconversão. | 59 |
| Figura III.8: Diagrama de Van Krevelen para diferentes fontes de biomassa..... | 60 |
| Figura III.9: Composição química imediata das amostras secas de resíduo de coco e bagaço de malte e outras fontes de biomassa, em base seca. | 62 |
| Figura III.10: Composição química das fibras lignocelulósicas dos resíduos de coco e malte, em base seca. | 66 |
| Figura III.11: Classificação da biomassa em função das razões de seus constituintes lignocelulósicos. Adaptado de Basu (2010). | 67 |
| Figura III.12: Espectro FTIR na região espectral de 4000-400 cm ⁻¹ para as biomassas. 68 | |
| Figura III.13: Perda de massa (TG) e sua derivada (DTG) em função da temperatura na decomposição dos resíduos de coco | 69 |
| Figura III.14: Perda de massa (TG) e sua derivada (DTG) em função da temperatura na decomposição do bagaço de malte. | 69 |
| Figura III.15: Curvas DTG, experimental e simulada pelo modelo RPI, para a decomposição dos resíduos de coco com $\beta = 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 75 |
| Figura III.16: Curvas DTG, experimental e simulada pelo modelo RPI, para a decomposição dos resíduos de malte com $\beta = 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 76 |
| Figura III.17: Cromatograma dos vapores da micropirólise dos resíduos de (a) coco e de (b) malte..... | 77 |
| Figura III.18: Influência da temperatura sobre a composição dos produtos pirolíticos do resíduo de coco. | 81 |
| Figura III.19: Influência da temperatura sobre a composição dos produtos pirolíticos do bagaço de malte. | 81 |
| Figura IV.1: Esquema da unidade de pirólise em leito fixo. | 84 |
| Figura IV.2: Superfície de resposta para (a) o rendimento de bio-óleo e (b) o rendimento de carvão em função das condições de pirólise em leito fixo. | 90 |
| Figura IV.3: Comparação do carvão com a biomassa em gráfico de Van Krevelen..... | 92 |

| | |
|--|-----|
| Figura IV.4: Superfície de resposta para os teores de (a) carbono, (b) hidrogênio, (c) oxigênio, e (d) cinzas e para o (e) PCS e (f) massa específica real do carvão de bagaço de malte produzido pela pirólise em leito fixo em função da temperatura e da taxa de aquecimento..... | 95 |
| Figura IV.5: Espectros FTIR do carvão da pirólise em leito fixo em comparação com a biomassa. | 96 |
| Figura IV.6: Morfologia do carvão produzido em comparação com a biomassa..... | 98 |
| Figura IV.7: Distribuição dos produtos da pirólise do bagaço de malte em leito fixo... | 99 |
| Figura V.1: (a) Esquema da unidade experimental e (b) geometria do leito..... | 105 |
| Figura V.2: Curvas de calibração para as medidas: (a) do medidor de vazão e (b) do desvio padrão normalizado em função do número de amostras..... | 106 |
| Figura V.3: Separação da mistura em subamostras após o teste fluidodinâmico..... | 109 |
| Figura V.4: Porosidade do leito em função da fração mássica de bagaço de malte na mistura. | 110 |
| Figura V.5: Curva característica de uma mistura de areia e bagaço de malte com $x_D=0,43$ e $H_o=10,0$ cm em conjunto com imagens dos pontos correspondentes..... | 111 |
| Figura V.6: Curva da queda de pressão do leito de jorro em função da vazão de gás escoando através de uma mistura bagaço de malte e areia (a) com diferentes composições ($H_o=10$ cm) e (b) com diferentes alturas de leito estático ($x_D=0,43$).... | 112 |
| Figura V.7: Superfície de resposta para (a) vazão e a (b) queda de pressão de jorro mínimo..... | 115 |
| Figura V.8: Superfície de resposta para o índice de mistura (a) na base e no (b) topo do leito. | 119 |
| Figura V.9: Superfície de resposta para o índice de mistura resultante do colapso do jorro a uma vazão 20% superior à vazão de jorro mínimo..... | 120 |
| Figura VI.1: Esquema da unidade experimental | 123 |
| Figura VI.2: Variáveis monitoradas durante a pirólise em leito de jorro: (a) temperatura em diferentes posições e (b) pressão no reator. | 124 |
| Figura VI.3: Produtos obtidos na pirólise rápida do bagaço de malte em leito de jorro. | 126 |
| Figura VI.4: Rendimento dos produtos da pirólise de bagaço de malte em leito de jorro a 550°C em comparação com valores encontrados na literatura. | 128 |
| Figura VI.5: Comparação dos produtos da pirólise rápida em leito de jorro e da micropirólise..... | 131 |
| Figura VI.6: Cromatogramas do bio-óleo do bagaço de malte (fase orgânica leve).... | 133 |
| Figura VI.7: Comparação da estrutura morfológica do carvão e do bagaço de malte seco através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). | 135 |
| Figura VI.8: Espectro FTIR do bagaço de malte seco e do carvão produzido | 136 |
| Figura VI.9: Configuração da unidade experimental após melhorias nos sistemas de alimentação de biomassa e de condensação de bio-óleo. | 137 |
| Figura A.1: – Gráficos de Arrhenius para os métodos de: (a) Friedman, (b) K-A-S, (c) Ozawa, (d) Starink e (e) Kissinger para o resíduo de coco. | 165 |
| Figura A.2: – Gráficos de Arrhenius para os métodos de: (a) Friedman, (b) K-A-S, (c) Ozawa, (d) Starink e (e) Kissinger para o bagaço de malte. | 166 |
| Figura B.1: – Morfologia do carvão produzido sob taxa de aquecimento de 10°C/min. | 167 |
| Figura B.2: – Morfologia do carvão produzido sob taxa de aquecimento de 50°C/min. | 168 |
| Figura C.1: Unidade experimental de pirólise rápida em leito fluidizado. Fonte: Oliveira (2015) | 169 |

| | |
|--|-----|
| Figura C.2: Sistema de alimentação de biomassa (a) desenho esquemático (b) dispositivo construído..... | 169 |
| Figura C.3: Detalhes dos ciclone projetados. | 170 |
| Figura C.4: Detalhes do 1º <i>cold trap</i> | 171 |
| Figura C.5: Detalhes do reator de jorro: (a) sistema de aquecimento e (b) isolamento. | 171 |
| Figura C.6: Unidade experimental de pirólise rápida em leito de jorro. | 172 |
| Figura C.7: Calibração do sistema de alimentação da biomassa. | 173 |
| Figura C.8: Evolução do desempenho da unidade em função dos ajustes realizados.. | 174 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela II.1: Desafios e oportunidades da pesquisa em tecnologias de pirólise..... | 5 |
| Tabela II.2: Tipos de pirólise..... | 8 |
| Tabela II.3: Diferentes tecnologias empregadas para a pirólise de biomassa | 9 |
| Tabela II.4: Condições operacionais utilizadas na análise termogravimétrica dinâmica de diferentes fontes de biomassa. | 12 |
| Tabela II.5: Equação para estimação de parâmetros cinéticos por diferentes métodos integrais. | 15 |
| Tabela II.6: Principais condições em unidades de pirólise rápida em leito de jorro | 18 |
| Tabela II.7: Condições experimentais de cromatografia gasosa/espectrometria de massas utilizadas para análise de bio-óleo..... | 38 |
| Tabela III.1: Parâmetro de tamanho e forma analisados. | 43 |
| Tabela III.2: Índices de deposição preditiva..... | 48 |
| Tabela III.3: Parâmetros ajustados para os modelos de distribuição granulométrica das partículas em estudo. | 56 |
| Tabela III.4: Propriedades físicas das partículas em estudo..... | 56 |
| Tabela III.5: Propriedades físicas das amostras de biomassa..... | 57 |
| Tabela III.6: Resultados e valores da literatura (RAMBO <i>et al.</i> , 2015; DOUMER <i>et al.</i> , 2015) para o poder calorífico superior. | 61 |
| Tabela III.7: Densidade energética das biomassas em estudo e valores da literatura para comparação (HERNÁNDEZ MENA, 2014). | 61 |
| Tabela III.8: Conteúdo inorgânico presente no resíduo de coco (%m/m \pm desvio). | 64 |
| Tabela III.9: Conteúdo inorgânico presente nas amostras de bagaço de malte (% m/m \pm desvio). | 64 |
| Tabela III.10: Índices de deposição-preditiva para as fontes de biomassa em estudo. .. | 65 |
| Tabela III.11: Fração mássica e parâmetros cinéticos do modelo RPI para a pirólise do resíduo de coco. | 73 |
| Tabela III.12: Fração mássica e parâmetros cinéticos do modelo RPI para a pirólise do bagaço de malte. | 74 |
| Tabela III.13: Valores de referência para energia de ativação encontrados na literatura. | 75 |
| Tabela III.14: Principais compostos identificados na pirólise analítica de resíduo de coco em diferentes temperaturas. | 79 |
| Tabela III.15: Principais compostos identificados na pirólise analítica de bagaço de malte em diferentes temperaturas. | 80 |
| Tabela IV.1: Matriz do planejamento fatorial 3^2 para os experimentos de pirólise em leito fixo..... | 85 |
| Tabela IV.2: Rendimentos obtidos através da pirólise do bagaço de malte em leito fixo. | 87 |
| Tabela IV.3: Comparação dos rendimentos obtidos através da pirólise do bagaço de malte em leito fixo com outras biomassas reportadas na literatura. | 87 |
| Tabela IV.4: Efeitos das condições operacionais sobre o rendimento dos produtos..... | 88 |
| Tabela IV.5: Características do carvão produzido pela pirólise do bagaço de malte. | 91 |
| Tabela IV.6: Efeito das variáveis T e β sobre as características do carvão ($p < 0,10$). | 94 |
| Tabela IV.7: Principais componentes presentes no bio-óleo produzido na pirólise em leito fixo do bagaço de malte..... | 101 |
| Tabela V.1: Matriz do planejamento composto central dos experimentos de fluidodinâmica em leito de jorro com mistura de areia e bagaço de malte. | 108 |

| | |
|--|-----|
| Tabela V.2: Resultados obtidos através dos ensaios fluidodinâmicos com misturas de areia e bagaço de malte em leito de jorro. | 113 |
| Tabela V.3: Efeito das variáveis H_o e x_D sobre as condições operacionais de jorro mínimo: vazão de gás ($R^2=0,9545$) e queda de pressão no leito ($R^2=0,9852$). | 113 |
| Tabela V.4: Índice de mistura em diferentes posições axiais do leito de jorro. | 116 |
| Tabela V.5: Efeito das variáveis H_o e x_D sobre o índice de mistura na base do equipamento ($I_{m,base}$) a uma vazão 20% superior à vazão de jorro mínimo ($R^2=0,9088$). | 118 |
| Tabela V.6: Efeito das variáveis H_o e x_D sobre o índice de mistura no topo do equipamento ($I_{m,topo}$) a uma vazão 20% superior à vazão de jorro mínimo ($R^2=0,9371$). | 118 |
| Tabela VI.1: Principais compostos identificados entre produtos de pirólise do bagaço de malte em leito de jorro a 550°C. | 129 |
| Tabela VI.2: Principais componentes do bio-óleo do bagaço de malte (fase orgânica leve). | 134 |
| Tabela A.1: Modelos isoconversionais empregados. | 163 |
| Tabela A.2: Energias de ativação para o resíduo de coco. | 166 |
| Tabela A.3: Energias de ativação para o bagaço de malte. | 166 |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | | |
|---------------|---|--------------------|
| H_c | Altura da seção cônica | [mm] |
| H_o | Altura do leito estático | [cm] |
| H_t | Altura total do equipamento | [mm] |
| A | Área de projeção da partícula | [mm ²] |
| \mathcal{C} | Circularidade | [-] |
| R^2 | Coeficiente de correlação | [-] |
| F | Comprimento de Feret | [mm] |
| R | Constante universal dos gases ideais | [J/mol·K] |
| X | Conversão | [-] |
| D_o | Diâmetro da entrada de gás | [mm] |
| D_c | Diâmetro da seção cilíndrica | [mm] |
| d_a | Diâmetro de área projetada | [mm] |
| $d_{\#}$ | Diametro de peneira | [mm] |
| d_p | Diâmetro de perímetro equivalente | [mm] |
| d_S | Diâmetro de Sauter | [mm] |
| D_i | Diâmetro inferior da seção cônica | [mm] |
| d_{pv} | Diâmetro médio das peneiras virtuais | [mm] |
| E_a | Energia de ativação | [kJ/mol] |
| k_o | Fator pré-exponencial | [s ⁻¹] |
| x_D | Fração mássica de biomassa | [-] |
| c | Fração mássica de cada subcomponente | [-] |
| Y | Fração mássica de partículas com diâmetro menor que d_p | [-] |
| IA | Índice alcalino | [-] |
| R_s | Índice de escorificação | [-] |
| F_u | Índice de incrustação | [-] |
| I_M | Índice de mistura | [-] |
| IF | Índice de temperatura de fusão | [-] |
| m | Massa | [g] |
| m_{biom} | Massa de biomassa efetivamente pirolisada | [g] |
| MM | Massa molar | [g/mol] |

| | | |
|----------------|---|---------------------|
| $m_{bio-óleo}$ | Massa total de bio-óleo produzida | [g] |
| m_{char} | Massa total de carvão produzida | [g] |
| m_p | Massa total de partículas | [g] |
| N | Número de dados experimentais de cada execução | [-] |
| n_c | Número total de componentes | [-] |
| n_i | Ordem aparente de reação do subcomponente | [-] |
| n | Parâmetro adimensional de forma da curva acumulativa de distribuição granulométrica | [-] |
| d^* | Parâmetro do modelo de distribuição granulométrica | [mm] |
| I | Parâmetro I | [-] |
| P | Perímetro do elipsóide da mesma área de projeção da partícula | [mm] |
| PCS | Poder calorífico superior | [MJ/kg] |
| ΔP | Queda de pressão | [Pa] |
| $R_{b/a}$ | Razão ácido/base | [-] |
| H/C | Razão atômica de aromaticidade | [-] |
| O/C | Razão atômica de polaridade | [-] |
| (O+N)/C | Razão atômica indicativa de grupos funcionais polares na superfície do material | [-] |
| RA | Razão de aspecto | [-] |
| V/CF | Razão entre o teor de voláteis e o de carbono fixo | [-] |
| T | Temperatura | K |
| TR | Tempo de retenção | [min] |
| Q | Vazão | [m ³ /h] |
| V_p | Volume de sólido | [m ³] |
| V_b | Volume total ocupado pelo leito | [m ³] |

Símbolos gregos

| | | |
|-----------------|------------------------------|--------|
| α | Ângulo de repouso estático | [°] |
| β | Taxa de aquecimento | °C/min |
| ε_b | Porosidade do leito estático | [-] |
| ϕ | Esfericidade | [-] |
| θ_d | Ângulo de repouso dinâmico | [°] |
| γ | Ângulo da seção cônica | [°] |

| | | |
|----------|--------------------------------------|----------------------|
| ρ_b | Densidade de empacotamento | [kg/m ³] |
| ρ_p | Massa específica aparente | [kg/m ³] |
| ρ_s | Massa específica real das partículas | [kg/m ³] |

Subscritos

| | |
|----------|-------------------------------------|
| j_m | Relativo à condição de jorro mínimo |
| máx | Máxima |
| o | Inicial |
| ∞ | Residual |
| t | Instantânea |
| D | Relativo à biomassa |
| d | Relativo à areia |
| i | Relativo ao subcomponente |

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Desde a década de 80, modos de produção de energia sustentável têm sido fomentados para descentralizar a matriz energética, permitindo atender ao aumento da demanda mundial concomitante com a insuficiência dos recursos não renováveis e suas restrições politico-ambientais (KABIR e HAMEED, 2017).

Neste contexto, a conversão de biomassa em energia, que atualmente representa 10% do total da energia renovável produzida em nível global, tem sido intensamente estudada pela eficácia na redução de emissão de gases do efeito estufa, visto que restitui à atmosfera o CO₂ absorvido pela planta no seu crescimento, não contribuindo efetivamente para aumento das emissões (SALDARRIAGA *et al.*, 2016). São três modos de utilizar a biomassa convertida: como biocombustíveis, e.g etanol e biodiesel; como *biopower*, que é a eletricidade gerada a partir da biomassa; ou como bioprodutos, substituintes de produtos anteriormente feitos com petróleo.

O uso energético da biomassa no Brasil representa uma oportunidade devido ao seu potencial para crescimento. A matriz energética brasileira se destaca no cenário global pela alta participação de fontes renováveis ($\approx 44\%$). Embora a maior parte seja hidroelétrica, o país também é o que mais utiliza energia de biomassa, cerca de 9% da matriz nacional, o que corresponde a 16% do uso mundial no setor.

Apesar do cenário positivo, as principais fontes exploradas são: resíduos de cana-de-açúcar, mais de 80% do total, e licor negro (13%) seguidos por resíduos florestais, biogás e outros. Mediante o desenvolvimento de técnicas e equipamentos para a utilização de outras fontes de biomassa é possível ampliar o quadro atual.

O Brasil é também um dos maiores produtores agrícolas do planeta. Segundo a Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA), em 2017 a participação do agronegócio no Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro foi de 23%. Ademais, este setor responde por 48% das exportações, constituindo assim um fator estratégico para competitividade internacional.

Consequentemente, há elevada geração de resíduos agroindustriais (cascas, sementes, caroços e bagaço). Embora os dados sobre o tipo e volume de resíduos

gerados no agronegócio mundial sejam escassos, estima-se que, em média de 20% a 30% da safra de grãos, frutas e hortaliças colhidas no Brasil sejam desperdiçados no trajeto entre a lavoura e o consumidor (ROSA *et al.*, 2011).

O aproveitamento de resíduos agroindustriais é uma preocupação mundial como parte dos esforços pela sustentabilidade da produção agrícola, que permite adição de valor agregado ao setor agroindustrial além de reduzir o seu impacto ambiental pela gestão eficaz dos resíduos. Portanto o estudo de rotas tecnológicas de valorização dos resíduos da agroindústria contribui para aumento da competitividade do agronegócio.

Neste cenário, o uso destes resíduos como fonte de biomassa para aplicação de técnicas de conversão consiste em uma solução para o passivo ambiental que produz energia limpa, através dos biocombustíveis, *biopower* ou bioprodutos, sem interferir no mercado alimentício (GARCÍA *et al.*, 2013, RAMÍREZ-GÓMEZ *et al.*, 2014).

A conversão da biomassa via combustão direta pode ser uma estratégia ineficiente, com desperdício de energia e de químicos finos que poderiam ser gerados, além dos impactos ambientais negativos. Apesar disso, o processamento térmico possui vantagens em relação à conversão bioquímica como a diversidade dos produtos, o menor tempo de reação, o menor custo dos catalisadores, a capacidade de reciclo e a não exigência de procedimentos de esterilização (BROWN, 2011).

Portanto para aumentar a eficiência energética e reduzir o impacto ambiental, tem-se investido em técnicas de conversão termoquímica como a pirólise, que é a decomposição térmica da biomassa na ausência parcial ou total de oxigênio fornecendo produtos em três estados: líquido, sólido e gasoso, com maior densidade energética (ALVAREZ *et al.*, 2014). A mudança das condições operacionais do reator configura cada tipo de pirólise e, em consequência, são obtidos os produtos com diferentes rendimentos gravimétricos.

A pirólise rápida é caracterizada por elevadas taxas de aquecimento e temperaturas de reação moderadas. O leito de jorro é um equipamento empregado com sucesso em processos com requisitos de transferência de calor e massa semelhantes aos da pirólise rápida, devido ao intenso contato fluido-partícula, além de ser uma alternativa à fluidização de sólidos com tamanho e forma inadequados para uma boa fluidização, como a maioria das biomassas (SANTOS *et al.*, 2013).

A aplicação eficiente do leito de jorro como reator de pirólise para biomassa carece ainda de estudos científicos que viabilizem esta técnica como uma alternativa aos

reatores convencionais. Aspectos relacionados à seleção de biomassas e das condições operacionais para alcançar boa eficiência devem ser investigados.

Conjuntamente tem-se que nos leitos móveis é comum adicionar à biomassa um material inerte, geralmente areia, a fim de conferir estabilidade fluidodinâmica ao leito e promover seu aquecimento. Portanto é relevante também o estudo detalhado da fluidodinâmica da mistura destas partículas no equipamento, pois os reatores devem operar numa condição em que ocorra a mistura homogênea entre inerte e biomassa.

Devem ainda ser contemplados aspectos concernentes à cinética de decomposição, a qual informa sobre a conversão da biomassa e outros parâmetros que afetam o processo.

Em face da variedade e complexidade dos fatores envolvidos, a pirólise analítica tem sido cada vez mais utilizada como parâmetro para comparação com os resultados obtidos na unidade de pirólise em escala de bancada. Esta técnica é amplamente empregada na literatura para avaliar o potencial da pirólise para valorização de uma biomassa específica, por fornecer informações sobre os produtos que podem ser gerados a partir de pequenas quantidades de material e permitir investigar a influência das condições operacionais com menor custo em comparação com a pirólise em sistemas de maior escala.

Ademais, a pequena espessura da amostra e a análise direta dos vapores minimiza substancialmente os mecanismos de reações secundárias na pirólise analítica. Portanto, a comparação dos produtos obtidos em reatores de bancada com os obtidos em condições ideais de pirólise rápida é útil para investigar aspectos de seu desempenho como a ocorrência e extensão de reações secundárias ou polimerização (GAMLIEL *et al.*, 2015; OLIVEIRA *et al.*, 2015; CARVALHO *et al.*, 2017).

O desenvolvimento das tecnologias passa também pela análise da sua viabilidade frente a outras técnicas possíveis, sendo que diferentes técnicas de pirólise fornecem produtos em proporções distintas e com características diferentes. A pirólise rápida ocorre em tempos de reação curtos e é geralmente empregada para maximizar o rendimento líquido, enquanto a pirólise convencional ocorre por um longo período de tempo e é caracterizada pelo maior rendimento sólido. Assim, o estudo de aplicação de cada uma pode contribuir para o progresso técnico dos estudos de conversão de biomassa (PÜTÜN *et al.*, 2007; BEN e RAGAUSKAS, 2013; ARNI, 2018)

Diante do exposto, a fim de contribuir para o uso da pirólise como técnica de aproveitamento de resíduos agroindustriais, o objetivo geral deste trabalho foi estudar a

produção de bio-óleo empregando uma unidade experimental de pirólise rápida com reator em leito de jorro. Para tanto, teve-se como objetivos específicos:

- Selecionar fontes de biomassa para estudo da produção de bio-óleo com base na caracterização física e química de resíduos agroindustriais;
- Estudar a cinética de decomposição da biomassa e descrever matematicamente o processo empregando alguns dos principais modelos cinéticos disponíveis na literatura;
- Avaliar o rendimento e propriedades dos produtos obtidos empregando a pirólise convencional em leito fixo para valorização da biomassa;
- Investigar o processo de pirólise da biomassa em microescala através da pirólise analítica, a fim de avaliar a influência da temperatura sobre a composição do produto;
- Analisar o comportamento fluidodinâmico de misturas de biomassa e inerte (areia) em leito de jorro avaliando a influência da altura de leito estático e da fração mássica de biomassa na mistura sobre a condição de jorro mínimo e a segregação das partículas no leito;
- Conceber uma unidade experimental em escala de bancada para o processo de pirólise rápida da biomassa em leito de jorro;
- Avaliar a performance da unidade experimental construída com base na sua comparação em relação aos resultados da pirólise analítica.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. Pirólise de biomassa

II.1.1. Aspectos tecnológicos e operacionais

Dentre as tecnologias de conversão termoquímica de biomassa, a pirólise consiste na recuperação da energia contida nela pela sua decomposição térmica sob atmosfera parcial ou totalmente inerte em temperaturas moderadas, gerando produtos com maior densidade energética (BASU, 2010).

A produção de combustíveis via pirólise é uma prática antiga que foi suprimida pelo desenvolvimento da indústria petroquímica no início do século XX, mas foi reconsiderada nos anos 70 do século passado, durante a crise do petróleo. Na década de 80, comercializaram-se os reatores para pirólise rápida visando maximização do rendimento líquido. E no fim dos anos 90, foram construídas plantas-piloto na Espanha (Unión Fenosa), Itália (Enel), Reino Unido (Wellman), Canadá (Pyrovac, Dynamotive), Finlândia (Fortum) e Países Baixos (BTG) (GARCIA-NUNEZ *et al.*, 2017).

Apesar dos avanços, a produção de bio-óleo via pirólise de biomassa enfrenta ainda desafios tecnológicos como os apresentados na Tabela II.1.

Tabela II.1: Desafios e oportunidades da pesquisa em tecnologias de pirólise.

| (continua) | | |
|-------------------|--|--|
| | Desafio | Oportunidade |
| Fonte de biomassa | Seleção da biomassa | Melhorar especificações da alimentação e estabelecer relações entre as características da biomassa e dos produtos. |
| | Caracterização da biomassa | |
| Reator e reação | Taxas e área de transferência de calor | Aperfeiçoar o <i>design</i> e modelagem. |
| | Quebra da holocelulose e da lignina | Compreender as reações primárias e secundárias envolvidas na otimização do reator. |
| | Reações secundárias | |

(continuando)

| | | |
|-----------------------------|---------------------|--|
| Qualidade do produto | Estabilidade | Compreender a relação entre parâmetros do processo, tecnologia empregada, alimentação e a estabilidade do produto. |
| | Rendimento | Otimizar a produção de produtos específicos de interesse. |
| Scale up | Design e otimização | Aplicar resultados obtidos em escala de bancada com sucesso a partir do uso da modelagem. |

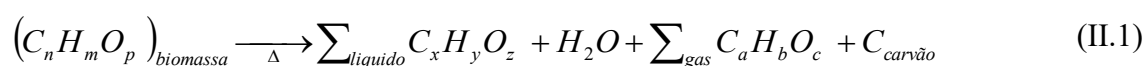
Fonte: Díaz (2007)

A formulação de estratégias para superar estes desafios passa pela boa compreensão do processo em sua natureza multiescalar e multifásica.

Sob perspectiva macroscópica, a decomposição térmica da biomassa ocorre em três etapas, como esquematizado na Figura II.1 (BASU, 2010):

- i. Secagem (até aproximadamente 150°C): o aquecimento inicial até 100°C provoca evaporação da umidade livre;
- ii. Pirólise primária (200-600°C): após o estágio inicial de liberação da água ligada e gases de baixo peso molecular e.g. CO e CO₂ (150-200°C), as macromoléculas da biomassa se decompõem em carvão, gases condensáveis (vapores e precursores do líquido pirolítico) e gases não condensáveis;
- iii. Pirólise secundária (300-900°C): quebra secundária das moléculas dos gases condensáveis mediante reações de isomerização, condensação ou polimerização em carvão adicional e gases não condensáveis.

A equação química que descreve o processo global de transformação da biomassa em carvão vegetal, líquidos pirolíticos e gases não condensáveis é conforme a Equação (II.1) (BASU, 2010):



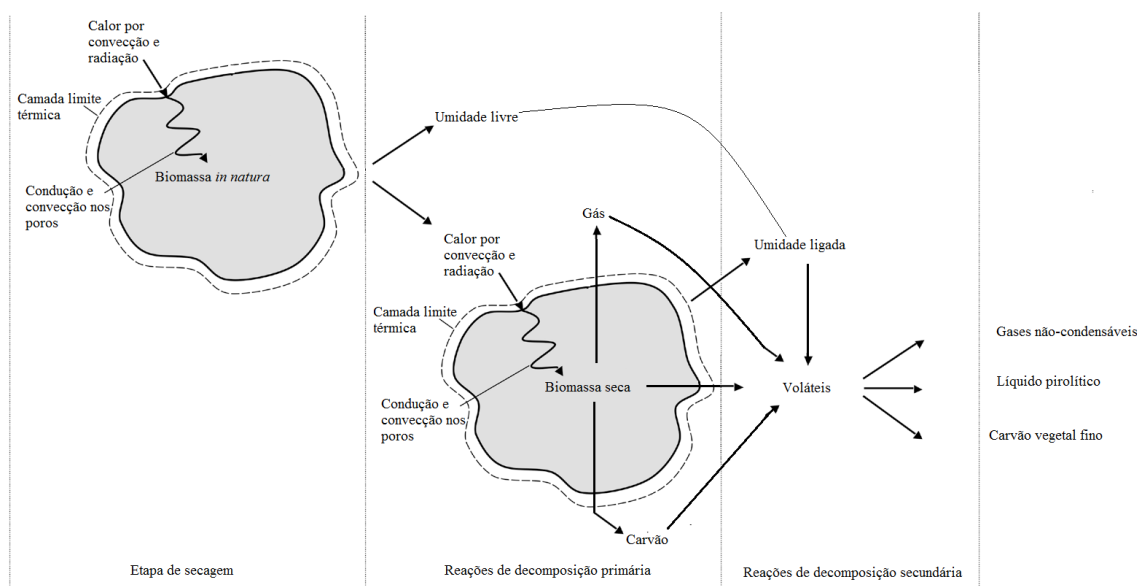


Figura II.1: Pirólise de uma partícula de biomassa. Adaptado de BASU (2010)

O processo de decomposição envolve ainda vários fenômenos de transferência de calor e de massa intra e/ou extrapartícula.

O gradiente radial de temperatura impulsiona o fluxo difusivo dos voláteis através das partículas carbonizadas aquecidas, o qual acarreta transformações como encolhimento, inchaço e formação de trincas e, em conjunto, afetam a cinética reacional durante a transferência destes voláteis da superfície da partícula ao seio da fase fluida por convecção (SANTOS, 2011).

Deste modo a dimensão e forma das partículas afetam sua taxa de aquecimento, o que influencia a composição do produto obtido sendo que o aumento do tamanho acarreta maior resistência à difusão dos produtos primários favorecendo reações secundárias (MACEDO, 2012).

Além das características iniciais da biomassa, diferentes parâmetros operacionais afetam as reações secundárias no sistema: a taxa de aquecimento, a temperatura final, o tempo de residência das fases sólida, líquida e gasosa no reator, a pressão de operação, a atmosfera gasosa, uso de catalisadores, dentre outros.

Baixas taxas de aquecimento e baixas temperaturas conduzem a maiores rendimentos de carvão. Já o rendimento de bio-óleo passa por um ponto de máximo em função da temperatura. Para uma variedade de matérias-primas submetidas à pirólise rápida em diferentes equipamentos, este ponto situa-se na faixa de 400-550°C. Incrementos de temperatura acima deste valor favorecem reações de gaseificação que promovem o craqueamento secundário dos condensáveis, aumentando o rendimento da

fração não condensável e de água em detrimento do bio-óleo (MACEDO, 2012; PÜTÜN *et al.*, 2007).

A influência taxa de aquecimento está associada à do tempo de residência, que interfere principalmente na degradação da hemicelulose, o menos estável dos três componentes principais da biomassa.

Um baixo tempo de residência do gás minimiza reações secundárias, maximizando a fração líquida. Para altos rendimentos de bio-óleo, embora sejam aceitáveis tempos de residência de até 5 s, o ideal é que as reações ocorram em 1 s (BASU, 2010).

A variação dos parâmetros operacionais configura diferentes tipos de pirólise e, em consequência, são obtidos diferentes rendimentos dos produtos, conforme apresentado na Tabela II.2.

Tabela II.2: Tipos de pirólise

| Técnica | Tempo de Residência | β (°C/min) | T (°C) | Produtos |
|-----------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------|------------------------|
| Carbonização | Dias | Muito baixa | 400 | Carvão |
| Convencional | 5 a 30 min | Baixa | 600 | Carvão, bio-óleo e gás |
| Rápida | < 2 s | Alta | ≈ 500 | Bio-óleo |
| Flash | < 1 s | Muito alta | < 650 | Bio-óleo e gás |
| Ultra-rápida | < 0,5 s | Muito alta | ≈ 1000 | Químicos e gás |
| A vácuo | 2 a 30 s | Moderada | 400 | Bio-óleo |
| Hidropirólise | < 10 s | Alta | < 500 | Bio-óleo |
| Metanopirólise | < 10 s | Alta | > 700 | Químicos |

Fonte: BASU (2010)

Diversos reatores têm sido projetados para atender aos requisitos do processo pirolítico. Sua classificação é feita quanto à movimentação das partículas em seu interior – leito fixo, nos quais não há movimento sólido através do reator durante a pirólise (reator em batelada); e leitos móveis, nos quais há movimento, seja por forças mecânicas (forno rotativo, parafuso rotativo etc) ou pelo fluxo de fluido (leito fluidizado, leito de jorro, *entrained downflow* etc) – e quanto ao modo de aquecimento.

Nos reatores ablativos, o aquecimento é feito por contato direto com a superfície do reator (prato rotativo, cone rotativo, reator rotativo de pás). Esta configuração

permite o tratamento de partículas maiores e é tipicamente limitado pela taxa de aquecimento do reator, o que leva a reatores compactos e intensivos, mas que não precisam de suprimento de gás. Entretanto tais sistemas contêm peças móveis a alta temperatura.

Na Tabela II.3, são apresentados diferentes materiais e técnicas empregadas na pirólise rápida encontrados na literatura e suas condições operacionais.

Tabela II.3: Diferentes tecnologias empregadas para a pirólise de biomassa

| Tipo de reator | Tipo de pirólise | Material | T (°C) | %líquido | Autor |
|-----------------------------|------------------|----------------------------|---------|----------|---------------------------------|
| Reator de cilindro rotativo | rápida | fibra do coco seco | 500 | 18,1 | Figueiredo (2011) |
| Leito fluidizado | rápida | capim-elefante | 550-600 | — | Mesa-Pérez <i>et al.</i> (2014) |
| | rápida | bagaço de cana de açúcar | 500 | 72,94 | Montoya <i>et al.</i> (2015) |
| | rápida | <i>Miscanthus sinensis</i> | 450°C | 50,01 | Bok <i>et al.</i> (2013) |
| Leito de jorro | flash | esgoto | 500. | 77 | Alvarez <i>et al.</i> (2015) |
| | rápida | casca de arroz | 450 | 70 | Alvarez <i>et al.</i> (2014) |
| | rápida | resíduo de eucalipto | 500 | 75,4 | Amutio <i>et al.</i> (2015) |
| | flash | álamo-negro | 425-525 | 69 | Makibar <i>et al.</i> (2015) |

Atualmente, Estados Unidos, China e Alemanha são os países com maior número de trabalhos publicados acerca da pirólise rápida, contudo, o Brasil tem participado ativamente do desenvolvimento desta tecnologia. Os estudos brasileiros de termoconversão de biomassa começaram em uma unidade de gaseificação em leito fluidizado em escala piloto para tratamento do bagaço de cana-de-açúcar na Faculdade

de Engenharia Agrícola (FEAGRI) da Unicamp nos anos 1990 (OLIVAREZ GÓMEZ, 1996).

No início dos anos 2000, foram feitas adequações nesta unidade para execução da pirólise rápida de capim-elefante nas instalações do Centro de Tecnologia Canavieira (CTC), em Piracicaba-SP, com capacidade nominal de $200 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ (base seca) (OLIVAREZ GÓMEZ, 2002).

Posteriormente Mesa-Pérez (2004) realizou estudos no sentido de aumentar a produção de vapores de bio-óleo e sua recuperação. Atualmente, a operação ocorre em uma unidade piloto em Campinas e pertence à empresa *Bioware Tecnologia*.

Fontes (2011) concebeu uma unidade de pirólise para operar em processo contínuo, contendo um alimentador de dois estágios, um reator de cilindro rotativo, um sistema desagregador da biomassa integrado com um separador de finos de carvão e um sistema de condensação de vapores pirolíticos, onde têm sido feitos experimentos com serragem de madeira e fibra de coco no Núcleo de Tecnologia Industrial do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

A Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) tem desenvolvido vasta experiência acerca do tema. Kimura (2009) investigou o efeito da pressão e temperatura sobre o rendimento dos produtos da pirólise de casca de castanha de caju, palha de cana-de-açúcar, cama de frango e serragem. Com o aumento da temperatura, o rendimento do carvão diminuiu para todas as biomassas.

As características fluidodinâmicas e de degradação térmica do bagaço de cana foram estudadas por Santos (2011) visando a pirólise rápida deste material em leito de jorro.

Cardoso (2012) empregou a pirólise analítica para avaliar o potencial de aproveitamento do resíduo de tabaco via pirólise rápida. Ferreira (2012) investigou a pirólise autotérmica da palha de cana-de-açúcar utilizando análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) em atmosfera inerte e oxidante.

Oliveira (2013) estudou a pirólise rápida oxidativa de cama de frango em reator autotérmico fluidizado em escala piloto (20 Kg/h) e recomendou o uso do carvão obtido como adubo orgânico.

Andrade (2015) realizou a caracterização física de caroço de manga e investigou a composição dos produtos obtidos da sua degradação térmica visando a pirólise este material com uso de energia solar. Xavier (2016) estudou a viabilidade da pirólise rápida em leito de jorro para a casca de macadâmia.

Oliveira (2015) concebeu uma unidade experimental de pirólise rápida em leito fluidizado de casca de soja a 550°C em escala de bancada. A composição química do bio-óleo obtido foi analisada através técnicas de cromatografia gasosa e espectrometria de massa. Nesta mesma unidade, Carvalho *et al.* (2017) investigaram a pirólise rápida de sorgo sacarino.

Santana Júnior (2018) estudou o efeito da temperatura de operação e da adição de zeólita ZSM-5 e ácido nióbico HY-340 na pirólise analítica e hidropirólise de diferentes ligninas Kraft industriais e obteve resultados de até 98% de seletividade para formação de hidrocarbonetos entre os produtos.

II.1.2. Aspectos cinéticos

A devolatização da biomassa é a decomposição dos seus subcomponentes após a secagem. Entre 220 a 400°C ocorre a degradação térmica da hemicelulose, entre 320 e 420°C, da celulose e, por fim, a lignina se decompõe entre 250 e 600°C (BASU, 2010).

Na pirólise, as taxas de decomposição, de quebra e condensação/repolimerização destes componentes influenciam a quantidade e qualidade do bio-óleo, produzido assim como a estabilidade do produto (DI BLASI, 2008).

A análise termogravimétrica (TGA) e a termogravimetria diferencial (DTG) são as principais técnicas empregadas para estudo do comportamento cinético das reações pirolíticas. A obtenção de dados consistentes requer que as limitações de transferência de calor e de massa sejam negligenciáveis, do contrário, investigar-se-á a cinética aparente do processo, conduzindo a valores de energia de ativação e taxas consideravelmente inferiores aos valores verdadeiros (DI BLASI, 2008).

Ademais, a análise é comumente realizada a taxas de aquecimento entre 1 a 50 K·min⁻¹, de modo que os resultados constituem uma informação preliminar e podem ser imprecisos para pirólise rápida na maioria das aplicações industriais, nos quais as taxas alcançadas são da ordem de 10³ a 10⁴ K·s⁻¹. Entretanto taxas superiores podem acarretar gradientes térmicos entre a amostra e o termopar do equipamento em conjunto com imprecisões na medida da massa do material submetido a altas temperaturas (DÍAZ, 2007; VÁRHEGYI, 2009 SANTOS, 2011; FERNANDEZ-AKARREGI, *et al.*, 2013).

Na Tabela II.4 são apresentadas condições experimentais de análise termogravimétrica para estudos cinéticos de decomposição de diferentes fontes de biomassa encontrados na literatura.

Tabela II.4: Condições operacionais utilizadas na análise termogravimétrica dinâmica de diferentes fontes de biomassa.

| Biomassa | T _{máx} (°C) | β (°C/min) | m_o (mg) | Atmosfera | Q_{inerte} (mL/min) | Referência |
|---|-------------------------------|-------------------|--------------|----------------|--------------------------|--|
| palha e farelo de colza; casca e farinha de sementes de camélia ($< 180 \mu\text{m}$) | 800 | 10, 20, 30 e 40 | $10 \pm 0,2$ | N ₂ | 100 | Chen, J. <i>et al.</i> (2015) |
| serragem (250–350 μm) | 900 | 5, 10, 20 e 30 | 800 | N ₂ | 3000 | Seo <i>et al.</i> (2010) |
| dendê (250–380 μm) | 800 | 10, 20, 30 e 40 | 15 | N ₂ | 70 | Ma <i>et al.</i> (2015) |
| bambu (0,25–0,38 mm) | 700 | 10 | 19–21 | N ₂ | 70 | Chen, D. <i>et al.</i> (2015) |
| serragem de pinho, samambaia, trigo, bagaço de cana, galho de juta ($< 0,074 \text{ mm}$) | 800 | 10 | 5,0 | N ₂ | 120 | Chen, Z <i>et al.</i> (2015) |
| bagaço de azeitona e bagaço de cana | 627 | 2, 10, 20 e 50 | 20 | N ₂ | 60 | Ounas <i>et al.</i> (2011) |
| algodão (0,92 mm) | 1000 | 10 | $10 \pm 0,5$ | N ₂ | 20 | Apaydin-Varol <i>et al.</i> (2014) |
| compósitos de fibras de coco | 550, inerte 800, oxidativa | 20 | — | N ₂ | 15 | Lomeli-Ramírez <i>et al.</i> (2014) |
| coco e castanha de caju | 900 | 5, 10, 20, 40, 50 | 15 | Ar | 50 | Tsamba <i>et al.</i> (2006) |

Os modelos cinéticos de descrição das reações de degradação da biomassa podem ser categorizados em duas grandes classes: modelos a um estágio e modelos a dois estágios.

O primeiro estágio refere-se às reações primárias que ocorrem na biomassa. O segundo estágio diz respeito às reações de quebra que ocorrem nos produtos da decomposição primária (DI BLASI, 1993; SHARMA *et al.*, 2015).

A abordagem a um estágio compreende o modelo a um componente, ou de decomposição global (*one step single reaction*), e o modelo multicomponente.

O modelo a um componente considera que a decomposição da biomassa se dá através de uma única reação irreversível na qual a biomassa, sólida, se quebra em carvão e voláteis. A variação da fração de sólido convertida nesse caso pode ser descrita a partir da equação cinética sob condições não-isotérmicas (SANTOS, 2011):

$$\frac{dX}{dt} = K(T) \cdot f(X) \quad (\text{II.2})$$

Utilizando a definição de Arrhenius para a constante da taxa de reação:

$$K(T) = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{II.3})$$

em que A é o fator pré-exponencial, R é a constante dos gases ideais, E_a é a energia de ativação e T é a temperatura absoluta da amostra.

Assumindo que a decomposição ocorre mediante o aumento linear de temperatura da amostra ($T = T_0 + \beta t$), a taxa de aquecimento do processo é dada conforme a Eq. (II.4):

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (\text{II.4})$$

Das Equações (II.4) e (II.3) na Eq. (II.2), tem-se:

$$\frac{dX}{f(X)} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (\text{II.6})$$

Sabendo-se que a grandeza avaliada em determinado momento é a fração restante da biomassa convertida, tem-se que:

$$f(X) = (1 - X)^n \quad (\text{II.7})$$

em que n é o parâmetro de ordem da reação.

Das Equações (II.7) na Eq. (II.6), tem-se que:

$$\frac{dX}{(1-X)^n} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (\text{II.8})$$

A forma integral da Eq. (II.8) é conforme segue (SANTOS, 2011):

$$g(X) = \int_0^X \frac{dX}{(1-X)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (\text{II.9})$$

A função $g(X)$ não tem solução analítica, então seu emprego é feito por métodos numéricos ou aproximações. Inicialmente, esses métodos podem ser classificados em dois grupos: métodos *fitting models* e métodos isoconversionais (ou *model-free kinetics*) (SBIRRAZZUOLI *et al.*, 2009; CEYLAN e TOPÇU, 2014).

Os *fitting models* envolvem assumir uma ordem para a reação de devolatilização e em seguida, determinar os parâmetros cinéticos através da manipulação da equação de taxa. Comumente assume-se que a decomposição térmica obedece a uma equação de 1ª ordem. Este ajuste forçado dos parâmetros cinéticos (A e E_a), os quais são fortemente correlacionados, pode, por vezes, ocasionar o efeito de compensação cinética, levando à dualidade de modelos compatíveis com o ajuste dos dados experimentais (WHITE *et al.*, 2011)

Os modelos isoconversionais assumem que a reação é de 1ª ordem e fornecem parâmetros cinéticos válidos para qualquer conversão (análise isoconversional) ou temperatura (cinética não paramétrica) (ABOYADE *et al.*, 2012; MISHRA e BHASKAR, 2014). A formulação matemática pode ser via métodos integrais ou métodos diferenciais.

Os métodos diferenciais utilizam a Equação (II.8). O emprego destes métodos requer a diferenciação numérica dos dados de conversão para obtenção dos dados da taxa de conversão, isso pode conduzir à instabilidade numérica e aumento do ruído (CAI e CHEN, 2012).

Os métodos integrais podem ser lineares, tais como os métodos de Kissenger–Akahira–Sunose (KAS) e o de Ozawa–Flynn–Wall (OFW), os quais consideram a energia de ativação constante no intervalo de conversão de interesse e diferem entre si com relação à aproximação utilizada para o polinômio na Equação (II.10) (SANTOS, 2011):

$$g(X) = \int_0^X \frac{dX}{(1-X)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT = \frac{AE_a}{\beta R} p(E_a, R, T) \quad (\text{II.10})$$

Os métodos integrais não lineares investigam a dependência da energia de ativação em relação à conversão por meio de integração não linear para aproximação da integral de temperatura, definida conforme a Eq. (II.11):

$$I(E_X, T_X) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (\text{II.11})$$

As equações finais utilizadas para emprego de alguns dos métodos integrais lineares, não-lineares e iterativos são apresentadas na Tabela II.5.

Tabela II.5: Equação para estimação de parâmetros cinéticos por diferentes métodos integrais.

| Método | Equação | Referência |
|--|--|--|
| Kissinger– Akahira– Sunose (KAS) | $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AE_a}{Rg(X)}\right] - \frac{E_a}{RT}$ | Kissinger (1957); Akahira e Sunose (1971) |
| Ozawa– Flynn–Wall | $\log(\beta) = \log\left[\frac{AE_a}{Rg(X)}\right] - 2,315 - 0,457 \frac{E_a}{RT}$ | Ozawa (1965); Flynn e Wall, 1966 |
| Vyazovkin (NLN) | $\theta = \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_{aX}, T_X) \beta_j}{I(E_{aX}, T_X) \beta_i} = \min$ | Vyazovkin (1997) |
| Cai e Chen | $\ln\left[\beta_i \left(\frac{dX}{dT}\right)_{X,i}\right] = \ln[A_X f(X)] - \frac{E_{aX}}{RT_{X,i}}$ | Cai e Chen (2009) |
| Friedman | $\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = \ln f(X) + \ln k_0 - \left[\left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T_x}\right)\right]$ | |

Cai *et al.* (2018) enumeraram vantagens e desvantagens de vários métodos isoconversionais e afirmaram que dentre os métodos cinéticos isoconversionais, o método de Friedman é o mais utilizado por sua simplicidade e alta precisão. Embora seja sensível ao ruído dos dados, o efeito do ruído no cálculo isoconversional pode ser reduzido considerando-se não apenas dados para um grau específico de conversão, mas também informações em sua vizinhança ou aplicando alguns métodos avançados de suavização.

A fim de aprimorar a capacidade de predição do comportamento cinético da degradação da biomassa sob diferentes condições, vários pesquisadores têm se dedicado a propor mecanismos de múltiplas reações (WHITE *et al.*, 2011).

Embora haja sobreposição das espécies químicas durante a decomposição, o termo pseudocomponente é utilizado para a celulose, hemicelulose e lignina no sentido de identificar a zona de degradação de cada uma (DI BLASI, 2008). Dessa maneira, tais modelos são ditos modelos multicomponentes e podem admitir reações paralelas ou consecutivas.

Modelos de reações consecutivas (RC) desconsideram interações entre os pseudocomponentes durante a decomposição (SANTOS, 2011). Modelos de reações paralelas independentes (RPI) assumem a possibilidade de decomposição simultânea dos pseudocomponentes da biomassa, de modo que a taxa de perda de massa inclui as taxas individuais de reação.

Após a decomposição primária da biomassa, se o material continua exposto a altas temperaturas, ocorrem reações de quebra com os vapores formados. No modelo a dois estágios (ou *semi-global model*), além das reações primárias, investiga-se a ocorrência das reações secundárias de quebra que ocorrem em seguida nos voláteis.

Tais reações podem ser homogêneas ou heterogêneas e abrangem reações de quebra, oxidação parcial, repólimerização e condensação. Em todo caso, elas alteram tanto o rendimento quanto a composição do bio-óleo produzido, conforme explanado na Figura II.2 (DI BLASI, 2008; MELLIN *et al.*, 2015).

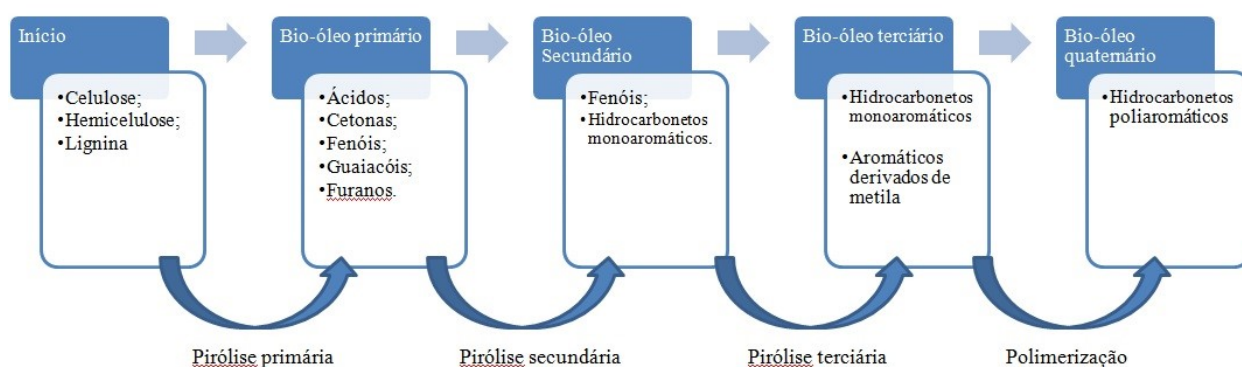


Figura II.2: Alteração da composição do bio-óleo produzido ao longo dos estágios pirolíticos. Fonte: Mellin *et al.* (2015)

Visto a dificuldade de descrever o processo e todas as reações que ocorrem simultaneamente, Rocha *et al.* (2004) enfatizaram que os modelos de estudo da pirólise são chamados pseudomecanismos.

Di Blasi (1998) destacou que embora os modelos *one step* possam prever o tempo do processo de pirólise, para fins de design e otimização do reator, os mecanismos de semi-globais são mais interessantes pois permitem prever a distribuição dos produtos em função das condições operacionais, uma vez que descrevem as rotas químicas competitivas.

II.1.3. Considerações fluidodinâmicas acerca da pirólise em leito de jorro

Os reatores de leitos móveis são muito utilizados para pirólise rápida devido às elevadas taxas de transferência de calor e massa alcançadas, à redução do tempo de residência dos produtos voláteis, à simplicidade de concepção e dimensionamento e à conveniência do modo de operação contínua com bom controle da temperatura (ALVAREZ *et al.*, 2014).

Destes, o mais empregado ainda é o leito fluidizado, porém outra configuração interessante para esta aplicação é o leito de jorro, que conserva o bom contato gás-sólido e abrange partículas de tamanho superior ao adequado para fluidização, ou mesmo com distribuição de tamanho de partículas, reduzindo assim o consumo de energia gasta para reduzir o tamanho das partículas para ficarem adequadas à fluidização (menores que 1 mm).

Além disso, a aglomeração das partículas é minimizada pela trajetória cíclica que elas realizam e a circulação periférica permite a separação e remoção contínua do carvão no leito (FERNANDEZ-AKARREGI *et al.*, 2013).

O emprego do leito de jorro para processamento de partículas foi proposto pelos pesquisadores Gishler e Mathur para secagem de trigo no Canadá, em 1954 (MATHUR e EPSTEIN, 1974; CUI e GRACE, 2008). Desde então, o leito de jorro já foi empregado para granulação (PAVARINI e COURRY, 1987), secagem (MUSSI *et al.*, 2015; KAHYAOGU *et al.*, 2012; SAHIN *et al.*, 2013), como reator para gaseificação, combustão e pirólise (SAN JOSÉ *et al.*, 2014; ERKIAGA *et al.*, 2014; ALVAREZ *et al.*, 2015), polimerização (OLAZAR *et al.*, 1994) e revestimento de materiais granulares (CHEN e KUO, 2015) entre outros.

Alvarez *et al.* (2015) relatam o uso satisfatório do leito de jorro para pirólise de biomassa lignocelulósica, incluindo pinho, casca de arroz e resíduos florestais, bem

como outros resíduos, e.g. pneus ou plásticos. Na Tabela II.6, são apresentadas as principais condições operacionais utilizadas em unidades de pirólise rápida em leito de jorro.

Tabela II.6: Principais condições em unidades de pirólise rápida em leito de jorro

| Referência | Material | Inerte | Dimensões do reator (mm) | Vazão de gás (m³/h) | Vazão de alimentação (g/h) |
|------------------------------|-----------------------------|---------------|---|---------------------|----------------------------|
| Park <i>et al.</i> , 2017 | serragem de larício | Areia | $H_t = 400$ $H_c = 220$; $\gamma = 28,8^\circ$. $D_c = 160$; $D_o = 50$; $D_i = 25$. | 2,7 | 996 |
| Amutio <i>et al.</i> , 2015 | Resíduo de eucalipto | Areia (100 g) | $H_t = 340$; $D_c = 123$; $H_c = 205$; $\gamma = 28^\circ$ $D_o = 20$ $D_i = 10$ $H_t = 250$; $H_c = 45$; $\gamma = 37^\circ$, $D_c = 50$, $D_i = 8$ | 0,6 | 120 |
| Niksiar e Nasernejad, 2017 | Cascas de pistache | Areia (30 g) | $H_t = 298$; $H_c = 73$; $D_c = 60,3$; $D_o = 7,6$; $D_i = 12,5$ | 1,2 v_{mj} | 20 (Pulso) |
| Alvarez <i>et al.</i> , 2017 | Resíduo de pneu de caminhão | Areia (150 g) | — | 0,48 | 30-480 |
| Alvarez <i>et al.</i> , 2014 | Casca de arroz | Areia (100 g) | — | 0,6 | 60 |

Como ilustrado na Figura II.3, considerando um leito estático de partículas em um vaso com base cônica sob o qual gás escoar ascendentemente por meio de um orifício central, a uma baixa velocidade, o gás percola o leito sem movimentá-lo.

Com aumento da velocidade, atinge um ponto em que a força de arraste sobre as partículas é suficiente para empurrá-las formando uma cavidade. A resistência ao escoamento do gás continua aumentando devido à compressão das partículas que descem formando um leito compactado ao redor da entrada do gás.

O incremento de velocidade provoca alongamento da cavidade até que se forma o jorro interno, essa situação é caracterizada pelo aumento da queda de pressão até um valor máximo ($-\Delta P_{max}$). Com o aumento da velocidade, a força é suficiente para causar a expansão do leito e o jorro interno aflora a superfície do leito num ponto chamado de jorro incipiente, o qual é evidenciado pelo decréscimo da queda de pressão.

Aumentando-se mais a velocidade, tem-se o regime de jorro estável, no qual o aumento subsequente da velocidade do gás causa o aumento da altura da fonte, mas não provoca significativas alterações na queda de pressão do leito ($-\Delta P_{je}$).

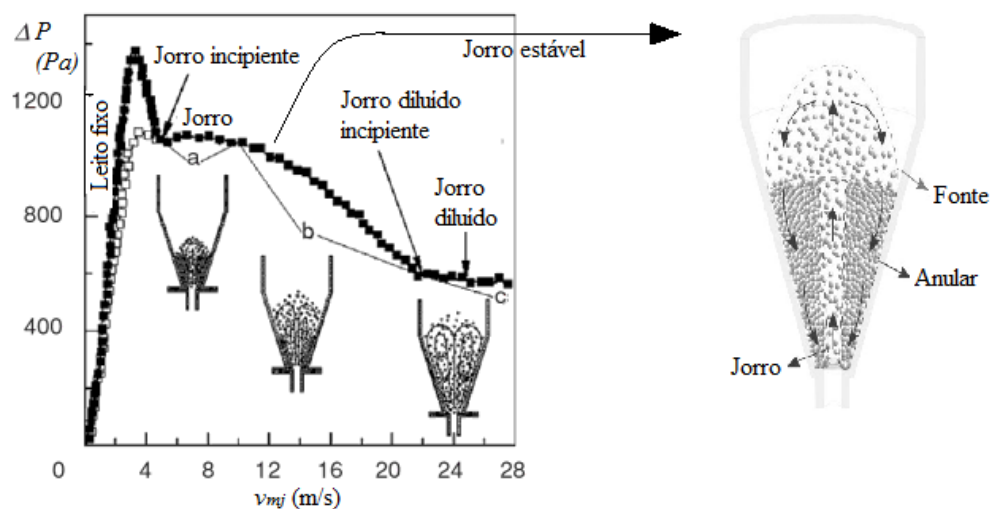


Figura II.3: Curva característica da queda de pressão em função da velocidade superficial do gás em regime de jorro e detalhamento do movimento das partículas no leito. Fonte: Adaptado de Bacelos (2006) e Artetxe *et al.* (2015).

Alcançado o regime de jorro estável, coexistem três zonas no interior do leito: região anular, região de jorro e fonte (Figura II.3). A região de jorro é a região central acima do orifício de entrada do gás, caracterizada por uma corrente de sólidos co-corrente ao jato de fluido central, as partículas estão praticamente em fluxo empistonado, de modo que a componente radial da velocidade é desprezível. A

componente vertical da velocidade apresenta perfil parabólico na direção radial e achatada em direção à superfície do leito.

A região da fonte é a região situada no topo do leito, as partículas provenientes da região de jorro desaceleram e deslizam para a região anular, região cilíndrica limitada pela parede da coluna. Nesta região as partículas escoam contracorrente ao fluido entre o jato central e a parede do tubo e, ao chegar na seção cônica, movem-se para baixo (OLAZAR *et al.*, 2001; LARACHI *et al.*, 2003 MATHUR e EPSTEIN, 1974).

Quando o regime de jorro não é estável, este movimento cíclico característico não é alcançado, surgindo bolsões gasosos que causam flutuações de pressão no leito (BACELOS, 2006).

A predição do comportamento do processo de pirólise em um leito móvel deve englobar o comportamento fluidodinâmico das partículas de biomassa, o qual não é facilmente previsível. Cui e Grace (2008) ressaltaram que partículas de biomassa comumente podem ser classificadas como partículas do grupo D e B da classificação de Geldart e apresentam características como: distribuição granulométrica, anisotropia, maleabilidade, flexibilidade, compressão e heterogeneidade, além de poderem apresentar características fibrosas ou alto teor de umidade, que afetam forças interparticulares e a distribuição de densidade do material particulado.

Ademais, a execução da pirólise em um leito móvel frequentemente envolve a adição de um sólido inerte para melhorar a estabilidade fluidodinâmica e aumentar a taxa de transferência de calor a partir do fluxo de gás inerte em virtude da condução interparticular. Assim, o reator opera com uma mistura de partículas que possuem diferentes propriedades (tamanhos, formas e densidades). Neste caso, pode ocorrer um fenômeno de segregação, devido à diferença nas velocidades terminais das partículas (SANTOS *et al.*, 2013; COMBARROS *et al.*, 2014; XAVIER *et al.*, 2016).

A segregação de partículas em regime de jorro envolve a trajetória dessas partículas nas três regiões distintas: jorro, anular e fonte, cada uma delas com características de padrão de fluxo singular (REN *et al.*, 2012; REN *et al.*, 2013). Como a segregação é governada pela de forças de arrasto exercida sobre as partículas, é menos pronunciada quando maior a velocidade superficial do gás (ZHANG *et al.*, 2013; DU *et al.*, 2015; SANTOS *et al.*, 2013).

Partículas maiores e mais densas descrevem uma trajetória mais curta e, logo menor tempo de recirculação, pois, em geral, sobem a uma menor altura na região da

fonte e deslizam numa porção mais interna da região anular (SANTOS, 2011; ZHANG *et al.*, 2013).

Há também diferença na trajetória das partículas devido à percolação das partículas finas nos espaços vazios entre as partículas maiores e ao fato de que a trajetória delas na região de fonte é extremamente influenciada pela colisão e aglomeração.

As colisões promovem o espalhamento das partículas na região de fonte, sendo este mais pronunciado para partículas menores e menos densas do que para partículas maiores. Apesar das colisões serem aleatórias, a posição radial na qual as partículas entram na região de fonte, a altura máxima que elas atingem e a posição radial em que elas retornam à região anular são fortemente correlacionadas.

O estudo da segregação para a pirólise em leito de jorro é relevante, pois esta pode reduzir a transferência de calor por condução, resultando em zonas de alta temperatura, o que pode provocar a aglomeração de biomassa ou ainda, a sinterização do material inerte e, conseqüentemente o colapso do jorro (JORDAN *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2015; KIANI *et al.*, 2017). Este estudo envolve a quantificação da qualidade da mistura ou nível de segregação da mesma.

Bortolotti *et al.* (2013) estudaram a segregação das partículas de resíduo de acerola e sementes de soja (atuando como material inerte) em leitos de jorro com diferentes frações mássicas de resíduo e diferentes alturas de leito estático, de modo a quantificar a influência da concentração inicial de resíduo de acerola na qualidade da mistura. Para mensurar o grau de segregação em diferentes posições do leito de jorro, os autores dividiram o material particulado no leito em amostras e calcularam o índice de mistura de cada amostra da seguinte forma:

$$I_M = \frac{x_{D_i}}{x_{D_o}} \quad (\text{II.12})$$

em que x_{D_i} a fração mássica da acerola na amostra i e x_{D_o} a fração mássica da acerola adicionada ao material particulado no início do experimento.

Santos *et al.* (2013) estudaram o comportamento fluidodinâmico de uma mistura de areia e bagaço de cana em leito de jorro com diferentes frações mássicas de biomassa (3,8 a 49%). Os autores reportaram que leitos com maior fração mássica de biomassa apresentam menor peso total de partículas e maior porosidade tendo, portanto, menor resistência ao fluxo gasoso. Assim na condição de mínimo jorro de misturas mais ricas

em biomassa foram observadas menores quedas de pressão e maiores vazões de ar. Os autores selecionaram a composição intermediária de 22,5% de biomassa como a condição operacional mais adequada para execução da pirólise.

Xavier *et al.* (2016) estudaram o comportamento fluidodinâmico de uma mistura de areia e casca de macadâmia em leito de jorro cônico, com diferentes frações mássicas (25 a 75%) e alturas de leito estático (6 a 10 cm). Foram obtidos níveis aceitáveis de segregação para o processo de pirólise em toda a faixa operacional investigada, sendo que o aumento da fração mássica de areia na mistura diminuiu o nível de segregação. Os autores ainda ajustaram equações empíricas para predição das condições de mínimo jorro utilizando as definições de diâmetro efetivo da mistura de partículas de Bai *et al.* (1996) e de Asif (2010), sendo esta última selecionada como a mais adequada para representar a mistura de areia e casca de macadâmia.

II.1.4. Unidade experimental de pirólise rápida

Uma unidade experimental típica de pirólise rápida, em escala de bancada ou piloto, é comumente composta pelo sistema de fornecimento de gás, o sistema de alimentação de biomassa, o reator, o sistema de retenção e coleta do carvão e o sistema de condensação do bio-óleo e um sistema de tratamento final da corrente gasosa (purificador, desumidificador e filtros de coalescência).

Para a pirólise em atmosfera inerte são comumente utilizados hélio, argônio, nitrogênio ou criptônio como gás de arraste. Uma atmosfera reativa pode ser utilizada empregando-se hidrogênio, CO₂ ou vapor.

No caso da pirólise oxidativa emprega-se o ar e também é possível usar o reciclo de uma fração do gás de pirólise, de modo que os produtos de pirólise reativa serão convertidos em produtos mais estáveis. A seleção destes gases depende da aplicação de produto pirolítico.

Na Figura II.4 são apresentadas algumas configurações empregadas na pirólise de diferentes materiais. Boateng *et al.* (2007) realizaram a pirólise rápida de gramíneas em um reator de leito fluidizado em escala de bancada com alimentação de 2,5 kg/h de biomassa e obtiveram rendimentos superiores a 60% em massa (Figura II.4 (a)). O carvão foi separado através de dois ciclones em série com *design* para alcançar $d_{50}=10,3$ e $3,9$ μm , diâmetro, respectivamente. O sistema de condensação de bio-óleo constava de dois condensadores inseridos em um banho de água gelado com gelo seco e

captura final através de um precipitador eletrostático a 30 kV através de uma fonte de alimentação de 40 kV.

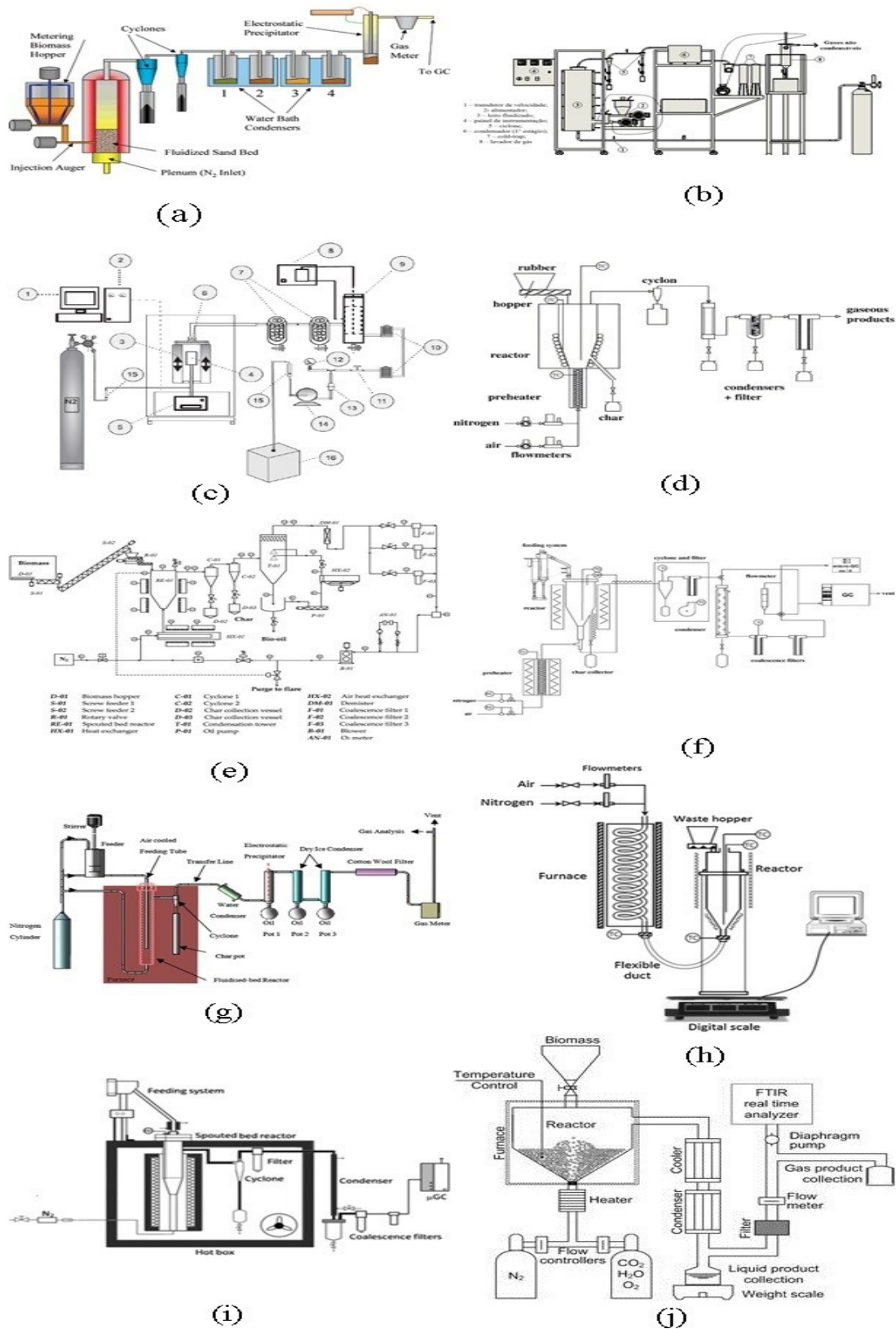


Figura II.4: Unidades experimentais de pirólise rápida reportadas na literatura.

Oliveira (2015) realizou a pirólise rápida de casca de soja em leito fluidizado com alimentação contínua de taxa máxima de 1 kg/h. No sistema de condensação foram utilizados um tanque de aço inox (30 L) dotado de uma serpentina de 1/4" de diâmetro interno com 9 espirais em seu interior resfriada através de gelo e dois *cold-traps* resfriados por nitrogênio líquido. Após o sistema de condensação, foi instalado um lavador de gás (Figura II.4(b)).

A unidade representada na Figura II.4(c) foi utilizada por Figueiredo (2011) para a pirólise da castanha de caju sob atmosfera inerte (N₂), com taxas de aquecimento de 5, 10 e 15°C/min até uma temperatura final de 500, 700 e 900°C. Nesta unidade os experimentos foram realizados com uma balança termogravimétrica acoplada a um forno tubular com núcleo de alumina. No sistema de limpeza dos gases e coleta da fração líquida foram utilizados dois condensadores de vidro colocados em série e resfriados com gelo, um precipitador eletrostático de vidro dotado de uma fonte de corrente contínua que permite estabelecer uma diferença de potencial entre os eletrodos de 2,5 kV e dois filtros de algodão para reter possíveis partículas que não foram coletadas pelo precipitador eletrostático.

Olazar *et al.* (2006) estudaram aspectos fluidodinâmicos da pirólise rápida de partículas de pneus em leito de jorro, sendo o calor transferido a partir das paredes do reator aquecido por uma resistência e através do gás de arraste, previamente aquecido através de uma resistência cerâmica antes de entrar no reator. Tais resistências foram controladas com base na medida de temperaturas por termopares situados na entrada e ao longo do leito de modo a atingir alto grau de isothermicidade (Figura II.4(d)).

A unidade em escala piloto ilustrada na Figura II.4(e) foi utilizada por Fernandez-Akarregi *et al.* (2013) para realizar a pirólise rápida de serragem de pinheiro com alimentação contínua de 25 g/h de biomassa e por Makibar *et al.* (2015) para a pirólise *flash* de álamo negro. O sistema de retenção de partículas era composto por um ciclone projetado para separar partículas com tamanho entre 5 µm e 1,5 mm e operar com uma velocidade de gás de entrada de cerca de 10 m/s, com queda de pressão na faixa de 150 a 300 Pa. O sistema de condensação de bio-óleo foi construído por uma torre de lavagem empregando óleo mineral resfriado a aproximadamente 30°C que permitiu baixar a temperatura da corrente gasosa de 360°C para a temperatura ambiente, usando o próprio bio-óleo ou outro líquido orgânico como meio coalescente.

A unidade experimental em escala de bancada ilustrada na Figura II.4(f) foi utilizada para pirólise rápida em leito de jorro de pinho (AMUTIO *et al.*, 2012),

arbustos florestais (AMUTIO *et al.*, 2013), casca de arroz (ALVAREZ *et al.*, 2014) e resíduos de eucalipto (AMUTIO *et al.*, 2015) com alimentação contínua de 300 g/h. Nesta unidade, a corrente de produtos da pirólise juntamente com o gás de arraste (N₂) passavam pelo sistema de limpeza de gás constituído por um ciclone de alta eficiência e um filtro de aço sinterizado mantido a 280°C, a fim de evitar a condensação dos compostos mais pesados. O sistema de condensação era composto por um condensador de tubo duplo resfriado por água e dois filtros de coalescência.

No sistema utilizado por Pattiya (2011) para a pirólise de resíduos de mandioca em leito fluidizado, a corrente de vapores juntamente com finos de carvão não removidos pelo ciclone foi passada através de um sistema de condensação composto por um condensador resfriado por água, um precipitador eletrostático e dois condensadores em série resfriados por gelo seco e acetona, respectivamente (Figura II.10(g)).

Niksiar *et al.* (2015) realizaram a pirólise de cascas de pistache em leito de jorro. O aquecimento do reator era feito através de suas paredes por meio de um forno e por meio do gás que passava por uma bobina dentro do forno antes de entrar no reator. O topo do reator foi conectado a um condensador refrigerado a água para condensação do bio-óleo (Figura II.4(h)).

O sistema utilizado por Alvarez *et al.* (2017) (Figura II.4(i)) na pirólise de resíduos de pneu de caminhão possui um dispositivo de alimentação de sólido constituído por um recipiente equipado com um eixo vertical conectado a um pistão permitindo a alimentação contínua entre 0,5 e 8 g·min⁻¹. O sistema de retenção de partículas é composto por um ciclone de alta eficiência seguido de um filtro de aço sinterizado com mesh de 5 µm. O sistema de condensação continha um condensador de tubo duplo, resfriado por água seguido por dois filtros de coalescência posicionados antes de um cromatógrafo.

Bollas (2011) apresentou a unidade esquematizada na Figura II.4(j) constituída por um reator de jorro de quartzo com uma grade de distribuição de gás na parte inferior. Há dois alimentadores de biomassa que fornecem a capacidade de operação em batelada e contínuo. Uma balança para medição em tempo real permite monitorar o rendimento do produto líquido, que é separado através de um refrigerador e um condensador. Gotículas de líquido residuais e partículas sólidas finas são coletadas através de um filtro. A jusante do sistema de coleta de líquido, a corrente gasosa passa por um espectrômetro infravermelho de Transformação de Fourier (FTIR) para análise da composição de gás em tempo real. Esta unidade foi adaptada por Du *et al.* (2014)

para a pirólise rápida catalítica de Miscanto-gigante sobre o catalisador ZSM-5 na faixa de 400-600°C sob atmosfera inerte de nitrogênio. O catalisador foi alimentado na base do reator.

II.1.4.1. Sistema de alimentação de biomassa

Sistemas pneumáticos ou transportadores de parafuso para alimentação da biomassa são comuns ao leito de jorro. Segundo Fernandez-Akarregi *et al.* (2013), a alimentação na região superior do leito é justificada pela baixa velocidade do gás nesta parte, já que as altas velocidades são concentradas na zona da fonte, e pela temperatura mais baixa nesta região, o que elimina a necessidade de arrefecimento da linha de alimentação.

É possível utilizar um sistema de alimentação na parte inferior do reator, principalmente se o objetivo é um sistema simples, sem a necessidade de um dispositivo que empurre a biomassa no interior do reator (MATHUR e EPSTEIN, 1974).

Lopes (2011) estudou a influência de alimentadores pneumáticos sobre o comportamento fluidodinâmico de um transportador empregando o tubo inclinado e válvula-L com bocais restritivos do tipo redutor e Venturi, além de dois alimentadores, um tipo jorro e um horizontal através de um “*loop pneumático*” conforme apresentado na Figura II.5.

Segundo Lopes (2011) a combinação da válvula-L combinada aos bocais restritivos (redutor ou Venturi) conduziu à alimentação mais eficiente, ou seja, com maior volume de sólidos alimentado a uma vazão de gás.

Os principais desafios enfrentados na operação em sistemas de alimentação pneumática são o alto consumo de gás, possíveis falha de vedação, entupimento da tubulação ou perturbações da taxa de alimentação.

Para minimizar estes problemas, são necessários testes para determinar o diferencial de pressão ideal para transporte, pois se o mesmo for muito pequeno, pode não superar a contrapressão do reator e, se muito grande pode aumentar a taxa de alimentação da biomassa imprevisivelmente, levando ao desperdício de gás inerte e dificultando a operação (DAI *et al.*, 2012).

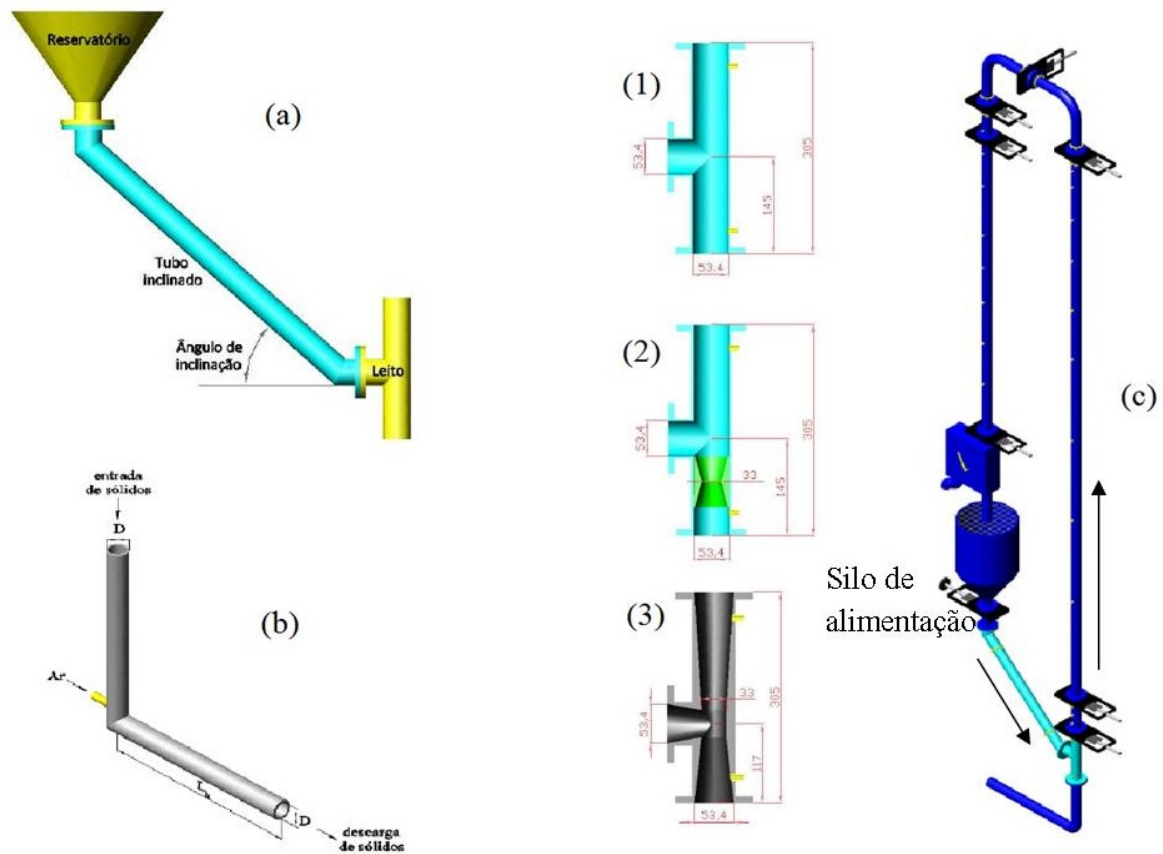


Figura II.5: (a) alimentador tubo inclinado; (b) válvula-L; (c) *loop* pneumático com tubo inclinado (1) bocal sem restrição; (2) bocal redutor e (3) bocal Venturi. Fonte: Lopes (2011).

II.1.4.2. Sistema de separação do carvão

A presença de partículas sólidas (carvão, cinzas e inertes) no bio-óleo acarreta problemas de estocagem e transporte (entupimento e erosão das linhas), além de interferirem na estabilidade do bio-óleo agindo como catalisador das reações de envelhecimento do bio-óleo (MENDES, 2011). Portanto é importante que a planta de pirólise possua um sistema de separação eficaz.

Segundo Lora *et al.* (2012), a seleção do sistema de retenção de partículas depende do custo operacional e de investimento, da eficiência de coleta requerida, do espaço disponível e de características da corrente gasosa tais como temperatura, pressão e corrosividade. Além disso, embora a separação dos finos de carvão e das partículas de areia pela elutriação seja conveniente, isso requer o rigoroso controle da velocidade do gás de fluidização (VENDERBOSCH e PRINS, 2011).

Ciclones são equipamentos simples e de baixo custo, por isso são comumente empregados em plantas de pirólise no processo de separação gás-sólido. Segundo

Fernandez-Akarregi *et al.* (2013), as partículas de carvão elutriadas do reator tem distribuição de tamanho entre 5 μm e 1,5 mm. Uma vez que, nos ciclones, a separação ocorre por impactação inercial devido à diferença de momento entre a partícula e o gás em uma mudança no escoamento, o tamanho das partículas coletadas depende das dimensões do ciclone, deste modo, o diâmetro da parte cilíndrica do ciclone tem de ser tão pequeno quanto possível ou pode-se aumentar a velocidade do gás, embora isso provoque elevada queda de pressão (COOPER e ALLEY, 2002; THEODORE, 2008; FERNANDEZ-AKARREGI *et al.*, 2013).

Quanto à configuração do ciclone, Schnelle e Brown (2002) ressaltaram que ciclones *Stairmand* e *Swift* são famílias de alta eficiência e recomendados para unidades de pirólise.

II.1.4.3. Sistema de condensação do bio-óleo

O tempo de residência dos vapores abrange desde a geração dos voláteis no reator até sua condensação, e este intervalo deve ser curto para evitar reações secundárias, que aumentam o teor de não-condensáveis. Portanto, o bom funcionamento do sistema de condensação é tão importante quanto as taxas de transferência de calor e de massa desenvolvidas no reator. Entretanto, a alta performance deste sistema constitui um desafio devido à natureza complexa da corrente gasosa tratada (PAPADIKIS *et al.*, 2011; PALLA *et al.*, 2015a; OLIVEIRA *et al.*, 2015).

Os vapores condensáveis de interesse na unidade de pirólise estão na forma de aerossóis, devido à microgotículas de moléculas polares ligadas a moléculas de vapor d'água e gases não-condensáveis. Isso acarreta aumento da resistência aos fenômenos de transferência de calor e de massa. Além disso, tais vapores estão diluídos no gás inerte (<5 vol%) de modo que o baixo valor de pressão parcial destes vapores deprime consideravelmente o seu ponto de condensação dificultando a separação (PAPADIKIS *et al.*, 2011; GOOTY *et al.*, 2014; PALLA *et al.*, 2015b).

A extração por solventes é uma técnica com alta eficiência de coleta, porém a necessidade de tratamento subsequente é uma desvantagem para o processo.

A condensação fracionada é uma técnica para a separação do bio-óleo em frações úteis, diretamente no processo de recuperação de líquido. Assim tem sido apontada como promissora em comparação com o tratamento de todo o óleo, facilitando ou mesmo eliminando a etapa de *upgrading*.

O fracionamento é feito quando a corrente gasosa passa por uma série de condensadores mantidos a diferentes temperaturas, gradualmente decrescentes, para permitir a coleta de cada fração líquida com diferentes propriedades físicas e químicas em cada condensador (WESTERHOF *et al.*, 2011; GOOTY *et al.*, 2014; JOHANSSON *et al.*, 2016).

Gooty *et al.* (2014) estudaram a condensação de bio-óleo da casca de bétula empregando três equipamentos em série: um precipitador eletrostático instalado entre dois condensadores ciclônicos. O primeiro condensador foi mantido a 80°C, a temperatura de operação do precipitador eletrostático foi de 30, 50 e 70°C e o terceiro condensador foi mantido a 0°C. Segundo os autores, a alta temperatura do primeiro condensador foi para evitar a condensação do vapor d'água e coletar os componentes com ponto de ebulição superior presentes na corrente gasosa.

Yin *et al.* (2013) utilizaram um sistema de condensação fracionada na pirólise de bagaço de sorgo composto por quatro condensadores em série, com água refrigerada, e um precipitador eletrostático. A temperatura média de cada condensador foi de 37, 25, 23,5 e 24°C, respectivamente do 1º ao 4º e o tempo de permanência dos vapores de pirólise em cada condensador foi de 3,4 s.

Westerhof *et al.* (2011) avaliaram a performance um sistema de condensação composto por dois condensadores tipo spray contracorrente e um refrigerador intensivo em série, em uma planta de pirólise rápida de madeira de pinheiro em leito fluidizado. A temperatura da primeira coluna foi mantida entre 20 e 115°C, a da segunda coluna a 20°C e o refrigerador foi mantido a 0°C. O aumento da temperatura do primeiro condensador diminuiu a quantidade de bio-óleo coletada nele, entretanto aumentou a quantidade coletada no condensador a jusante. Os autores explicaram que esta situação é vantajosa do ponto de vista da recuperação de compostos orgânicos que, em concentrações elevadas, torna-se economicamente viável e favorece o processo de extração.

II.2. A matéria-prima

Biomassa é todo recurso, não fóssil e biodegradável, proveniente da matéria orgânica. Suas fontes se classificam em: resíduos de origem animal ou microbiana; resíduos urbanos, florestais, agrícolas e culturas energéticas (DAI *et al.*, 2012).

A biomassa lignocelulósica é composta, em média, por celulose (50% b.s.), hemicelulose (20 a 40% b.s) e lignina (10 a 40% b.s.) além de compostos extrativos (4 a 10% b.s.) (MENDES, 2011; SHARMA *et al.*, 2015).

O oxigênio na estrutura da biomassa é a principal diferença em relação aos combustíveis fósseis, de modo que embora seja requerido menos oxigênio para provocar sua decomposição, o calor liberado é menor (RENDEIRO *et al.*, 2008).

Atualmente, grão de milho e soja são as fontes de biomassa mais usadas nos EUA. No Brasil, tem-se o bagaço de cana-de-açúcar gerado em larga escala pelo setor sucroalcooleiro (BRASIL, 2002; MCKENDRY, 2002). Diversas outras fontes têm sido estudadas para produção de bio-óleo, ex.: palha de cevada (ZHU *et al.*, 2015), casca de eucalipto (CHEN *et al.*, 2015), farelo de mamona (DOUMER *et al.*, 2015), sorgo sacarino (CARVALHO *et al.*, 2015), casca de arroz (ALVAREZ *et al.*, 2014), entre outras.

O desempenho da conversão termoquímica e a economia do processo de pirólise são afetados por atributos físicos, estruturais e composicionais da matéria-prima utilizada, sendo mais adequada aquela que conduz a altos rendimentos com mínima entrada de energia e baixo custo (RAMBO *et al.*, 2015).

Os atributos físicos, e.g. propriedades térmicas, teor de umidade, tamanho e forma, higroscopicidade, densidade de partícula, teor de umidade e ângulo de repouso, são geralmente avaliados em escala macroscópica e afetam principalmente a processabilidade da matéria-prima definindo operações logísticas em sistemas de transporte e de armazenamento.

Os atributos estruturais, e.g. área superficial e grau de polimerização, são analisados geralmente em microescala e justificam a seleção do processo de conversão.

Os atributos composicionais, como o teor de cinzas, teor de voláteis, reatividade dos produtos voláteis e o teor de lignina são avaliados em escala molecular e afetam principalmente o rendimento do produto. Estas propriedades podem definir a seleção da matéria-prima. Além disso, há de se ter em mente que a composição química da biomassa varia conforme a fonte, a época do ano, o grau de maturação e a quantidade de chuvas durante o plantio, entre outros fatores (ROSA *et al.*, 2001).

Segundo McKendry (2002), o teor de umidade é o parâmetro mais importante na escolha da técnica a ser empregada para o aproveitamento energético da biomassa. Deve ser considerada a quantidade de energia necessária para secar o material. Sendo assim, para materiais com elevado teor de umidade é mais adequado aplicar um processo de

conversão em meio aquoso tal como a fermentação. Já para uma biomassa com baixo teor de umidade, como a madeira, é economicamente mais adequado empregar a conversão termoquímica.

Entretanto, um resultado interessante, reportado por Xiong *et al.* (2013) na caracterização da biomassa proveniente de resíduos de esgoto, é que a evaporação da água contida na biomassa durante a gaseificação favoreceu o aumento da porosidade no carvão sólido obtido. Assim, houve maior devolatilização do lodo, aumentando o rendimento da fração gasosa obtida em detrimento da fração sólida.

Kim (2015) utilizaram dados experimentais obtidos da análise imediata de resíduos de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) e relações empíricas de parâmetros operacionais fluidodinâmicos para predição do rendimento dos produtos obtidos através da pirólise de biomassa em leito fluidizado. O autor assumiu que a biomassa é constituída por compostos orgânicos (voláteis e carbono fixo) e inorgânicos (umidade e cinzas). Em seguida, Kim (2015) realizou o balanço de massa do processo de pirólise em duas etapas: na primeira, compostos orgânicos e água são devolatilizados de modo que a cinza, em parte, constitui o resíduo sólido. Na segunda etapa, os orgânicos são parcialmente convertidos em gás e carvão, dependendo das condições operacionais. Por fim, compostos orgânicos não convertidos e água formam o bio-óleo e o extrato ácido. Os resultados obtidos pelo autor empregando a metodologia foram satisfatórios.

Lu *et al.* (2010) empregaram a análise de imagens no estudo dos efeitos da forma e do tamanho das partículas sobre a pirólise rápida a 500°C de partículas de serragem em formato de disco, esféricas, cilíndricas e flocos achatados com razão volume/massa. Através dos resultados experimentais obtidos e das simulações realizadas, os autores concluíram que partículas aproximadamente esféricas reagem mais lentamente do que as partículas de menor esfericidade, de modo que mesmo para partículas pequenas, a esfericidade desempenha um papel significativo na taxa de conversão global. O rendimento de voláteis diminui com o aumento do tamanho das partículas. Sendo que partículas esféricas conduziram a rendimentos de voláteis ligeiramente inferiores em relação às outras formas.

A consideração das características da biomassa, entretanto, não deve ser feita de forma isolada pois elas nem sempre são independentes, mas podem se sobrepor (LI *et al.*, 2016, WU *et al.*, 2011; FERNÁNDEZ *et al.*, 2013). Por isso, o projeto de operações de termoconversão deve ser baseado em análises globais de caracterização das matérias-

primas em detrimento de dados gerais da literatura, embora estes sejam úteis para avaliações preliminares (BROWN, 2011).

Os extrativos e materiais inorgânicos são chamados componentes acidentais, pois são substâncias não integrantes da parte estrutural da parede celular e podem ser extraídos através de solventes orgânicos ou água. São responsáveis pela cor, odor e durabilidade, gosto e propriedades abrasivas. São eles: lipídios, proteínas, açúcares simples, amido, água, hidrocarbonetos e compostos fenólicos e alifáticos, resinas e óleos essenciais e minerais.

A hemicelulose $((C_5H_8O_4)_n$, sendo $n=50-200$), tem menor grau de polimerização, entretanto sua estrutura é mais ramificada que a celulose. Amorfa e com pouca resistência, é facilmente hidrolisável. Sua constituição varia conforme a fonte de biomassa entre cinco monômeros principais: d-xilose, d-glicose, d-galactose, l-arabinose, d-ácido glicurônico e d-manose (BASU, 2010). A degradação térmica da hemicelulose dá origem ao furfural que, devido à elevada instabilidade, reage com compostos fenólicos em ambiente ácido dos líquidos pirolíticos, originando substâncias poliméricas muito viscosas e escuras, insolúveis em água, que irão compor o bio-óleo (SANTOS, 2011).

A celulose $((C_6H_{10}O_5)_n$, sendo $n=500-4000$) é o principal componente da parede celular dos resíduos de plantas. Sua unidade monomérica é a anidro-d-glicose, unidas a partir de ligações β -(1,4)-glicosídicas, de alto grau de polimerização e, conseqüentemente, elevado peso molecular, em ligações que formam microfibrilas. Ela apresenta a mesma estrutura semicristalina em todos os tipos de biomassa, variando somente o grau de polimerização (PASANGULAPATI *et al.*, 2012).

No processo de pirólise da celulose, como esquematizado na Figura II.6, inicialmente ocorre a fragmentação da molécula através da despolimerização (transglicosilação) formando anidrocélulose e levoglucosan. Este complexo ativo tem um grau de polimerização de cerca de 200-250 unidades de monômero. Levoglucosan (1,6-anidro- β -d-glucopirranose) é o composto predominantemente formado sendo um produto intermediário favorecido sob altas taxas de aquecimento e temperaturas ($>300^\circ\text{C}$), mas cuja formação diminui com o aumento da temperatura em níveis acima de 530°C .

Em seguida, ocorre a decomposição da celulose ativa por duas reações concorrentes, que geram de produtos de baixo peso molecular (e.g. furfural, furano, ácido acético) e carvão.

Paralelamente, a desidratação induz à formação de ligações insaturadas e a descarboxilação e carbonização completam uma sequência de etapas para produzir gases carbonatados e não condensáveis, como vapor de água, dióxido de carbono e monóxido de carbono. Esta rota é favorecida a baixas temperaturas ($< 300^{\circ}\text{C}$) e taxas de aquecimento (BASU, 2010; SHEN *et al.*, 2015). Os compostos formados a partir de celulose (furanos, metilglioxal etc) são produzidos pela combinação desses diferentes mecanismos.

As biomassas que possuem maior teor de celulose apresentam rápida devolatilização e produzem uma menor quantidade de finos de carvão, pois ela é a principal fonte dos produtos líquidos da pirólise (GARCIA-MARAVÉ *et al.*, 2013). A maior parte dos produtos da sua decomposição são solúveis em água, compondo a fase aquosa ácida e os demais não solúveis compõem a fase orgânica (LE BRECH *et al.*, 2016).

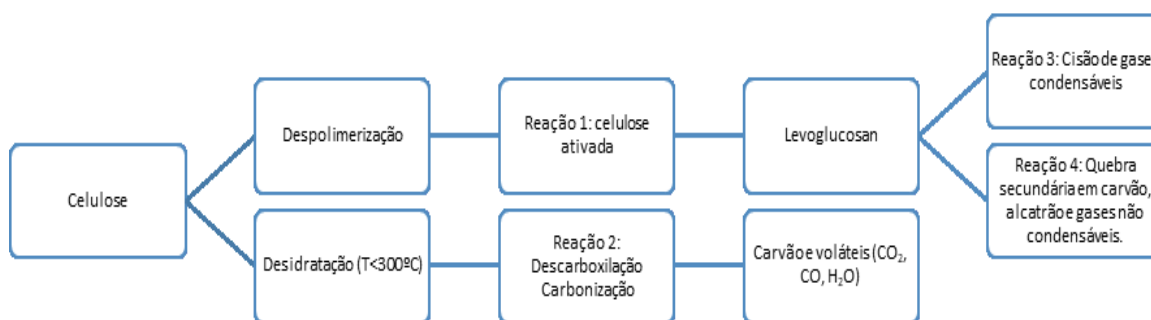


Figura II.6: Etapas de degradação da celulose. Adaptado de Basu (2010)

A lignina ($\text{C}_9\text{H}_{10}(\text{OCH}_3)_{0,9-1,7}$) é uma parte integrante da parede celular da biomassa, com estrutura complexa, tridimensional e amorfa ligada a fibras adjacentes de celulose e hemicelulose para formar um complexo lignocelulósico.

É constituída por unidades básicas chamadas fenilpropanóides, altamente ramificadas e apresentando grupos funcionais, tais como hidroxila, metoxila e carbonila. Assim apresenta elevada polaridade (BASU, 2010; BALAT *et al.*, 2009).

A estrutura da lignina diverge de uma espécie vegetal para outra, mas em todos os casos ela atua na cimentação dos tecidos vegetais, conferindo propriedades de elasticidade e resistência mecânica, impermeabilidade e proteção a ataques microbiológicos (SALIBA *et al.*, 2001).

A pirólise da lignina responde principalmente pela presença de fenóis e outros compostos aromáticos no bio-óleo (CORTEZ, 2008). Além desses, entre 30 e 50% dos

componentes que originam o carvão derivam da decomposição da lignina (ALMEIDA, 2008; SANTOS, 2011; SHEN *et al.*, 2015).

II.2.1. Resíduo de coco

Dentre as fontes de biomassa com grande potencial para aproveitamento energético disponíveis no Brasil, tem-se a casca do coco (DOUMER *et al.*, 2015).

A produção mundial é de 62 milhões de toneladas de coco por ano (SIENGCHUM *et al.*, 2013). No Brasil, segundo o IBGE (2017), foram produzidos 1.766.164 t de coco em 2016. A região Nordeste é responsável por mais de 80% do total da área plantada de coco e 69,25% do total produzido, tendo o Município de Conde, na Bahia, como maior representante, com 6% do total plantado (TOMCZAK *et al.*, 2007).

Do processamento do coco, 80 a 85% do peso de fruto corresponde a cascas de coco verde, que são descartadas pelas indústrias. Estas cascas também constituem 70% do lixo produzido no litoral brasileiro como resíduo dos estabelecimentos em que é comercializada a água de coco (ROSA *et al.*, 2001; SILVEIRA, 2008).

A degradação completa deste resíduo demora oito anos e sua destinação tem sido aterros e vazadouros. Assim como toda matéria orgânica, trata-se de emissores potenciais de gases estufa, e, contribuem para que a vida útil dos aterros diminua. Contribuem também para a proliferação de vetores transmissores de doenças, por exemplo permitindo o desenvolvimento do mosquito *Aedes aegypti*; mau cheiro, poluição de solo e de corpos d'água, além da inevitável destruição da paisagem urbana (ROSA *et al.*, 2009; CORRADINI *et al.*, 2009; DOUMER *et al.*, 2015).

Dessa maneira, a destinação adequada deste material, além da importância econômica e social, constitui um problema ambiental. O aproveitamento das cascas do coco verde tem sido feito através de sua aplicação na fabricação de vasos, tapetes, mantas para contenção da erosão, artesanatos, acessórios automotivos, entre outros. Seu uso vem sendo atestado positivamente com resultados equivalentes aos obtidos com a fibra do coco maduro (CORRADINI *et al.*, 2006).

O pó do coco pode ser usado como substrato agrícola, na área de biorremediação de solos e bioabsorção de metais pesados (PINO *et al.*, 2006), como substrato para cama de animais de laboratório ou ainda como matéria-prima em painéis do tipo *medium density fiberboard* (MDF). Estudos ainda avaliaram o emprego do líquido gerado durante a prensagem da casca de coco verde como fonte de taninos para formulação de resinas fenólicas e para fins fitoterápicos; como fonte de açúcar em processos

fermentativos e geração de biogás; e como fonte de potássio, na fertilização de cultivos agrícolas (ROSA *et al.* 2001).

Além dessas aplicações, o resíduo de coco pode ser um material com potencial para pirólise de biomassa. Silveira (2008) estudou a possibilidade de uso dos resíduos de coco para fins de briquetagem no Nordeste brasileiro. Segundo a autora, o custo de coleta e disposição de resíduos de coco em aterros (R\$ 124/t) é superior ao custo que se incorreria para coletar e dispor esses resíduos em uma usina de processamento.

Andrade *et al.* (2004) realizaram a pirólise do coco inteiro e de seu endocarpo (verde e maduro) a 350, 450 e 550°C em leito fixo. Os autores verificaram que a pirólise do coco inteiro a 350°C conduziu a maiores frações de carvão que os demais tratamentos. A obtenção de gases condensáveis foi favorecida a partir da pirólise do endocarpo verde, sob as três temperaturas máximas de pirólise analisadas, sendo o líquido pirolítico uma fonte de compostos fungicidas, herbicidas e inseticidas.

Cortez *et al.* (2009) investigaram a pirólise lenta da casca e da fibra do coco em uma temperatura de 350°C. Os autores atestaram a viabilidade da utilização da casca do coco para produção de carvão vegetal com poder calorífico superior ao do carvão obtido a partir da casca de eucalipto.

Barcelos (2016) investigou o comportamento fluidodinâmico em leito de jorro das misturas de casca de coco (10, 25 e 40 %) e areia com altura de leito estático (6, 8, 10 cm) por meio de estudos experimentais e simulação via CFD e concluiu que a fração mássica máxima recomendável de casca de coco é de 25% em testes de pirólise.

II.2.2. Bagaço de malte

A cerveja é a terceira bebida mais popular no mundo após a água e o chá. Em 2016, a produção mundial de cerveja atingiu cerca de 1,96 bilhão de hectolitros, sendo a China, EUA, Brasil, Rússia e Alemanha os maiores produtores (STATISTA, 2017).

O malte é a matéria-prima resultante da germinação de qualquer cereal sob condições controladas. O grão de cevada maltado após o processo de filtração é o bagaço de malte e constitui resíduo mais abundante ($\approx 85\%$) da indústria cervejeira (BUFFINGTON, 2014, OHRA-AHO *et al.* 2016). Uma vez que cada litro de cerveja corresponde a 0,03 kg de bagaço de malte seco (BECIDAN *et al.*, 2007), a produção de 2016 conduziu à geração de 5,88 milhões de toneladas de bagaço de malte.

Sendo o terceiro maior produtor de cerveja no mundo, o Brasil detém o setor cervejeiro mais importante do mercado sul-americano e um dos mercados mais

relevantes na economia brasileira (BRASIL, 2005). Segundo a Associação Brasileira da Indústria da Cerveja (CervBrasil), a produção foi de aproximadamente 14 bilhões de litros de cerveja em 2017, o que corresponde a 420.000 toneladas de resíduo seco

Este mercado tem experimentado ainda forte ascensão impulsionada pelo movimento das cervejarias artesanais. O Brasil tinha menos de 50 cervejarias em 2005. Com o registro de 148 novos estabelecimentos, chegou-se ao total de 679 cervejarias registradas em dezembro de 2016. A grande maioria situa-se nas regiões sul e sudeste, onde os principais estados produtores são Rio Grande do Sul, São Paulo, Minas Gerais e Santa Catarina (MARCUSO e MÜLLER, 2017).

Devido ao alto teor de umidade e açúcares, o bagaço de malte se deteriora rapidamente, o que exige celeridade do processo de destinação. Comumente este resíduo é descartado em aterros sanitários ou empregado como ração animal devido ao seu valor nutricional, porém essa opção tem baixo valor agregado (RUSS *et al.*, 2005; NIGAM, 2017).

Assim o aumento do custo de disposição deste resíduo tem impulsionado a busca por alternativas de aproveitamento, não só da perspectiva da cervejaria, que pode se beneficiar da valorização deste subproduto, mas também de uma perspectiva ambiental (MAHMOOD *et al.*, 2013; LYNCH *et al.*, 2016). A comunidade científica propôs o reuso do bagaço de malte como aditivo na produção de tijolos de construção, produção de etanol, ácido lático, enzimas e xilitol, na remoção de metais pesados de águas residuais, como alimento funcional, entre outros (GUPTA *et al.*, 2010; ALIYU e BALA, 2011; MUSSATTO *et al.*, 2013; FÄRÇAŞ *et al.*, 2014).

Visto que se trata de um material lignocelulósico disponível durante todo o ano a baixo custo, o aproveitamento do bagaço de malte como fonte de biomassa para aplicações de biocombustível ou *commodities* químicas é particularmente interessante para cervejarias (WEGER *et al.*, 2017).

A composição química do bagaço de malte é determinada pela origem dos grãos de cevada e a presença de cereais adjuntos (milho, trigo, aveia, centeio e arroz). Além disso, as características do processo de fabricação de cerveja como a tecnologia de produção, condições de maltagem e de mosturação afetam as propriedades deste resíduo (ALIYU e BALA, 2011; XIROS e CHRISTAKOPOULOS, 2012).

Poucos estudos sobre a pirólise do bagaço de malte foram desenvolvidos. Sanna *et al.* (2011) investigaram o efeito da temperatura no rendimento e propriedades de produtos da pirólise em leito fluidizado a 460 - 540°C. O rendimento máximo do bio-

óleo (49%) foi obtido a 520°C. O rendimento de bio-char diminuiu de cerca de 20% a 460°C para cerca de 15% a 540°C.

Mahmood *et al.* (2013) realizaram pirólise intermediária a 450°C em duas taxas de aquecimento diferentes (25 e 100°C/min). O rendimento líquido aumentou com o aumento da taxa de aquecimento.

Vanreppelen *et al.* (2014) produziram carvão ativado do bagaço de malte em um reator de pirólise/ativação em escala de bancada a 800 e 850°C com taxa de aquecimento de 10°C/min e concluíram que o uso do bagaço de malte para obter carvão ativado é lucrativo. Portanto, estudos adicionais envolvendo diferentes técnicas e condições operacionais são necessários para promover o uso mais eficiente desse resíduo.

II.3. Produtos da pirólise

A aplicação adequada dos produtos da pirólise é justificada por suas características principais. Um carvão com alto poder calorífico pode ser usado como combustível. Senão, com boa capacidade de adsorção, ele pode ser empregado na obtenção de carvão ativado ou como condicionador de solos (YUE *et al.*, 2016).

O produto gasoso pode ser utilizado como combustível em usinas elétricas ou reciclado e utilizado na própria planta de pirólise para tornar o processo autotérmico (XAVIER *et al.*, 2016).

O bio-óleo é a fração líquida do produto de pirólise da biomassa. Trata-se de uma complexa mistura de compostos orgânicos com cor castanha escura e natureza polar, em virtude dos compostos oxigenados em sua composição. Sua aplicação como combustível frequentemente requer o *upgrading*, uma vez que o combustível produzido é melhor, tanto maior for o teor de compostos não oxigenados em sua composição.

O bio-óleo pode ser também adicionado ao insumo de refinarias de petróleo a fim de produzir biocombustíveis de segunda e terceira geração; ou como precursor de produtos de maior valor agregado em processos da indústria química (METTLER *et al.*, 2012; SHEN *et al.*, 2015; DOUMER *et al.*, 2015; CZERNIK e BRIDGWATER, 2004).

Além de delimitar sua aplicação, as características do bio-óleo podem justificar as estratégias para transporte, armazenamento e aplicação. A principal técnica empregada para análise da composição do bio-óleo é a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/MS). Para isso, as condições experimentais mais utilizadas na literatura são apresentadas na Tabela II.7.

Tabela II.7: Condições experimentais de cromatografia gasosa/espectrometria de massas utilizadas para análise de bio-óleo.

| Fonte de biomassa | Coluna | Solvente | Fluxo na coluna (mL/min) | Scan (m/z) | Programação de temperatura | Split | Referência |
|---------------------|---|---|--------------------------|------------|--|-------|-------------------------------|
| Casca de soja | fase aquosa Rtx-Wax (30 x0,25x0,25) e fase orgânica Rtx-5ms (30 x0,25x0,25) | Fase aquosa:metanol fase orgânica: 99% clorofórmio PA + 1% etanol | He; 1,56 | — | 40-80°C; 5°C/min 80-250°C; 5°C/min 250°C; 10 min | 1:10 | Oliveira (2015) |
| Folhas de bananeira | HP-5 | Injeção direta | He; 2,2 | 30-450 | — | 1:50 | Krohl (2014) |
| Sorgo sacarino | Rtx-1701 | Metanol | 3 | — | 45°C por 4 min 45–280°C; 3°C/min | 1:30 | Carvalho <i>et al.</i> (2017) |
| Lodo de esgoto | BPX-5 (50 x0,22x0,25) | Corte de solvente:3,05 min | He; 1,15 | 40-400 | — | 1:200 | Alvarez <i>et al.</i> (2015) |
| Eucalipto | OV-5 DB-Wax | Corte de solvente: 7 min | He; 1,2 mL/min | 50-550 | 60; 0,2 min; 60-300; 3°C/min;300; 10 min 230; 20 min | 1:10 | Torri (2013) |

O teor de água no produto líquido varia entre 15 e 35% em peso, o que representa um sério inconveniente para muitas aplicações potenciais. A presença da água nestes níveis reduz o poder calorífico para valores menores que 19 MJ/kg, bem inferiores aos apresentados pelos óleos combustíveis convencionais (42-44 MJ/kg). O poder calorífico influencia diretamente na possibilidade de aplicação deste produto como combustível, visto que corresponde à quantidade de calor produzido quando o material é levado à combustão completa (TORRI, 2013).

O pH do bio-óleo está entre 2 e 4, devido aos ácidos carboxílicos (principalmente o ácido fórmico e o acético), devendo ser armazenado em aço inoxidável ou poliolefinas. O teor de sólidos deve ser devidamente quantificado já que, em grande quantidade, podem causar o envelhecimento do bio-óleo.

Em suma, no âmbito do reaproveitamento de resíduos agroindustriais, a revisão da literatura evidenciou que os resíduos de coco e de malte são materiais com potencial de aproveitamento por termoconversão e que há vertentes a serem exploradas pela pesquisa sobre pirólise em leito de jorro com esse objetivo.

Ficou clara a importância do profundo conhecimento da composição matéria-prima, em detrimento informações generalizadas da literatura, para avaliar o potencial energético destes materiais visando substituir fontes não-renováveis e contribuindo para uma maior densificação energética destes resíduos através da pirólise.

Para a adequada operação do reator de pirólise em leito de jorro, mostrou-se relevante o estudo fluidodinâmico também particularizado, para viabilizar a obtenção de condições de mistura homogênea.

Assim, muito das escolhas na metodologia empregada no decorrer deste estudo foi baseada na revisão da literatura exposta neste capítulo. A revisão bibliográfica contribuiu também para a interpretação crítica dos resultados obtidos e apresentados nos capítulos subsequentes.

CARACTERIZAÇÃO E SELEÇÃO DA BIOMASSA

A seleção da matéria-prima utilizada em uma planta de pirólise é o principal fator sobre o rendimento e a qualidade do bio-óleo obtido.

Nesse sentido, a escolha da tecnologia de conversão apropriada deve ser baseada nas propriedades físicas e químicas da fonte pré-selecionada.

Neste trabalho foram avaliadas duas fontes de biomassa: resíduos de coco (*Cocos nucifera* L.) e resíduo de cervejaria (malte de cevada pura). Nesta etapa foram investigadas as propriedades físico-químicas, o comportamento da degradação térmica e os produtos gerados a partir da pirólise destas fontes conforme esquematizado na Figura III.1.

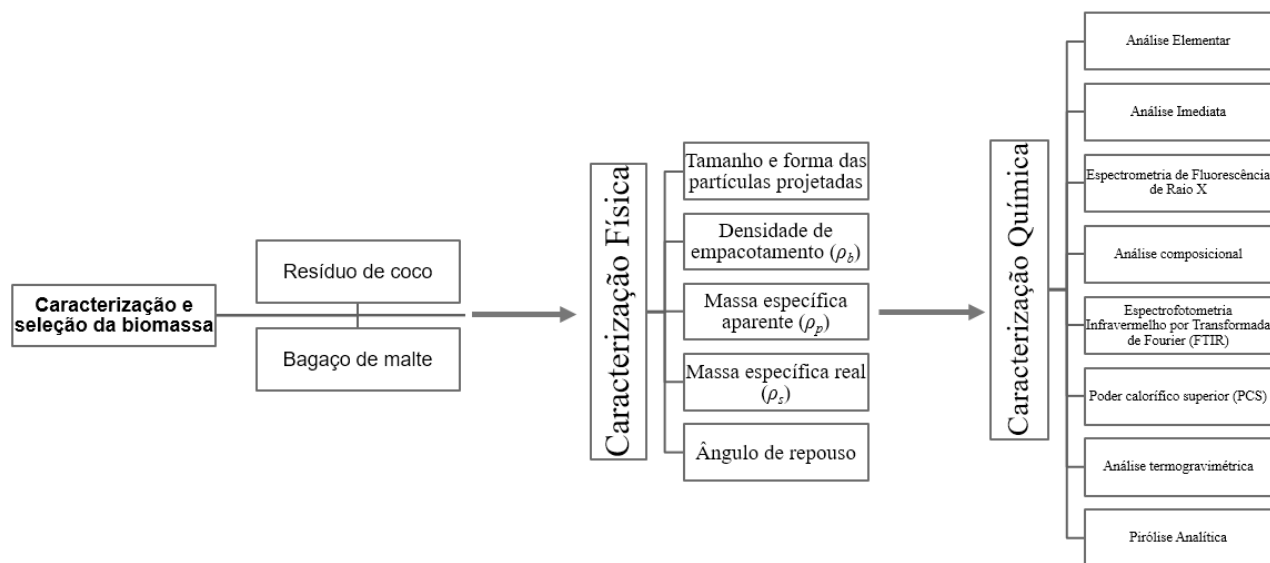


Figura III.1: Análise de caracterização realizadas neste trabalho.

III.1. Materiais

Os resíduos de coco (*Cocos nucifera* L.) utilizados neste estudo foram obtidos no Parque do Sabiá em Uberlândia, Minas Gerais. A preparação das amostras para

caracterização consistiu na abertura do fruto e separação manual do endocarpo conforme a Figura III.2.

O material foi moído em um moinho de facas e martelos (Agrícola Bandeirantes Ltda., DPM-JUNIOR) com rotação de 3500 rpm, no laboratório do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

O material foi seco em estufa a $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ por 24h e submetido ao peneiramento, utilizando um conjunto de peneiras (Bertel) sob agitação mecânica (Resch, AS200) com amplitude de vibração de 1,5 mm/s e 10 min de agitação, de modo que foram separadas partículas na faixa de $1,70 \leq d_{\#} \leq 4,75$ mm.

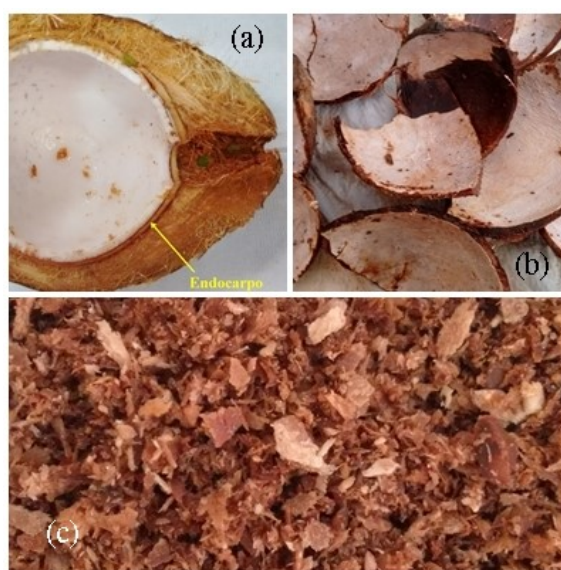


Figura III.2: Detalhes da amostra de coco: (a) *in natura*, aberto; (b) do endocarpo separado e (c) do endocarpo após a moagem.

O resíduo de malte (Figura III.3) utilizado neste estudo foi fornecido pela microcervejaria ÜBERBRÄU, situada em Uberlândia-MG, a partir de um processo que emprega 100% de malte de cevada, sem adição de cereais adjuntos.

O material foi classificado por peneiramento após a secagem em estufa a $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ por 24h e foram separadas partículas com $1,70 \leq d_{\#} \leq 4,75$ mm.



Figura III.3: Bagaço de malte de cevada pura antes e após o processo de secagem.

Para execução da pirólise rápida, areia é adicionada à biomassa com intuito de aumentar a estabilidade fluidodinâmica e promover o aquecimento da biomassa. A areia utilizada neste estudo foi areia padronizada grossa (#16) comercializada pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas.

III.2. Metodologia Experimental

III.2.1. Caracterização Física da Biomassa

III.2.1.1. Tamanho e forma das partículas

O tamanho e a forma das partículas de bagaço de coco, bagaço de malte e areia (inerte) (Figura III.4) foram determinados, em triplicata, utilizando-se um analisador dinâmico de partículas a seco (Microtrac PartAn^{3D}).

Com auxílio do equipamento foi possível capturar imagens da área projetada das partículas em queda livre. A quantidade de amostra foi escolhida para que se fizesse a contagem de pelo menos 10.000 partículas conforme recomendado pelo fabricante.

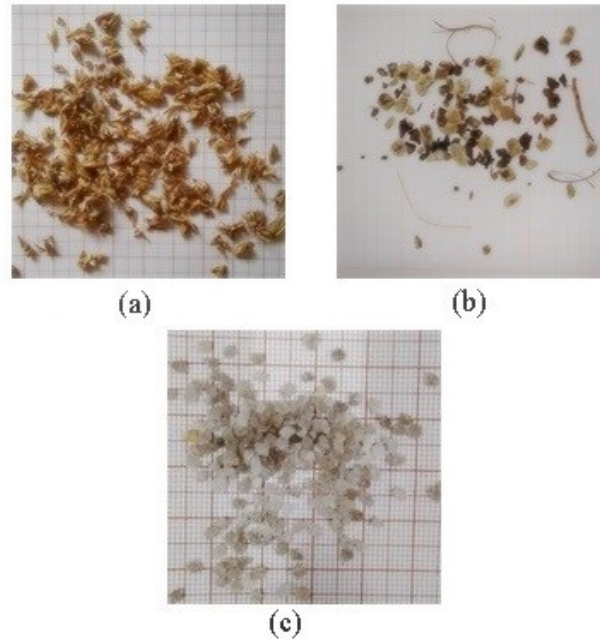


Figura III.4: Amostras secas de (a) bagaço de malte, (b) casca de coco e (c) areia.

Deste modo obteve-se uma distribuição de frequência para cada material e os valores médios de parâmetros tais como: diâmetro de área equivalente, esfericidade (ϕ), circularidade (\mathcal{C}) e razão de aspecto (RA) para cada conjunto de partículas. As definições utilizadas pelo *software* do equipamento são apresentadas na Tabela III.1.

Tabela III.1: Parâmetro de tamanho e forma analisados.

| Parâmetro | Forma de cálculo | |
|-----------------------------------|---|---------|
| Diâmetro de área equivalente | $d_a = \left(\frac{4A}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$ | (III.1) |
| Diâmetro de perímetro equivalente | $d_p = \frac{P}{\pi}$ | (III.2) |
| Esfericidade (ϕ) | $\phi = \frac{d_a}{d_p}$ | (III.3) |
| Circularidade (\mathcal{C}) | $\mathcal{C} = \frac{4\pi A}{P^2} = \left(\frac{d_a}{d_p} \right)^2$ | (III.4) |
| Razão de aspecto (RA) | $RA = \frac{W}{F}$ | (III.5) |

Fonte: Manual de operação do analisador Microtrac PartAn^{3D}.

Na Tabela III.1, A e P são a área e o perímetro da esfera da mesma área de projeção da partícula, F e W são o comprimento de Feret e a largura da partícula, os quais correspondem à máxima e à mínima distância entre duas retas paralelas tangentes à projeção da partícula, respectivamente.

De posse das distribuições granulométricas obtidas via análise de imagens, os parâmetros dos modelos de distribuição de Gates/Gaudin/Shumman (GGS), Rosin/Rammeler/Bennet (RRB) e Sigmóide foram estimados para as amostras de biomassa e de areia conforme as Equações (III.6-8), respectivamente.

$$Y = \left(\frac{d_{pv}}{d^*} \right)^n \quad (\text{III.6})$$

$$Y = 1 - \exp \left[- \left(\frac{d_{pv}}{d^*} \right)^n \right] \quad (\text{III.7})$$

$$Y = \frac{1}{1 + \left(\frac{d^*}{d_{pv}} \right)^n} \quad (\text{III.8})$$

O diâmetro médio de Sauter das amostras também foi determinado empregando a Eq. (III.9):

$$d_s = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_{pv}}} \quad (\text{III.9})$$

em que d_{pv} o diâmetro médio das peneiras virtuais $d_{pv} = \frac{d_{n-1} + d_n}{2}$.

III.2.1.2. Densidade de empacotamento do leito (ou *bulk*)

O valor da densidade de empacotamento denso (ρ_b) foi determinado em triplicata. Inicialmente, registrou-se a temperatura e efetuou-se a calibração do volume de uma proveta com água destilada.

Em seguida, o material foi adicionado à proveta até atingir o mesmo volume. A compactação do material foi feita com intervalos de batidas executadas mecanicamente sobre uma superfície rígida. O material foi considerado compactado quando não houve mais alteração da massa (CARDOSO *et al.*, 2013; FARIAS, 2012).

III.2.1.3. Massa específica aparente

A massa específica aparente (ρ_p) das amostras foi determinada, em triplicata, através de picnometria líquida usando éter de petróleo (Vetec, P.A; $\rho_l = 0,64 \text{ g/cm}^3$) (CARDOSO *et al.*, 2013) para as biomassas e água para a areia, após a aferição do volume dos picnômetros com água destilada e registro da temperatura.

III.2.1.4. Massa específica real

A massa específica real das partículas (ρ_s) foi determinada através de picnometria gasosa em um picnômetro a gás hélio (Micromeritics, Accupyc 1331, precisão de 10^{-4} g/cm^3).

O equipamento foi calibrado para realizar 5 medidas de cada amostra, sendo o valor final a média entre as medidas. As condições utilizadas foram: temperatura média $24,0^\circ\text{C}$, taxa de equilíbrio de $6,9 \text{ Pa/min}$ e um número de 20 purgas, com a pressão de preenchimento de 130 MPa em um recipiente com volume de $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$.

III.2.1.5. Ângulo de repouso

Para caracterização da escoabilidade da biomassa e da areia, foram determinados os ângulos de repouso estático e dinâmico, através dos aparatos experimentais apresentados na Figura III.5.

Para determinação do ângulo de repouso estático (α), o material foi depositado sobre um plano horizontal (Figura III.5a). O ângulo máximo formado entre as duas bases em que não havia escoamento do material particulado foi lido através de um transferidor fixado na base inferior. Esta medida foi similar a metodologia empregada por Wang *et al.* (2010).

A determinação do ângulo de repouso dinâmico (θ_d) foi realizada utilizando-se um tambor rotativo de acrílico com diâmetro de $0,10 \text{ m}$ e altura de $0,12 \text{ m}$ (Figura III.5b). Preencheu-se o tambor até metade de seu volume com o material particulado e acionou-se a rotação do mesmo. Para determinação do ângulo referente à biomassa, a velocidade de rotação foi de $3,2 \text{ rpm}$ e para a areia, foi de $6,4 \text{ rpm}$.

Após cinco ciclos completos de rotação, foram registradas fotografias a fim de que a leitura do ângulo formado em um plano paralelo ao eixo de rotação e a superfície do material no cilindro pudesse ser feita com auxílio do *software* Image J.

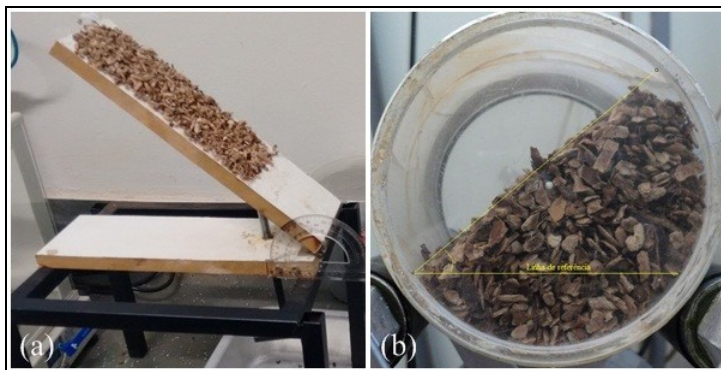


Figura III.5: Aparato experimental para determinação dos ângulos de repouso (a) estático e (b) dinâmico.

III.2.2. Caracterização Química da Biomassa

III.2.2.1. Composição Elementar

Amostras secas de biomassa foram submetidas à análise elementar usando o equipamento CHNS/O 2400 da Perkin Elmer do Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia – IQUFU. Por esta técnica foram determinados os teores de carbono (%C), hidrogênio (%H), nitrogênio (%N) e enxofre (%S) presentes na amostra.

O teor de oxigênio foi calculado pela diferença excluindo-se também o teor de cinzas, conforme a Eq. (III.10) (BASU, 2010):

$$\%O = 100 - \%C - \%H - \%S - \%Cinzas \quad (III.10)$$

III.2.2.2. Composição Imediata

A caracterização de partículas de biomassa em termos da análise imediata foi realizada em triplicata conforme normas recomendadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) em conjunto com a metodologia recomendada pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM).

Teor de umidade

O teor de umidade nas amostras foi determinado com bases nas normas NBR 8112/86 e ASTM E871-82. Uma amostra de $2 \pm 0,01$ g foi colocada em estufa (Marconi, MA033) dentro de um recipiente inerte a $105 \pm 3^\circ\text{C}$. Após 2 h, a amostra foi retirada da estufa e colocada em dessecador para que a massa da mesma fosse medida após o arrefecimento.

Em seguida, recolocou-se o conjunto na estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$, repetindo-se o processo de arrefecimento e pesagem a cada 1 h até que a diferença de massa medida entre duas pesagens sucessivas fosse inferior a 0,2% da massa total, ou seja, 0,004 g.

O teor de umidade na amostra foi determinado conforme a Eq. (III.11):

$$\%Umidade = \frac{m_i - m_f}{m_i - m_c} \quad (\text{III.11})$$

Teor de voláteis

O teor de voláteis das amostras secas foi determinado conforme as normas NBR 8112/86 e ASTM E872-82. Tomando-se o cuidado de evitar a exposição atmosférica, pesou um cadinho com tampa e colocou-se aproximadamente 1 g de amostra.

Em seguida, o cadinho tampado foi inserido em uma mufla, mantida a uma temperatura de $950 \pm 20^\circ\text{C}$. Após 7 minutos, retirou-se o cadinho da mufla e, sem destampá-lo, deixou-se esfriar em um dessecador antes de pesá-lo.

O teor de voláteis na amostra foi calculado conforme a Eq. (III.12):

$$\%Voláteis = \frac{m_i - m_f}{m_i - m_c} \quad (\text{III.12})$$

Teor de Cinzas

O teor de cinzas foi determinado segundo as normas NBR 8112/86 e ASTM E1534-93. Em um cadinho previamente aquecido em mufla e resfriado no dessecador, colocou-se $2 \pm 0,02$ g de amostra. O conjunto foi levado à mufla.

Ligou-se a mufla para operar a $700 \pm 10^\circ\text{C}$ aquecendo com taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A amostra permaneceu a esta temperatura por 4 horas. O percentual de cinzas na amostra foi calculado conforme a Eq. (III.13):

$$\%Cinzas = \frac{m_f - m_c}{m_i - m_c} \quad (\text{III.13})$$

Carbono Fixo

O teor de carbono fixo nas amostras foi determinado pela diferença conforme a Eq. (III.14) (NBR 8112/86; ASTM D3172).

$$\%Carbono = 100 - \%Voláteis - \%Cinzas \quad (\text{III.14})$$

III.2.2.3. Espectrometria de Fluorescência de Raio X (FRX)

A composição mineral da biomassa foi determinada a partir de análise semi-quantitativa feita por espectroscopia de fluorescência de raio X, em triplicata. A análise foi realizada através de um espectrômetro pré-calibrado (S8 TIGER, Bruker) no Laboratório Multiusuário II da FEQUI/UFU.

Para tanto foram pesados 4,5 g da amostra seca. A biomassa foi misturada a 0,5 g de um ligante (Multimix, PXR-200) e a mistura foi homogeneizada. Posteriormente, foram confeccionadas pastilhas de diâmetro de 34 mm com auxílio de uma prensa hidráulica manual com carga aplicada 300 kN durante 30 s.

A aquisição dos dados feita através do pacote de análise padronizado (QUANT-EXPRESS). Os valores obtidos foram utilizados para calcular os índices de deposição preditiva conforme apresentado na Tabela III.2.

Tabela III.2: Índices de deposição preditiva

| Índice | Fórmula e critério de deposição |
|--------------------------------|---|
| Razão ácido/base | $R_{b/a} = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O + P_2O_5}{SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3}$ <p>Baixo: <0,5 Médio: 0,5-1,0 Alto: > 1,0</p> |
| Índice de escorificação | $R_s = R_{b/a} \cdot S$ <p>Baixo: <0,6 Médio: 0,6-2,0 Alto: > 2,0</p> |
| Índice de incrustação | $F_u = R_{b/a} \cdot (K_2O + Na_2O)$ <p>Baixo: <0,6 Alto: 0,6-40 Extremamente alto: > 40</p> |
| Índice alcalino | $IA = \frac{1}{HHV} \cdot cinzas \cdot (K_2O + Na_2O)$ <p>Incrustação provável: > 0,17 certa: > 0,34</p> |
| Parâmetro I | $I = \frac{CaO + MgO}{K_2O + Na_2O}$ <p>Não sinteriza: > 2</p> |
| Índice de temperatura de fusão | $IF = \frac{SiO_2 + K_2O + P_2O_5}{CaO + MgO}$ <p>A tendência aumenta com o valor de IF</p> |

Fonte: García *et al.* (2015)

III.2.2.4. Composição da biomassa lignocelulósica

A determinação dos teores de extrativos, hemicelulose, celulose e lignina presentes nos resíduos foi realizada conforme a metodologia apresentada por MORAIS (2010), em duplicata.

Determinação de extrativos

Um cartucho para extração por Soxhlet foi preparado com 4 g de amostra seca. Ao balão de vidro, adicionou-se 150 mL de acetona e conectou-se ao extrator.

O conjunto balão-extrator foi colocado em uma manta aquecedora e conectado ao condensador. Ajustou-se o número de refluxos para 6 refluxos por hora, durante 4h de extração.

Após esse tempo, o balão contendo solvente e extrativos foi removido, e o solvente foi recuperado até que o volume final no balão fosse de aproximadamente 20 mL.

O extrato foi transferido para um recipiente de pesagem utilizando-se pequenos volumes do solvente fresco para que não houvesse perdas, e sempre manuseando o recipiente com pinças, para evitar contaminações.

O recipiente foi levado a estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por uma hora. Em seguida, o material foi levado para resfriar em dessecador, por aproximadamente 30 minutos. Posteriormente, mediu-se sua massa final.

O teor de extrativos foi calculado através da Eq. (III.15):

$$\% \text{Extrativos} = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_3} \right) \times 100 \quad (\text{III.15})$$

em que m_1 é a massa de extrativos (g) e m_2 é a massa do resíduo de solvente (g) e m_3 é a massa seca de amostra (g).

Teor de lignina

O teor de lignina insolúvel foi determinado pelo método Klason. Inicialmente pesou-se 1 g de amostra moída, seca e sem extrativos, a qual foi colocada em um almofariz contendo 17,0 mL de ácido sulfúrico 72% (m/m), resfriado em geladeira, antes do uso.

Posteriormente, a amostra foi macerada e a mistura resultante foi posta em repouso por 24 h, em temperatura ambiente.

Após o repouso, a amostra foi transferida para um balão de 1L e foi adicionado 345 mL de água destilada para que a concentração de ácido sulfúrico reduzisse a 4%. A nova solução foi mantida sob aquecimento e refluxo por 4 horas, contadas a partir do início da fervura.

Subsequentemente, em temperatura ambiente, filtrou-se a lignina insolúvel em funil de vidro sinterizado – ASTM tipo C ou 4 –, previamente seco e tarado, lavando com água várias vezes (até que o pH da solução fosse próximo de 7). Coletou-se o filtrado para análise posterior de lignina Klason solúvel.

A lignina insolúvel foi seca em estufa, a $105 \pm 2^\circ\text{C}$, até massa constante, resfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado.

O teor de lignina insolúvel foi calculado conforme a Eq. (III.16):

$$\%Lignina = \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \times 100 \quad (\text{III.16})$$

em que m_1 é a massa seca de lignina insolúvel (g) e m_2 é a massa seca de amostra (g).

Para a determinação da lignina solúvel, utilizou-se o filtrado da determinação da lignina Klason insolúvel para uma varredura da absorbância de 280 nm (A_{280}) a 215 nm (A_{215}) com auxílio de espectrômetro UV/VIS (Beckman, modelo DU-7).

$$\%Lignina_{insolúvel} = \frac{4,53A_{215} - A_{280}}{300} \quad (\text{III.17})$$

Teor de celulose

Inicialmente determinou-se o teor de holocelulose. Para isso, adicionaram-se 3 g de biomassa, seca e sem extrativos, e 120 mL de água destilada em um erlenmeyer de 250 mL, o qual foi posto em um banho termostatzado, a temperatura de $70 \pm 2^\circ\text{C}$.

Em seguida, foram adicionados 1 mL de ácido acético glacial e 2,5 g de hipoclorito de sódio, tomando-se o cuidado de vedar imediatamente o erlenmeyer a fim de evitar a perda do gás produzido.

Passado o período de 1h mantido sob agitação constante, fez-se nova adição das alíquotas de ácido acético glacial e hipoclorito de sódio, repetindo mais duas vezes a cada uma hora.

Em seguida, a solução foi resfriada à 10°C e então filtrada em funil de vidro sinterizado nº2, previamente seco e tarado. Durante a filtração, procedeu-se a lavagem com água destilada a 5°C até que o filtrado apresentasse coloração esbranquiçada e que o pH do eluído se igualasse ao da água de lavagem.

Após a filtração, o resíduo fibroso foi seco em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ até massa constante sendo posteriormente arrefecidas em dessecador e pesadas.

O teor de holocelulose foi calculado conforme a Eq. (III.18)

$$\%Holocelulose = \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \times 100 \quad (\text{III.18})$$

em que m_1 é a massa seca de holocelulose (g) e m_2 é a massa seca de amostra (g).

Para obtenção do teor de celulose, adicionaram-se 15 mL de solução de NaOH (17,5%) à 1,0 g da holocelulose seca em um erlenmeyer de 250 mL. Após 2 min, triturou-se a amostra por 8 min. Em seguida, adicionaram-se 40 mL de água destilada e transferiu-se a solução para o aparato de filtração.

Filtrou-se a solução em filtro sinterizado nº2, lavando-se o filtrado com água destilada até que o pH do filtrado fosse próximo ao da água utilizada.

O resíduo fibroso foi então levado à estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ até que atingisse massa constante. Posteriormente, a amostra foi arrefecida em dessecador e pesada.

O teor de celulose na biomassa foi calculado conforme a Eq. (III.19):

$$\%Celulose = \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \times 100 \quad (\text{III.19})$$

em que m_1 é a massa seca de celulose (g) e m_2 é a massa seca de holocelulose (g).

Teor de hemicelulose

O teor de hemicelulose foi determinado a partir da diferença entre os teores de holocelulose em relação à massa inicial de amostra seca e celulose, conforme a Eq. (III.20).

$$\%Hemicelulose = \%Holocelulose - \%Celulose \quad (\text{III.20})$$

III.2.2.5. Espectrofotometria Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho da biomassa foram obtidos através do espectrofotômetro Shimadzu IR-Prestige 21, em modo de absorbância, no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. Para isso foram feitas pastilhas com uma mistura de biomassa macerada e KBr (1:100 m/m). A análise foi feita na faixa espectral de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, com $32\text{ scans}\cdot\text{min}^{-1}$ e resolução de 4 cm^{-1} .

III.2.2.6. Poder calorífico

O poder calorífico superior das amostras de biomassa foi determinado, conforme norma ASTM D240-09, utilizando uma bomba calorimétrica IKA C2000 no Laboratório Multiusuário do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe.

Uma amostra de aproximadamente 1 g foi inserida na bomba, a qual foi hermeticamente fechada e pressurizada com oxigênio a aproximadamente 30 bar. Em seguida, a bomba foi instalada num calorímetro contendo água e a ignição do produto foi feita utilizando um fio de algodão com conexão elétrica externa.

A temperatura da água foi mantida a 20°C antes e após o processo de ignição através de um agitador ao redor da bomba para garantir a uniformidade (ALMEIDA, 2008).

III.2.2.7. Análise termogravimétrica

Os ensaios termogravimétricos dinâmicos foram realizados com auxílio de um analisador termogravimétrico (modelo DTG-60H, Shimadzu) no Laboratório de Análises Químicas do Programa de Pós-graduação em Energia na Universidade Federal do Espírito Santo.

A massa de amostra submetida à análise foi de $6,56 \pm 0,55$ mg. O experimento foi realizado em atmosfera inerte com fluxo de 50 mL/min de N₂ na faixa de temperatura de 30 a 900°C, com taxas de aquecimento 5, 10, 20, 30, 40 e 50 °C/min.

Estudo cinético de decomposição térmica da biomassa

A partir dos dados TGA, a conversão (X) foi calculada de acordo com a Eq. (III.21):

$$X = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_\infty} \quad (\text{III.21})$$

em que m_o é a massa inicial, m_∞ é a massa residual, e m_t é uma massa instantânea.

A taxa de conversão pode ser descrita em termos do produto de duas funções como apresentado anteriormente (Eq. (II.2)): um termo de dependência térmica $k(T)$ e outro dependendo da conversão $f(X)$.

$$\frac{dX}{dt} = k(T) \cdot f(X) \quad (\text{II.2})$$

O modelo de reações paralelas independentes (RPI) foi aplicado neste trabalho. Nele, a degradação de cada subcomponente é considerado individualmente, em uma decomposição potencialmente simultânea (SANTOS *et al.*, 2012a). Foram avaliados quatro componentes para as fontes de biomassa em estudo: extrativos, celulose, hemicelulose e lignina.

Deste modo, a taxa de conversão para cada componente pode ser escrita conforme a Eq. (III.22):

$$\frac{dX_i}{dt} = k_{oi} \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right) (1 - X_i)^{n_i} \quad (\text{III.22})$$

em que X_i , k_{oi} , E_{ai} e n_i são, respectivamente, a conversão, o fator pré-exponencial, a energia de ativação e a ordem aparente de reação de cada subcomponente.

A taxa de reação geral é obtida pela adição das taxas de reação parcial, considerando a fração mássica de cada subcomponente (c_i), conforme a Eq. (III.23):

$$\frac{dX}{dt} = -\sum_{i=1}^{n_c} c_i \frac{dX_i}{dt} \quad (\text{III.23})$$

em que n_c é o número total de componentes. Neste caso, quatro.

Assim, a perda de massa ao longo do tempo foi calculada pela Eq. (III.24):

$$\frac{dm^{calc}}{dt} = -(m_o - m) \sum_{i=1}^{n_c} c_i \frac{dX_i}{dt} \quad (\text{III.24})$$

Para extrativos, celulose e hemicelulose foi assumida uma cinética de reação de primeira ordem. Já a pirólise da lignina foi considerada como sendo descrita por uma cinética de reação de terceira ordem (SANTOS *et al.*, 2012a; ALVARENGA *et al.*, 2016).

Um algoritmo baseado no método de evolução diferencial implementado em Matlab R2013a foi utilizado para estimar os parâmetros cinéticos (SANTOS *et al.*, 2012b). A função objetivo minimizada foi a soma dos quadrados dos resíduos, conforme a Eq. (III.25):

$$O.F._{DTG} = \sum_{j=1}^N \left(\left(\frac{dm}{dt} \right)_j^{obs} - \left(\frac{dm}{dt} \right)_j^{calc} \right)^2 \quad (\text{III.25})$$

em que o subíndice j se refere aos pontos de dados utilizados; N é o número de dados experimentais de cada execução; $(dm/dt)_{obs}$ é o valor da taxa de perda de massa observado experimentalmente e $(dm/dt)_{calc}$ é o valor calculado pela Eq. (III.19), com um dado conjunto de parâmetros (ALVARENGA *et al.*, 2012).

Os desvios entre as curvas TG e DTG observadas e calculadas do conjunto ótimo de parâmetros foram calculados conforme as Eq. (III.26a) e (III.26b), a fim de se comparar os ajustes obtidos com outros encontrados na literatura.

$$FIT_{TG}(\%) = 100 \sqrt{(O.F._{TG})/N} / \max(|m_j^{obs}|) \quad (III.26a)$$

$$FIT_{DTG}(\%) = 100 \sqrt{(O.F._{DTG})/N} / \max(|(dm/dt)_j^{obs}|) \quad (III.26b)$$

III.2.2.8. Pirólise Analítica acoplada com cromatografia e espectrometria de massas (Pi-GC/MS)

A pirólise analítica dos resíduos de coco e de malte foi realizada a 350, 450, 550, 650 e 750°C sob atmosfera inerte de hélio ultra puro 5.0 em um micropirolisador CDS Pyroprobe® 5200 no Laboratório de Separação de Sólido-Fluido da Faculdade de Engenharia Química da UFU.

A amostra (na ordem de µg), previamente seca em estufa a 80°C e com diâmetro de peneira inferior a 100 *mesh*, foi colocada em um capilar de quartzo, com diâmetro de 1,9 mm e comprimento de 25 mm, envolta em lã de quartzo (inerte).

Em seguida, o conjunto foi inserido no micropirolisador, próximo a uma resistência de platina. A temperatura da amostra foi elevada até a temperatura de reação a 20°C/ms e então a resistência permaneceu aquecida por 10 s.

Os vapores gerados durante a piólise foram diretamente analisados por um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS QP2010 Plus) em coluna capilar Rtx-1701 (60m x 0.25mm x 0.25µm) com gás hélio como gás de arraste (1 mL/min).

A válvula do pirolisador e linha de transferência entre este e o cromatógrafo permaneceram a 280°C. As temperaturas do injetor, da interface e da fonte de ionização foram mantidas a 250°C, 270°C e 275°C, respectivamente.

A programação de temperatura utilizada no forno do cromatógrafo foi a seguinte: temperatura inicial de 45°C mantida por 4 minutos e em seguida aquecida até 280°C a uma taxa de 3°C/min. A razão de *split* empregada foi de 1:100.

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

III.3. Resultados e Discussão

III.3.1. Propriedades físicas da biomassa

O conhecimento da distribuição granulométrica da biomassa precede o dimensionamento do alimentador, pois a heterogeneidade das biomassas é um dos fatores que dificultam sua alimentação ao reator. Na Figura III.6 apresenta-se a distribuição granulométrica cumulativa em função do diâmetro.

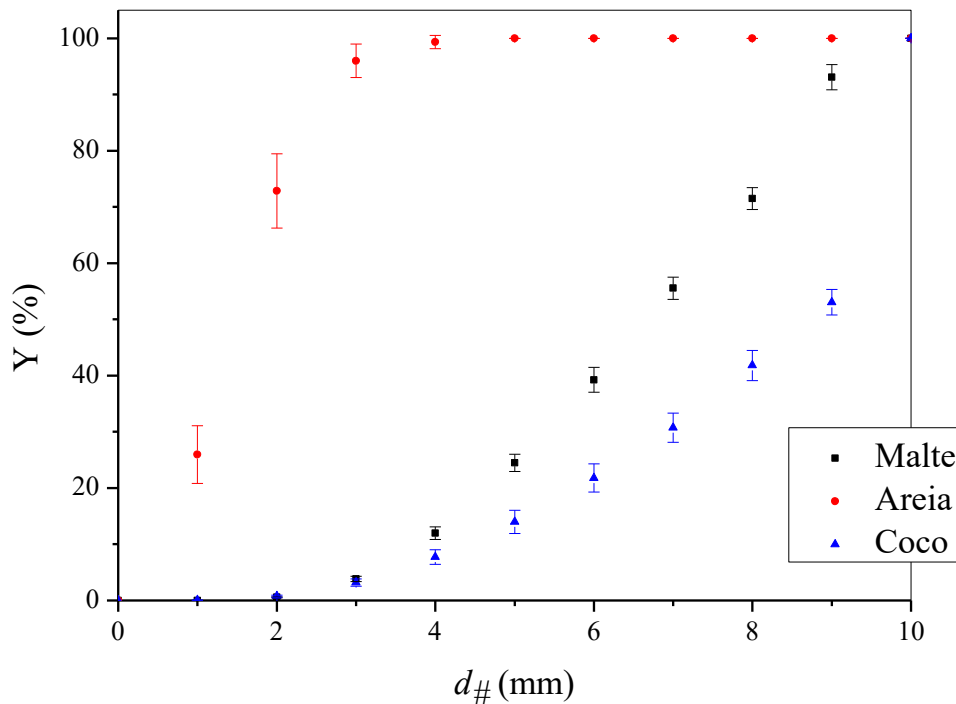


Figura III.6: Distribuição granulométrica das amostras de biomassa e areia.

A partir das distribuições obtidas, executou-se o ajuste dos modelos de distribuição granulométrica, como mostrado na Tabela III.3.

Com base no coeficiente de determinação e na distribuição dos resíduos, o GGS foi o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais para o coco, sendo que para este modelo o parâmetro d^* representa o tamanho máximo de partícula.

Já o modelo RRB foi o mais adequado para o bagaço de malte e a areia. O parâmetro d^* estimado por esse modelo corresponde ao tamanho da partícula para $Y=0,632$, ou seja, o diâmetro em que 63,2% das partículas são menores que ele.

Tabela III.3: Parâmetros ajustados para os modelos de distribuição granulométrica das partículas em estudo.

| Resíduo de coco | | | |
|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|
| Parâmetros | GGS | RRB | Sigmóide |
| d^* | $10,24 \pm 0,19$ | $8,82 \pm 0,28$ | $8,01 \pm 0,31$ |
| n | $3,29 \pm 0,36$ | $4,47 \pm 0,87$ | $5,73 \pm 1,40$ |
| R^2 | 0,9689 | 0,9300 | 0,9033 |
| Bagaço de malte | | | |
| Parâmetros | GGS | RRB | Sigmóide |
| d^* | $9,65 \pm 0,16$ | $7,28 \pm 0,08$ | $6,43 \pm 0,14$ |
| n | $2,03 \pm 0,15$ | $3,68 \pm 0,21$ | $5,34 \pm 0,60$ |
| R^2 | 0,9857 | 0,9949 | 0,9828 |
| Areia | | | |
| Parâmetros | GGS | RRB | Sigmóide |
| d^* | $6,99 \pm 1,29$ | $1,76 \pm 0,00$ | $1,41 \pm 0,03$ |
| n | $0,30 \pm 0,09$ | $2,13 \pm 0,01$ | $3,30 \pm 0,19$ |
| R^2 | 0,6515 | 0,9999 | 0,9932 |

Além do tamanho, a forma das partículas afeta diretamente a fluidodinâmica do processo. Por exemplo, a irregularidade das partículas de biomassa é um dos principais fatores que dificulta o funcionamento dos alimentadores nos reatores pirólise.

Os parâmetros de tamanho e forma das partículas foram determinados usando a imagem da sua área projetada. Os parâmetros médios de tamanho e forma dos materiais em estudo são apresentados na Tabela III.4.

Tabela III.4: Propriedades físicas das partículas em estudo.

| Material | d_a (mm) | d_s (mm) | ϕ | RA | \mathcal{C} |
|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Coco | $5,56 \pm 2,83$ | $8,42 \pm 0,21$ | $0,80 \pm 0,09$ | $0,55 \pm 0,18$ | $0,65 \pm 0,14$ |
| Malte | $3,90 \pm 1,97$ | $5,85 \pm 0,14$ | $0,78 \pm 0,10$ | $0,48 \pm 0,18$ | $0,61 \pm 0,16$ |
| Areia padronizada | $1,58 \pm 0,77$ | $2,26 \pm 0,13$ | $0,79 \pm 0,11$ | $0,54 \pm 0,19$ | $0,63 \pm 0,16$ |

A areia é adicionada à biomassa para auxiliar no aquecimento e na fluidodinâmica dentro do reator. A segregação destas partículas no interior do reator está relacionada à razão entre os diâmetros e densidades dos materiais. Para misturas binárias de partículas com mesma densidade, quanto maior a razão de diâmetro, mais acentuada é a segregação. Pode ser visto na Tabela III.4 que, neste caso, deve ser esperada segregação menos severa entre o bagaço de malte e a areia, dado que a razão de diâmetro deles é menor.

Ambas as biomassas apresentaram esfericidade próxima à da areia e maior que 0,5, o que indica que elas devem apresentar comportamento similar ao de partículas regulares ($\phi > 0,8$) (XAVIER, 2016).

Além da esfericidade, a razão de aspecto e circularidade são também parâmetros de forma importantes (OLIVEIRA, 2015). Demais informações que complementam a caracterização física das biomassas e areia via análise de imagens são apresentadas na Tabela III.5.

Tabela III.5: Propriedades físicas das amostras de biomassa.

| Material | $d_{\#}$ (mm) | ρ_b (kg/m³) | ρ_p (kg/m³) | ρ_s (kg/m³) | α (°) | θ_d (°) | <i>Geldart</i> |
|-----------------|---------------------------------|---|---|---|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| Coco | 3,23 | 238 ± 34 | 766 ± 26 | 1575 ± 50 | 57 ± 2 | 41 ± 3 | <i>D</i> |
| Malte | 3,23 | 180 ± 8 | 828 ± 69 | 1386 ± 4 | 57 ± 1 | 43 ± 0 | <i>D</i> |
| Areia | 1,85 | 1512±11 | 2628±142 | 2684±2 | 48 ± 2 | 33 ± 2 | <i>D</i> |

A operação de uma planta de pirólise com partículas de biomassa de tamanho pequeno é preferível, devido ao fato de que isso resulta em elevada área superficial, o que favorece as taxas de devolatilização.

Embora as partículas utilizadas neste trabalho sejam grandes (Tabela III.5), elas são do tamanho adequado para operação em leito de jorro, ou seja, pertencem à classe das partículas D da classificação de Geldart, sendo assim para estes materiais o uso do leito de jorro é recomendado (XAVIER, 2016).

Assim como o tamanho das partículas, a massa específica é um parâmetro importante na consideração da segregação de misturas em leito móvel, além de afetar o manuseio e as taxas de alimentação na unidade pirolítica (BROWN, 2011). A massa específica das biomassas em estudo (Tabela III.5) está na faixa de outras biomassas

previamente investigadas em processos de pirólise como o bagaço de cana, 686 kg/m³, (SANTOS, 2011) e a casca de macadâmia, 1190 kg/m³ (XAVIER, 2016).

O ângulo de repouso estático é uma medida coesividade do material, que resulta das forças interparticulares, de interação e gravitacional. Ainda da Tabela III.5, verificou-se que a areia apresenta escoabilidade pobre (46° a 55°), enquanto as biomassas são classificados como materiais altamente coesivos ($\alpha > 55^\circ$), segundo a classificação de fluidez de Carr (KLEINHANS *et al.*, 2011).

O ângulo dinâmico de repouso é produto do fluxo granular, que reduz as forças de contato interparticulares. Portanto ele é geralmente, pelo menos de 3 a 10° menor que o ângulo de repouso estático e é frequentemente relacionado aos fenômenos de segregação de materiais granulares (KLEINHANS *et al.*, 2011; AL-HASHEMI *et al.*, 2018). O resíduo de coco e o bagaço de malte apresentaram valores próximos de ângulo de repouso tanto estático quanto dinâmico.

III.3.2. Propriedades químicas da biomassa

O resíduo de coco *in natura* apresentou teor de umidade igual a $72,58 \pm 0,32\%$ b.u., o qual foi reduzido para $6,88 \pm 0,04\%$ b.u para os experimentos. Já o bagaço de malte apresentou teor de umidade inicial de $69,51 \pm 0,15\%$, o qual foi reduzido a $3,97 \pm 0,04\%$ b.u. As análises químicas subsequentes foram realizadas com amostras secas e todos os resultados apresentados a seguir estão em base seca total.

O alto teor de umidade inicial desses resíduos requer um passo de secagem antes da aplicação de tecnologias de termoconversão, o que poderia levar à consideração da digestão anaeróbica como alternativa para sua reutilização. Entretanto, esse processo emprega baixas taxas e consequentemente apresenta longos tempos de retenção. Além disso, são reportadas baixas eficiências de conversão, afora a necessidade de pré-tratamento.

No final, produz-se um biogás rico em metano, mas boa parte da energia química disponível na biomassa não é utilizada, permanecendo na forma de um subproduto sólido, que contém lignina, hemicelulose e celulose não convertidas. Por esta razão, alguns autores têm estudado a pirólise de resíduos lignocelulósicos digeridos anaerobicamente para produzir *biochar* (INYANG *et al.*, 2010; ALVAREZ *et al.*, 2015; FABBRI e TORRI, 2016).

Portanto a possibilidade de conversão completa dos resíduos em bioprodutos com alto valor agregado através de um passo único e mais rápido fazem da pirólise uma técnica de aproveitamento competitiva, mesmo com o gasto energético para secagem.

Na Figura III.7 são apresentados os valores determinados experimentalmente da composição elementar do resíduo de coco e do bagaço de malte, livre de cinzas e umidade, em conjunto com outras fontes de biomassa para comparação.

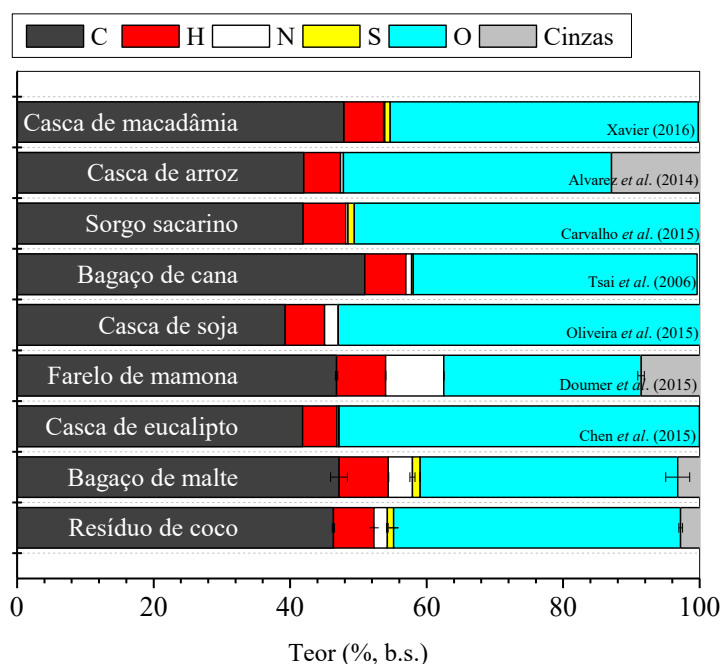


Figura III.7: Composição química elementar das biomassas em estudo comparada a outras biomassas utilizadas em processos de termoconversão.

Ambos os resíduos apresentaram composição coerentes com o valor encontrado para o mesmo material na literatura e similar a outras fontes de biomassa utilizadas em processos de pirólise (RAMBO *et al.*, 2015; PHICHA I *et al.*, 2013; CELAYA *et al.*, 2015; SANNA *et al.*, 2011).

O enxofre presente na biomassa indica a emissão de dióxido de enxofre (SO₂) durante a pirólise. Para ambos os resíduos em estudo, o teor de enxofre foi elevado em comparação com a maioria das fontes de biomassa.

No caso do resíduo de coco, a elevada concentração de enxofre pode, talvez, ter sido influenciada pelo contato do resíduo no parque onde foi coletado em tonéis de lixo. Já para o bagaço de malte, o teor determinado (1,11 %) é próximo do valor reportado por Aqsha *et al.* (2017) de 1,18% para a palha da cevada, denotando uma possível característica da biomassa em função do cultivo e manuseio.

Apesar de elevado, o teor de enxofre nessas amostras é menor que lodo de esgoto (2,1%) utilizado para pirólise *flash* em leito de jorro por Alvarez *et al.* (2015), o que indica que ele não é impeditivo à sua utilização para obtenção de bio-óleo através de pirólise rápida.

O teor de nitrogênio na biomassa também está relacionado à formação de óxidos de nitrogênio. Ainda na Figura III.7, pode-se observar que o bagaço de malte apresentou valor superior ao do resíduo de coco e à maioria das outras fontes de biomassa, apesar disso a razão atômica (O+N)/C do bagaço de malte foi de $0,67 \pm 0,04$, ligeiramente menor que a do coco, $0,72 \pm 0,01$. Esta razão indica a quantidade de grupos funcionais polares na superfície do material e se relaciona com a sua aplicabilidade para produção de material adsorvente.

Os teores de carbono, oxigênio e hidrogênio na biomassa devem ser analisados em conjunto visto que as razões hidrogênio/carbono (H/C) e oxigênio/carbono (O/C), em proporções molares, são parâmetros que mensuram a quantidade de energia liberada pela quebra das ligações, sendo que as ligações carbono-hidrogênio e carbono-oxigênio, liberam menos energia que a ligação carbono-carbono.

Para fins de comparação, construiu-se o diagrama de Van Krevelen (H/C vs. O/C) com os valores determinados neste trabalho em conjunto com dados para outras biomassas utilizadas em estudos de pirólise encontrados na literatura (ALVAREZ *et al.*, 2014; YIN, 2011; DOUMER *et al.*, 2015), conforme apresentado na Figura III.8.

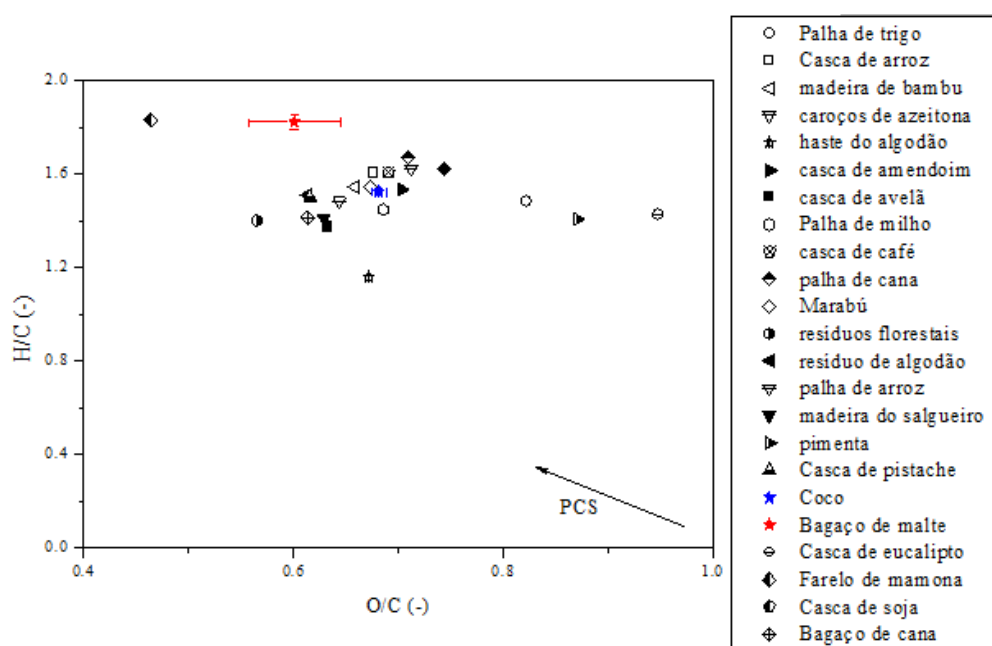


Figura III.8: Diagrama de Van Krevelen para diferentes fontes de biomassa.

Pode ser constatado na Figura III.8, que o resíduo de coco e, mais ainda, o bagaço de malte apresentaram razão H/C superior a diversas fontes de biomassa, indicando que estas biomassas podem ser usadas para a produção de bio-óleo com boa qualidade devido ao alto grau de carbonização. Além disso, espera-se por estes resultados que o bagaço de malte apresente alto poder calorífico, semelhante ao farelo de mamona. O resíduo de coco está na mesma faixa de outras biomassas, com propriedades semelhantes à casca de arroz e a palha de milho, já utilizadas em processos de pirólise (BISWAS *et al.*, 2017).

Esse comportamento é corroborado pelo poder calorífico superior (PCS) determinado experimentalmente e apresentado na Tabela III.6.

Tabela III.6: Resultados e valores da literatura (RAMBO *et al.*, 2015; DOUMER *et al.*, 2015) para o poder calorífico superior.

| Fonte de Biomassa | PCS (kJ·g ⁻¹) |
|---------------------------------|---------------------------|
| Resíduo de coco (este trabalho) | 18,17±0,96 |
| Bagaço de malte (este trabalho) | 19,56 ±0,64 |
| Cafê | 18,06±0,30 |
| Casca de arroz | 16,35±0,18 |
| Casca de soja | 17,90±0,20 |
| Farelo de mamona | 21,25 ± 0,04 |
| Resíduo de eucalipto | 18,85 ± 0,14 |
| Bagaço de cana-de-açúcar | 17,27 ± 0,49 |

Para fins de comparação são apresentados valores da densidade energética de alguns combustíveis na Tabela III.7.

Tabela III.7: Densidade energética das biomassas em estudo e valores da literatura para comparação (HERNÁNDEZ MENA, 2014).

| Fonte de Biomassa | Densidade energética (GJ·m ⁻³) |
|---------------------------------|--|
| Resíduo de coco (este trabalho) | 4,3 |
| Bagaço de malte (este trabalho) | 3,5 |
| Etanol | 23,5 |
| Biodiesel | 35,6 |
| Gasolina | 35,7 |
| Resíduos agrícolas | 0,8-3,6 |
| Bagaço de cana | 2,8 |
| Carvão mineral | 11-33 |

O produto do PCS pela densidade *bulk* fornece a densidade energética do material, a qual mensura o conteúdo de energia de um combustível por unidade de volume e é um parâmetro relevante sobre o transporte e armazenamento de combustíveis (HERNÁNDEZ MENA, 2014). Da Tabela III.7, verificou-se que, embora apresente menor poder calorífico, o resíduo de coco apresenta maior densidade energética que o bagaço de malte, devido à sua maior densidade de empacotamento.

O transporte de materiais é uma das atividades que mais impacta os custos logísticos da indústria (33% a 67%), em seguida devem ser considerados os custos de armazenamento (10% a 40%). Deste modo, um material com maior densidade energética pode ser preferível para operação em escala industrial devido ao menor volume ocupado em transporte e no armazém.

Na Figura III.9 são apresentados os resultados da análise imediata das amostras secas de resíduo de coco e bagaço de malte em conjunto com valores de referência reportados na literatura.

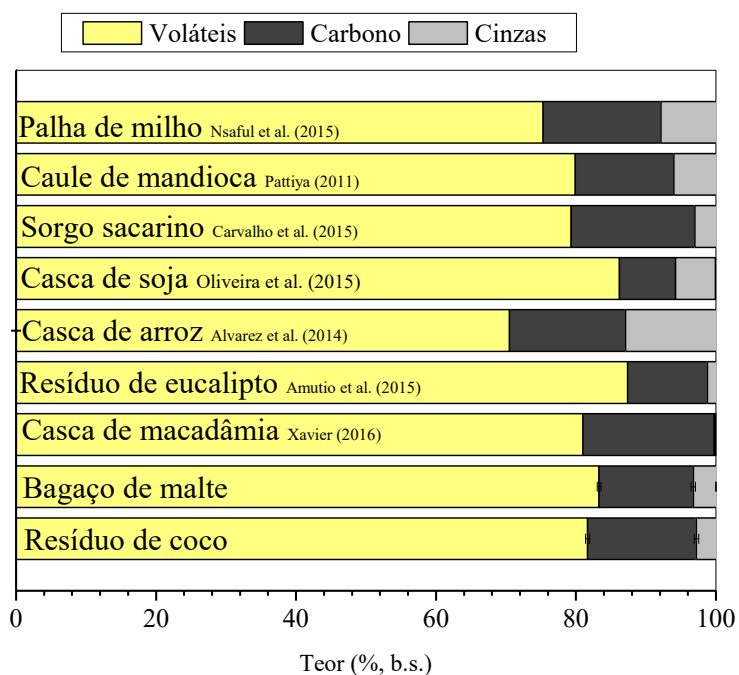


Figura III.9: Composição química imediata das amostras secas de resíduo de coco e bagaço de malte e outras fontes de biomassa, em base seca.

Verificou-se que o resultado da análise imediata para ambas as biomassas estudadas foi coerente com a faixa reportada na literatura para cada material (PHICHAI *et al.*, 2013; BARCELOS, 2016; MAHMOOD *et al.*, 2013; GONÇALVES *et al.*, 2014).

Além disso, da Figura III.9, ambos os resíduos têm potencial semelhante ao de outras biomassas já empregadas em processos de pirólise de acordo com o elevado teor de voláteis que ambos apresentaram. Esta fração corresponde àquela que produzirá os vapores pirolíticos, e, conseqüentemente, está associada ao rendimento de bio-óleo esperado.

Quando a biomassa é aquecida, ocorre a liberação da matéria volátil. Em seguida, idealmente o carbono fixo se decompõe formando o carvão. Assim, uma alta razão voláteis/carbono fixo (V/CF) indica a reatividade do material combustível, ou seja, fácil ignição e baixa residência até o término do processo (GARCÍA *et al.* 2014b; SHARMA *et al.*, 2015). Desta forma, com base nos valores apresentados na Tabela III.9, o bagaço de malte apresentou maior reatividade que o resíduo de coco.

Ambas as biomassas tiveram teor de carbono fixo na faixa reportada para outras fontes empregadas na produção de carvão, sendo o teor de resíduo de coco superior ao do bagaço de malte.

O teor de cinzas é um resíduo inorgânico não-combustível que influencia fortemente o rendimento e a composição do bio-óleo obtido, pois embora se saiba pouco sobre os mecanismos envolvidos, os metais alcalinos e alcalino-terrosos presentes podem atuar como catalisadores na degradação de componentes lignocelulósicos contidos no gás e no carvão (MACEDO, 2012; DI BLASI, 2008; BROWN, 2011).

Da Figura III.9, verifica-se que tanto o resíduo de coco quanto o bagaço de malte apresentaram baixo teor de cinzas em relação a outras biomassas utilizadas em processos de pirólise, como a casca de soja (5,68%) e a casca de arroz (12,9%), por exemplo.

Apesar de poder afetar positivamente o rendimento do processo, quanto maior o teor de cinzas mais elevados são os custos de produção, visto que pode ocorrer formação de incrustações e desgaste dos equipamentos utilizados (GARCÍA *et al.*, 2014b).

A fim de identificar os elementos presentes nas cinzas, a composição inorgânica foi avaliada através de espectroscopia de fluorescência de raios X. Os resultados estão apresentados nas Tabelas III.8 e III.9.

Tabela III.8: Conteúdo inorgânico presente no resíduo de coco (%m/m \pm desvio).

| Elemento | Teor (%m/m) | Óxido | Teor (%m/m) |
|----------|-----------------|--------------------------------|-----------------|
| K | 4,90 \pm 0,02 | K ₂ O | 5,90 \pm 0,03 |
| Fe | 3,29 \pm 0,15 | Fe ₂ O ₃ | 4,70 \pm 0,20 |
| P | 0,52 \pm 0,02 | P ₂ O ₅ | 1,20 \pm 0,04 |
| S | 0,39 \pm 0,01 | SO ₃ | 0,97 \pm 0,03 |
| Ca | 0,38 \pm 0,01 | CaO | 0,53 \pm 0,01 |
| Si | 0,24 \pm 0,00 | SiO ₂ | 0,51 \pm 0,01 |
| Mg | 0,29 \pm 0,01 | MgO | 0,49 \pm 0,01 |
| Na | 0,10 \pm 0,01 | Na ₂ O | 0,13 \pm 0,00 |
| Rb | 0,03 \pm 0,00 | Rb ₂ O | 0,03 \pm 0,00 |
| Sr | 0,02 \pm 0,00 | SrO | 0,03 \pm 0,00 |
| Cu | 0,02 \pm 0,00 | CuO | 0,03 \pm 0,01 |
| Mn | 0,02 \pm 0,01 | MnO | 0,02 \pm 0,00 |
| Cl | 2,79 \pm 0,02 | — | — |
| Br | 0,04 \pm 0,01 | — | — |
| Zn | 0,03 \pm 0,00 | — | — |

Tabela III.9: Conteúdo inorgânico presente nas amostras de bagaço de malte (% m/m \pm desvio).

| Elemento | Teor (%m/m) | Óxido | Teor (%m/m) |
|----------|-----------------|--------------------------------|-----------------|
| P | 0,75 \pm 0,02 | P ₂ O ₅ | 1,74 \pm 0,01 |
| Si | 0,74 \pm 0,01 | SiO ₂ | 1,96 \pm 0,64 |
| K | 0,56 \pm 0,01 | K ₂ O | 0,68 \pm 0,00 |
| Ca | 0,39 \pm 0,01 | CaO | 0,98 \pm 0,74 |
| Mg | 0,15 \pm 0,01 | MgO | 0,43 \pm 0,33 |
| Fe | 0,14 \pm 0,01 | Fe ₂ O ₃ | 0,19 \pm 0,01 |
| S | 0,76 \pm 0,02 | SO ₃ | 1,91 \pm 0,05 |
| Zn | 0,07 \pm 0,00 | ZnO | 0,09 \pm 0,01 |
| Mn | 0,02 \pm 0,00 | MnO | 0,08 \pm 0,10 |
| Cu | 0,02 \pm 0,00 | CuO | 0,02 \pm 0,00 |
| Cl | 0,12 \pm 0,01 | — | — |
| Br | 0,02 \pm 0,00 | — | — |

Observa-se na Tabela III.8 que, no resíduo de coco, houve predominância de potássio, ferro e cloro. O potássio é considerado um fator positivo para o rendimento de carvão, no entanto, também acarreta problemas de deposição de cinzas no reator, prejudicando a performance do equipamento. A interação do cloro com metais alcalinos na corrente gasosa também pode provocar corrosão severa no reator (NIELSEN *et al.*, 2000; WU *et al.*, 2016).

No bagaço de malte predominaram fósforo, silício e potássio (Tabela (III.9)). A presença de fósforo na forma de P_2O_5 também está relacionada a problemas de corrosão (VIRMOND *et al.* 2012).

O teor de enxofre determinado pela análise de FRX para as duas fontes de biomassa foi menor do que o encontrado na análise elementar (Figura III.7). Essa diferença pode estar relacionada à sublimação de enxofre sob vácuo durante a análise FRX, conforme relatado por Chinchón *et al.* (1988).

A partir dos dados de FRX, foram calculados os índices de deposição-preditiva para cada biomassa conforme apresentado na Tabela III.10. Como mostrado, apesar de o bagaço de malte apresentar maior teor de cinzas (Figura III.7), os índices de deposição-preditiva indicaram que o resíduo de coco apresenta maior tendência a problemas de incrustação.

Isso ocorreu porque tais índices são afetados por concentrações elevadas de elementos de baixo ponto de fusão (como Na, K, S, Cl), que estão presentes no resíduo de coco, e diminuídos por aqueles de alto ponto de fusão (como Ca, Mg ou S) (GARCÍA *et al.*, 2015).

Tabela III.10: Índices de deposição-preditiva para as fontes de biomassa em estudo.

| Índice | Resíduo de coco | Bagaço de malte |
|---------------------------------------|---------------------------|------------------------|
| Razão ácido/base | Alto (25,4) | Alto (2,1) |
| Índice de escorificação | Alto (9,9) | Médio (1,6) |
| Índice de incrustação | Extremamente alto (153,0) | Alto (1,5) |
| Índice alcalino | Incrustação (0,92) | Sem incrustação (0,11) |
| Parâmetro I | Sinteriza (0,2) | Sinteriza (1,2) |
| Índice de temperatura de fusão | 7,5 | 5,0 |

Na Figura III.10, são apresentados os teores de extrativos, hemicelulose, celulose e lignina em conjunto com outras biomassas para fins de comparação.

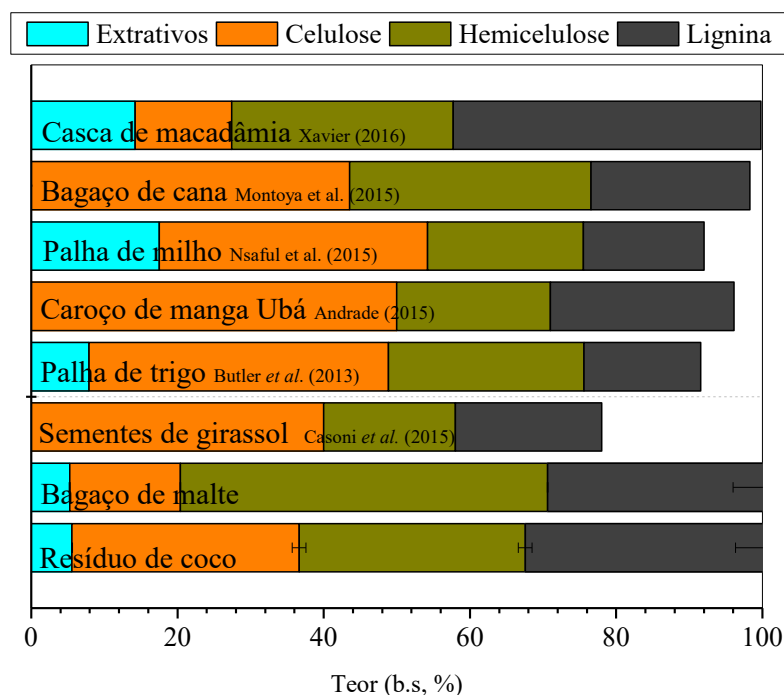


Figura III.10: Composição química das fibras lignocelulósicas dos resíduos de coco e malte, em base seca.

Da Figura III.10, verificou-se que, para ambas as biomassas em estudo, a composição determinada foi coerente com dados reportados na literatura.

O conhecimento das proporções relativas dos componentes lignocelulósicos pode fornecer indicações dos produtos obtidos, embora as interações destes compostos em reações secundárias possam causar divergências em relação ao esperado (BASU, 2010).

O resíduo de coco se destacou pela similaridade entre os teores dos três componentes principais, o que pode favorecer à diversidade de produtos pirolíticos deste material (BARCELOS, 2016). Quanto ao bagaço de malte, o teor de hemicelulose é bem superior aos outros dois componentes principais.

A pirólise da hemicelulose contribui principalmente para a formação do ácido acético e do furfural, além disso confere à biomassa a característica de produzir mais gases e menos alcatrão. A celulose gera o levoglucosan e também uma parte do carvão, enquanto a lignina está relacionada à formação de carvão e alguns fenóis.

A avaliação das razões celulose/lignina e hemicelulose/lignina permite classificá-las em herbácea, lenhosa ou mista (tanto do tipo herbáceo como lenhoso) (BASU, 2010). Na Figura III.11, são apresentados estes dados plotados a partir dos

resultados experimentais, de valores de fontes de biomassa encontradas na literatura e da curva apresentada por Basu (2010).

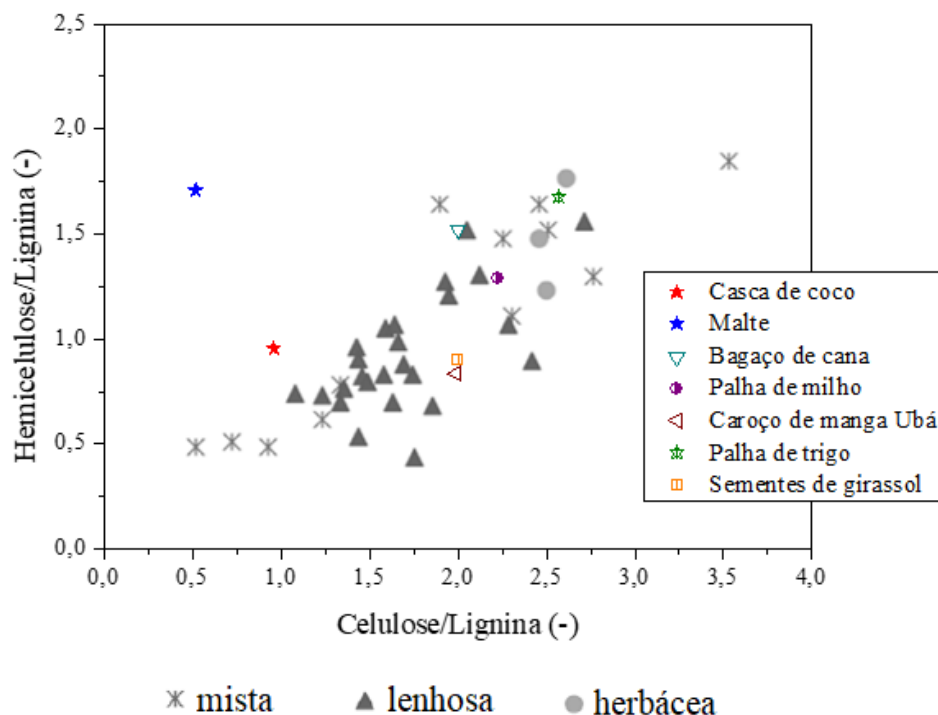


Figura III.11: Classificação da biomassa em função das razões de seus constituintes lignocelulósicos. Adaptado de Basu (2010).

Observa-se na Figura III.11, baseada no trabalho de Basu (2010), que tanto o resíduo de coco quanto o bagaço de malte apresentaram comportamento misto. Ademais, a razão celulose/lignina serve como indicativo da biodegradabilidade da biomassa, de modo que biomassas com razões celulose/lignina na faixa dos resíduos de coco e de malte não são interessantes para conversão bioquímica, como é o caso do bagaço de cana e da palha de milho (XAVIER, 2016).

Os espectros de infravermelho para o resíduo de coco e bagaço de malte foram obtidos e são apresentados na Figura III.12 permitindo uma análise dos grupos funcionais presentes na superfície destes materiais.

O perfil observado na Figura III.12 para as duas fontes de biomassa foi semelhante e também a intensidade de absorção nos dois casos foi próxima. A partir do comprimento de onda e da intensidade da banda de absorção foi possível identificar as ligações químicas. Os resultados foram consistentes com os dados reportados na literatura para outras biomassas lignocelulósicas (ANDRADE *et al.*, 2016; MA *et al.*, 2016).

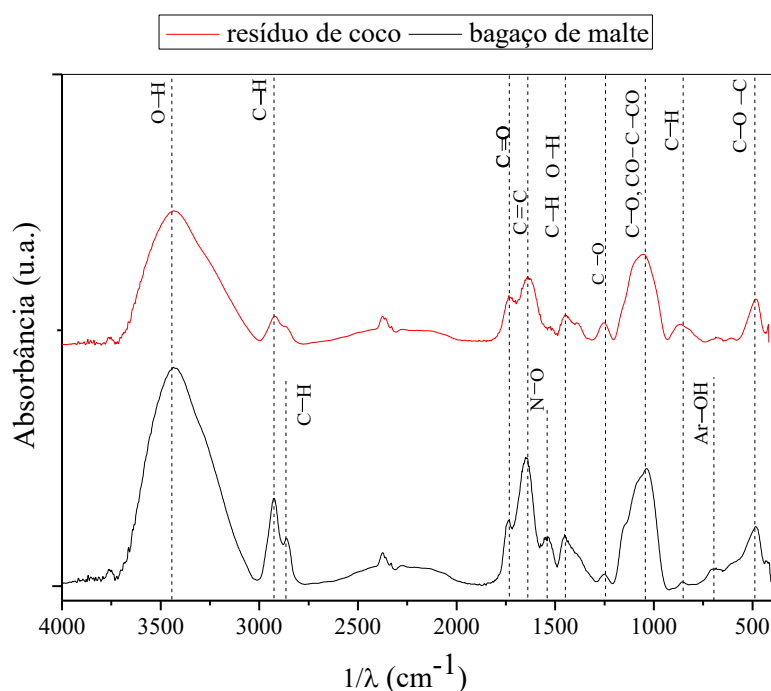


Figura III.12: Espectro FTIR na região espectral de 4000-400 cm^{-1} para as biomassas.

Foi observado o estiramento de hidroxilas, evidenciado pela banda larga associadas a materiais celulósicos em água, álcool e fenóis ($3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$). A presença de grupos metila e metileno do esqueleto aromático em lignina foi demonstrada pelo aparecimento da banda de alongamento de ligações alifáticas assimétricas e simétricas ($2695\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$).

Também podem ser observados carbonila em aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, amidas (componentes de óleo) a $1540\text{--}1870\text{ cm}^{-1}$. O grupo $\text{C}=\text{C}$ em alcenos, aminas e cetonas insaturadas ($1600\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$), carbonila de subunidades de lignina (1327 cm^{-1}) e vibração C-H em celulose (1251 cm^{-1}) foram também observados.

A 1235 cm^{-1} , a banda é associada a deformação de OH e NH em proteínas, em seguida, tem-se o alongamento de ligações C-O-C em celulose e hemicelulose (1160 cm^{-1}) e o alongamento da ligação C-O ($950\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$). A presença do grupo funcional Ar-OH em fenóis foi observada a 706 cm^{-1} e o grupo C-O-C em éteres a 480 cm^{-1} (PANDEY e PITMAN, 2003; POPESCU *et al.*, 2007; MA *et al.*, 2016).

III.3.3. Cinética de Degradação Térmica

Nas Figuras III.13 e III.14, são apresentadas as curvas de perda de massa (TG) e de sua derivada (DTG) em função da temperatura durante a decomposição térmica do resíduo de coco e bagaço de malte sob diferentes taxas de aquecimento.

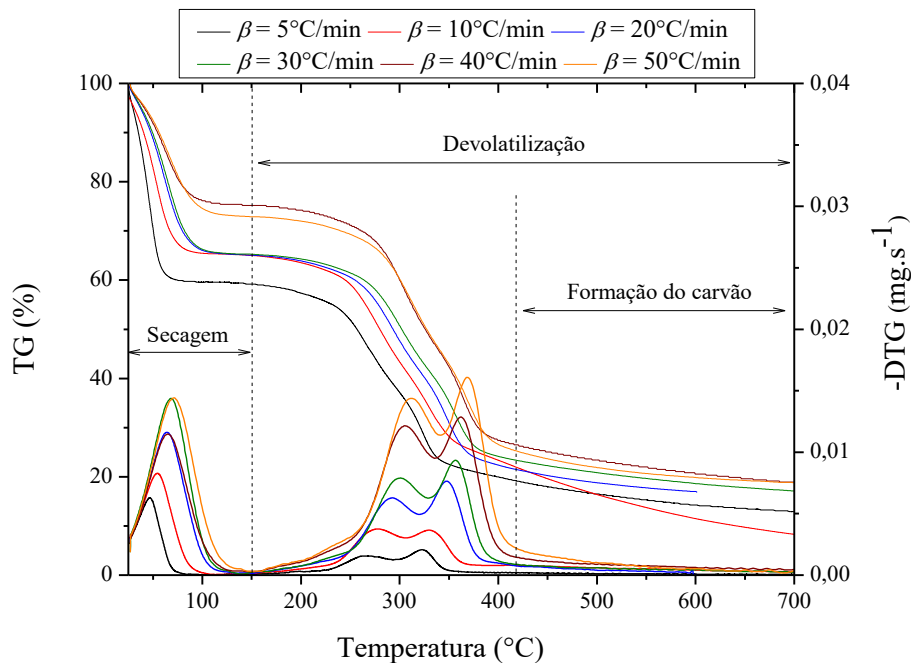


Figura III.13: Perda de massa (TG) e sua derivada (DTG) em função da temperatura na decomposição dos resíduos de coco

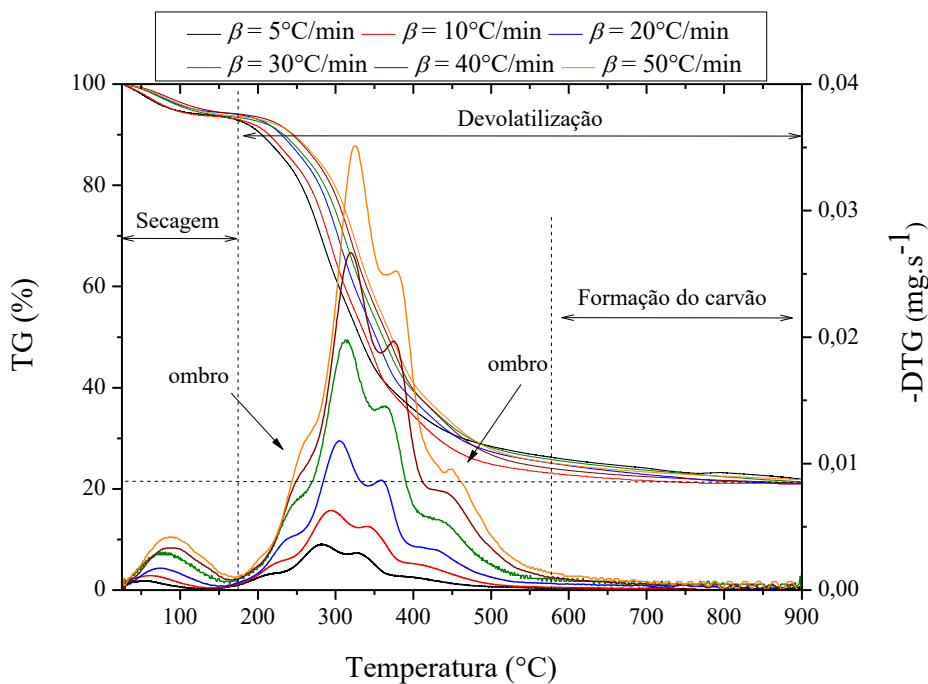


Figura III.14: Perda de massa (TG) e sua derivada (DTG) em função da temperatura na decomposição do bagaço de malte.

Estas curvas (Figuras III.13 e III.14) fornecem informações qualitativas dos eventos de degradação dos componentes lignocelulósicos durante o aquecimento de cada biomassa. Além das diferentes proporções destes componentes na composição de cada uma, a estrutura deles e sua interação podem ser diferentes resultando, portanto, em curvas com características distintas.

A decomposição térmica da biomassa pode ser dividida em duas etapas: secagem e devolatilização.

Para o resíduo de coco (Figura III.13), um comportamento similar foi reportado por Liyanage e Pieris (2015) e Rout *et al.* (2016). O resíduo de coco foi submetido às análises termogravimétricas ainda úmido. Na fase de secagem, a evaporação da água livre e a remoção de componentes voláteis mais leves como o CO₂, do material ocorreu na faixa de 27-141°C, com perda de massa de 34,7%.

Em seguida, na primeira etapa de devolatilização, que também é chamada pirólise ativa, ocorre a maior parte da perda de massa. O primeiro pico visível ocorreu a 299°C e pode ser atribuído à degradação de hemicelulose (faixa de degradação: 220 a 400°C), cuja decomposição ocorreu entre 262 e 331°C, com perda mássica de 18,4%. Depois a perda de 17% na faixa de 331-386°C pode ser atribuída à degradação da celulose (faixa de degradação: 320-420°C).

A partir de 386°C, a perda de massa (9,1%) ocorreu de maneira suave. Embora não tenha sido observado um pico indicando a degradação da lignina, a taxa de decomposição continuou diminuindo gradativamente, evidenciando a degradação do componente (faixa de degradação: 250 a 900°C). Essa fase é denominada pirólise passiva devido à taxa mais lenta.

Para o bagaço de malte (Figura III.14), houve uma perda de massa de $79 \pm 0,5\%$ permanecendo a massa residual de $21 \pm 0,5\%$, que corresponde à produção de carvão durante a pirólise, cujo teor está intimamente relacionado ao teor de lignina da biomassa (ANDRADE, 2015).

Na fase devolatilização, entre 228-268°C, a perda de massa pode ser atribuída à decomposição dos extrativos, o que foi evidenciado pela presença de “ombros” nas curvas de DTG. Segundo Rueda-Ordóñez e Tannous (2015), isso indica que o tempo de reação foi muito curto impedindo a representação na forma de um pico.

O primeiro pico de degradação, situado entre 212-257°C, pode ser atribuído à degradação da hemicelulose e o segundo, entre 281-324°C, à decomposição da celulose. A degradação da lignina foi sobreposta pela degradação dos outros componentes, sendo

também evidenciada pela a presença de “ombros” nas curvas DTG entre 398-450°C (BROWN, 2011; XAVIER, 2016). A temperaturas superiores a 540°C, ocorre a degradação de lignina residual em carvão (EL-SAYED e MOSTAFA, 2014).

As características visuais das curvas permitem a comparação entre as biomassas. O bagaço de malte foi decomposto em uma faixa de temperatura mais ampla que o resíduo de coco, isso está associado à decomposição de lignina e extrativos visto que eles se decompõem em ampla faixa de temperatura.

A altura dos picos é relacionada com a taxa de decomposição indicando, portanto, a reatividade. O resíduo de coco apresentou menores taxas de degradação máxima que o bagaço de malte e, conseqüentemente picos mais baixos. Esta característica pode ser atribuída à força do cruzamento entre hemicelulose, celulose e lignina em cada biomassa.

A largura e a temperatura do pico estão relacionadas ao valor dos parâmetros cinéticos. Os picos de degradação para o resíduo de coco ocorreram em menores temperaturas que do bagaço de malte. Por exemplo, a máxima degradação de hemicelulose ocorreu a 299°C na decomposição do resíduo de coco e a 315°C para o bagaço de malte ($\beta=30^{\circ}\text{C}$), porém os picos da curva DTG do resíduo de coco são mais largos, impedindo uma conclusão.

Já o produto da altura pela largura do pico relaciona-se com a fração do subcomponente na biomassa, por isso na curva do resíduo de coco os picos possuem alturas relativas próximas e na curva do bagaço de malte o pico da hemicelulose supera o da celulose, em concordância com a composição química das fibras lignocelulósicas apresentada na Figura III.10 (PEREZ *et al.*, 2002; MARTÍ-ROSSELLÓ *et al.*, 2017).

Pode ser visto nas Figuras III.13 e III.14 que, para as duas biomassas, o aumento da taxa de aquecimento provocou aumento da taxa máxima de degradação alcançada, devido ao fato de que as reações de pirólise são endotérmicas e, por isso, sua velocidade aumenta com o aumento da disponibilidade de energia fornecida ao sistema (XAVIER, 2016). Por exemplo, para o bagaço de malte a 10°C/min a taxa máxima foi de 0,0063 mg/s e de 0,035 mg/s a 50°C/min.

Além disso houve um deslocamento das curvas DTG para a direita com o aumento da taxa de aquecimento. Observando a Figura III.13, como exemplo, a temperatura máxima de degradação aumentou de 345°C (0,007 mg/s) para 368°C (0,016 mg/s) quando se aumentou a taxa de 20 para 50°C/min.

Ao mesmo tempo, percebe-se que, para uma mesma temperatura, a perda de massa observada é menor quando a taxa de aquecimento é maior. Por exemplo, na degradação do coco (Figura III.13), a 300°C a perda alcançada pela amostra aquecida a 5°C/min foi de 63% enquanto na amostra aquecida a 50°C/min houve uma perda de 39%.

Este fato é amplamente reportado na literatura para diferentes fontes de biomassa e se deve ao fato de que em taxas de transferência de calor mais elevadas, o aquecimento do material e a devolatilização são mais rápidas, entretanto o tempo de residência para as reações que ocasionam a perda é reduzido, assim a liberação dos voláteis limita o processo (FERNANDEZ *et al.*, 2016; QUAN *et al.*, 2016).

A percepção quantitativa da degradação foi obtida ajustando-se modelos cinéticos às curvas DTG experimentais. O modelo RPI foi utilizado neste estudo para descrever a etapa de devolatilização ($T > 150^{\circ}\text{C}$) das duas fontes de biomassa e os resultados dos parâmetros cinéticos estimados são mostrados nas Tabelas III.11 e III.12.

Os valores globais de energia de ativação permitem comparar a reatividade dos diferentes combustíveis, de modo que um maior valor de E_a implica que o material é menos reativo (BIAGINI *et al.*, 2008).

A média ponderada dos valores de energia de ativação apresentados nas Tabelas III.11 e III.12 resultou que o resíduo de coco ($E_a = 137,9 \pm 3,9$ kJ/mol) apresentou energia de ativação 16% maior que o bagaço de malte ($E_a = 119,0 \pm 3,3$ kJ/mol) na faixa investigada.

Além disso, pode-se afirmar que houve boa predição do comportamento cinético das duas biomassas pelo modelo RPI, com desvios inferiores a 5,87 e 3,93% para os resíduos de coco e de malte, respectivamente.

Quanto à influência da taxa de aquecimento nas reações, para o coco, a energia de ativação de todos os componentes foi aproximadamente constante na faixa estudada. Já para o bagaço de malte houve suave aumento da energia de ativação para hemicelulose e celulose com o aumento da taxa de aquecimento, paralelamente à diminuição da energia de ativação dos extrativos e da lignina.

Sobre isso, Biagini *et al.* (2008) explicaram que embora a energia de ativação seja uma propriedade específica da reação e não deva depender das condições, visto que o valor estimado corresponde a uma soma complexa reações, a taxa de aquecimento pode favorecer uma reação em relação às competitivas. Assim a variação dos parâmetros cinéticos com a taxa de aquecimento pode estar relacionada ao

desencadeamento de outras reações, levando ao aumento nas taxas de reação de radicais/intermediários mais instáveis com menores energias de ativação individuais (CHEN *et al.*, 2014).

Tabela III.11: Fração mássica e parâmetros cinéticos do modelo RPI para a pirólise do resíduo de coco.

| β [K min ⁻¹] | Subcomponente | c_i (m/m) | k_o [s ⁻¹] | E_a [kJ mol ⁻¹] | Desvio (%) |
|--------------------------------|---------------|-------------|--------------------------|-------------------------------|------------|
| 5 | Extrativos | 0,07 | $5,08 \cdot 10^{19}$ | 195,55 | 3,34 |
| | Hemicelulose | 0,28 | $9,13 \cdot 10^9$ | 128,57 | |
| | Celulose | 0,26 | $4,27 \cdot 10^{19}$ | 249,55 | |
| | Lignina | 0,32 | $4,6 \cdot 10^2$ | 60,60 | |
| 10 | Extrativos | 0,08 | $5,26 \cdot 10^{19}$ | 197,65 | 5,87 |
| | Hemicelulose | 0,33 | $3,18 \cdot 10^9$ | 122,81 | |
| | Celulose | 0,26 | $1,49 \cdot 10^{19}$ | 244,06 | |
| | Lignina | 0,33 | 8,67 | 63,95 | |
| 20 | Extrativos | 0,08 | $3,36 \cdot 10^{19}$ | 194,67 | 3,65 |
| | Hemicelulose | 0,32 | $7,39 \cdot 10^9$ | 126,21 | |
| | Celulose | 0,27 | $3,46 \cdot 10^{19}$ | 250,50 | |
| | Lignina | 0,36 | $5,62 \cdot 10^2$ | 56,59 | |
| 30 | Extrativos | 0,08 | $3,74 \cdot 10^{19}$ | 195,85 | 2,68 |
| | Hemicelulose | 0,30 | $8,21 \cdot 10^9$ | 125,66 | |
| | Celulose | 0,25 | $3,84 \cdot 10^{19}$ | 249,97 | |
| | Lignina | 0,36 | $4,18 \cdot 10^2$ | 53,57 | |
| 40 | Extrativos | 0,07 | $4,15 \cdot 10^{19}$ | 195,15 | 3,49 |
| | Hemicelulose | 0,32 | $9,13 \cdot 10^9$ | 125,05 | |
| | Celulose | 0,26 | $4,26 \cdot 10^{19}$ | 249,47 | |
| | Lignina | 0,32 | $4,65 \cdot 10^2$ | 52,97 | |
| 50 | Extrativos | 0,07 | $4,15 \cdot 10^{19}$ | 195,79 | 2,76 |
| | Hemicelulose | 0,34 | $9,13 \cdot 10^9$ | 124,61 | |
| | Celulose | 0,26 | $4,27 \cdot 10^{19}$ | 249,14 | |
| | Lignina | 0,32 | $5,68 \cdot 10^2$ | 53,21 | |

Tabela III.12: Fração mássica e parâmetros cinéticos do modelo RPI para a pirólise do bagaço de malte.

| β [K min ⁻¹] | Subcomponente | c_i (m/m) | k_o [s ⁻¹] | E_a [kJ mol ⁻¹] | Desvio (%) |
|--------------------------------|---------------|-------------|--------------------------|-------------------------------|------------|
| 5 | Extrativos | 0,06 | $1,98 \cdot 10^{19}$ | 196,14 | 3,93 |
| | Hemicelulose | 0,51 | $1,08 \cdot 10^4$ | 71,01 | |
| | Celulose | 0,14 | $6,90 \cdot 10^{16}$ | 224,13 | |
| | Lignina | 0,28 | $4,75 \cdot 10^6$ | 117,93 | |
| 10 | Extrativos | 0,06 | $3,86 \cdot 10^{18}$ | 191,34 | 3,43 |
| | Hemicelulose | 0,51 | $4,72 \cdot 10^4$ | 75,88 | |
| | Celulose | 0,14 | $2,25 \cdot 10^{17}$ | 230,90 | |
| | Lignina | 0,32 | $1,20 \cdot 10^7$ | 120,55 | |
| 20 | Extrativos | 0,06 | $8,41 \cdot 10^{17}$ | 186,37 | 3,53 |
| | Hemicelulose | 0,50 | $2,55 \cdot 10^5$ | 81,30 | |
| | Celulose | 0,14 | $1,22 \cdot 10^{18}$ | 238,49 | |
| | Lignina | 0,31 | $2,61 \cdot 10^6$ | 109,87 | |
| 30 | Extrativos | 0,06 | $1,12 \cdot 10^{18}$ | 187,68 | 3,45 |
| | Hemicelulose | 0,50 | $3,18 \cdot 10^5$ | 81,01 | |
| | Celulose | 0,14 | $8,86 \cdot 10^{17}$ | 236,04 | |
| | Lignina | 0,32 | $3,48 \cdot 10^6$ | 109,78 | |
| 40 | Extrativos | 0,06 | $8,54 \cdot 10^{16}$ | 178,25 | 3,73 |
| | Hemicelulose | 0,49 | $3,19 \cdot 10^6$ | 90,95 | |
| | Celulose | 0,14 | $1,52 \cdot 10^{19}$ | 251,15 | |
| | Lignina | 0,32 | $2,65 \cdot 10^5$ | 94,07 | |
| 50 | Extrativos | 0,06 | $1,37 \cdot 10^{17}$ | 179,41 | 3,61 |
| | Hemicelulose | 0,51 | $2,04 \cdot 10^6$ | 87,90 | |
| | Celulose | 0,14 | $9,00 \cdot 10^{18}$ | 246,56 | |
| | Lignina | 0,32 | $4,27 \cdot 10^5$ | 95,25 | |

Além disso, os resultados estimados para cada subcomponente são consistentes com dados da literatura para biomassa lignocelulósica, conforme mostrado na Tabela III.13.

Tabela III.13: Valores de referência para energia de ativação encontrados na literatura.

| Extrativos (kJ/mol) | Hemicelulose (kJ/mol) | Celulose (kJ/mol) | Lignina (kJ/mol) | Biomassa | Referência |
|------------------------|--------------------------|----------------------|---------------------|------------------------------|---------------------------------|
| 194,7 – 197,7 | 122,8 – 128,6 | 244,1 – 250,5 | 53,0 – 64,0 | Resíduo de coco | Este trabalho |
| 178,3 – 196,1 | 71,0 – 91,0 | 224,1 – 251,2 | 94,1 – 120,6 | Bagaço de malte | Este trabalho |
| – | 200–300 | 163–245 | 80–180 | Bagaço de cana- de-açúcar | Aboyade <i>et al.</i> , (2012) |
| – | 85–110 | 80–140 | 10–60 | Espigas de milho | Aboyade <i>et al.</i> , (2012) |
| – | 136,9–138,7 | 209,6– 211,0 | 70,3–73,4 | Sorgo | Carvalho <i>et al.</i> , (2015) |
| 183,6– 208,2 | 132,2–150,6 | 221,2– 265,7 | 62,8–74,5 | Casca de macadâmia | Xavier et al., (2016) |
| – | 94,80–96,62 | 162,29– 182,54 | 70,55– 78,51 | Caroço de manga Ubá | Andrade (2015) |

Nas Figuras III.15 e III.16 são apresentadas as curvas DTG experimentais e simuladas (pelo modelo RPI) com $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$. As outras taxas de aquecimento tiveram o mesmo comportamento.

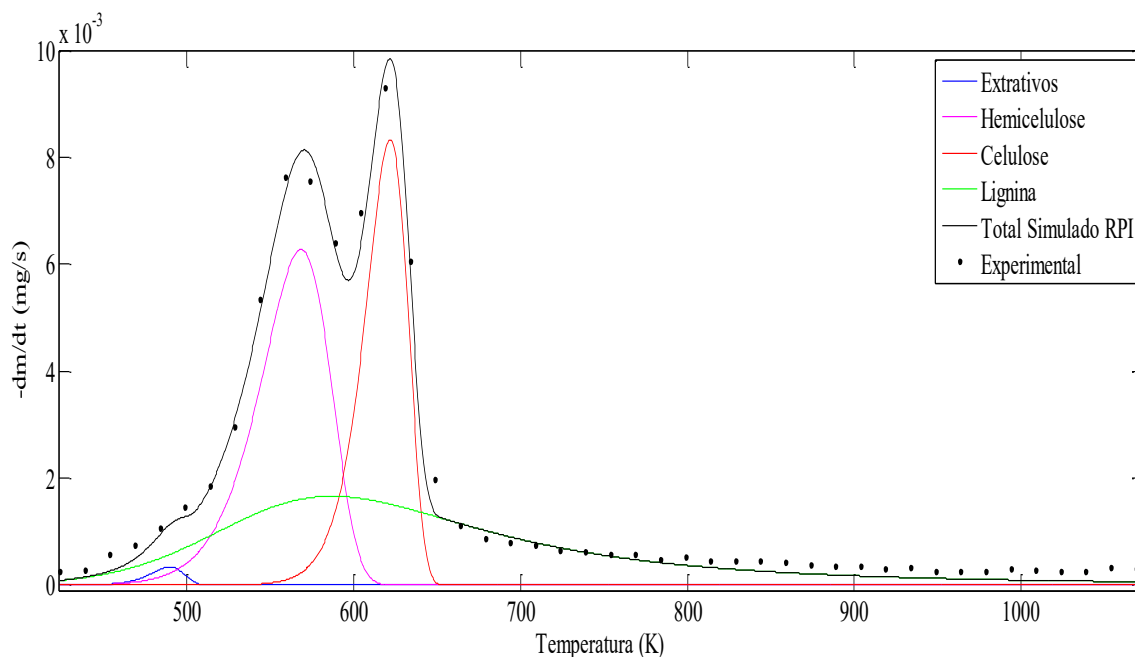


Figura III.15: Curvas DTG, experimental e simulada pelo modelo RPI, para a decomposição dos resíduos de coco com $\beta = 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

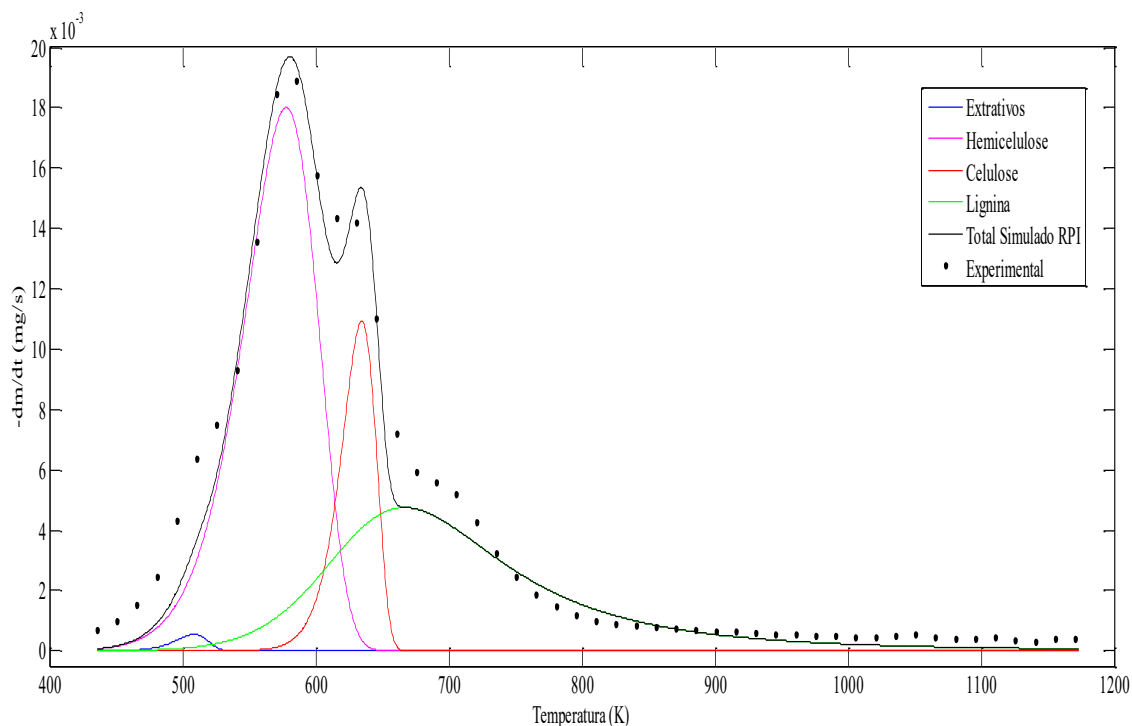


Figura III.16: Curvas DTG, experimental e simulada pelo modelo RPI, para a decomposição dos resíduos de malte com $\beta = 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

III.3.4. Produtos obtidos da pirólise analítica

A pirólise analítica foi empregada em conjunto com a cromatografia gasosa e espectrometria de massas para aferir o potencial de aplicação do produto da pirólise rápida das fontes de biomassa investigadas. Os cromatogramas obtidos são apresentados na Figura III.17.

Estes cromatogramas permitiram a identificação de diferentes classes de compostos que compõem os vapores pirolíticos e podem ser recuperados através da pirólise destes resíduos.

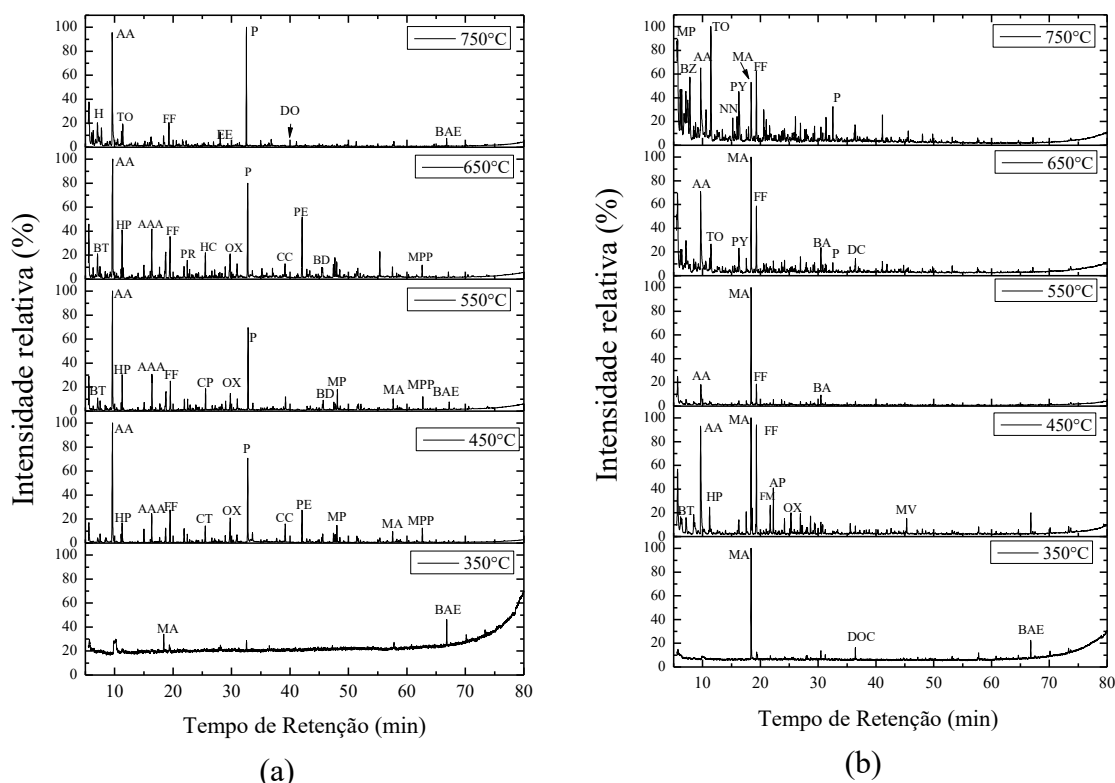


Figura III.17: Cromatograma dos vapores da micropirólise dos resíduos de (a) coco e de (b) malte.

Os principais compostos identificados na faixa de temperatura investigada na pirólise analítica do resíduo de coco e do bagaço de malte são apresentados nas Tabelas III.14 e III.15, respectivamente. Muitas matérias-primas da indústria química estão entre os compostos identificados para as duas biomassas.

Como esperado, nos dois casos foi produzido ácido acético e furfural e outros heteroaromáticos como o 2-furanometanol, que são característicos da decomposição de celulose, hemicelulose e lignina.

Ácidos tais como o ácido acético são formados a partir da decomposição da hemicelulose pela remoção dos grupos acetilo originalmente ligados à unidade de xilose a temperaturas moderadas. Apesar da acidez que este composto pode conferir ao bio-óleo produzido, o ácido acético é precursor químico da produção de acetato de vinila e ácido tereftálico, o qual é utilizado na fabricação de tereftalato de polietileno (PET).

O ácido acético também é utilizado em acetilações, como a conversão de celulose em acetato de celulose, um componente de filme fotográfico e outros materiais revestidos, como filtros de cigarro; ou na acetilação do ácido salicílico na produção de aspirina.

Dessa forma, trata-se de um composto com produção mundial de mais de 6 milhões de toneladas, cujo preço de mercado (0,6 USD/kg), é maior do que o bio-óleo (0,18-0,38 USD/kg). Assim, a extração do ácido acético do bio-óleo é economicamente atrativa (SMETS *et al.*, 2014; CARVALHO *et al.*, 2015b; RASRENDRA *et al.*, 2011).

O furfural é um dos trinta compostos químicos derivados da biomassa mais valiosos e figura entre os produtos com demanda crescente na indústria química para uso em fármacos, aditivos para gêneros alimentícios, combustíveis, resinas e outros (OH *et al.*, 2013). A produção do furfural via pirólise é mais atrativa ambientalmente pois sua produção convencional gera resíduos de água ácida em larga escala (LU *et al.*, 2011).

Além desses, na pirólise do resíduo de coco, um composto produzido em todas as condições experimentais foi o fenol. Este é um composto intermediário em vários processos químicos e farmacêuticos. Ademais, os compostos fenólicos são amplamente utilizados em muitos setores industriais, como na produção de resinas, adesivos, polímeros, retardadores de chamas, combustíveis e aditivos, agentes germicidas, materiais de construção, espumas e plásticos e na indústria de alimentos.

Na pirólise do bagaço de malte, por sua vez, houve predominância de compostos derivados da holocelulose (1-hidróxi-2-propanona, ácido acético e furfural) sobre compostos derivados de lignina, como os fenólicos e benzeno. Além do ácido acético e furfural, os compostos que mais apareceram em toda a faixa de temperatura utilizada foram: acetato de 1-metóxi-2-propila e tolueno.

O acetato de 1-metóxi-2-propila (PMA) é um éter glicol usado na produção de tintas, revestimentos, limpadores, eletrônicos e acabamentos metálicos.

O tolueno tem demanda mundial significativa devido a vários processos como os de fabricação tintas, vernizes, adesivos e combustíveis. Ele é também amplamente utilizado como solvente e na fabricação de polietileno tereftalato (PET) e diisocianatos de tolueno (TDI). A demanda por esse composto está aumentando, particularmente na China, no Oriente Médio e no Sudeste Asiático (GARCÍA *et al.*, 2016).

A identificação do limoneno também é notória, pois se trata de um produto extensivamente utilizado como aromatizante nas indústrias de alimentos, limpeza e cosméticos. O mercado de limoneno está emergindo devido ao seu apelo ambiental como solvente biodegradável e desengordurante. Carvalho *et al.* (2015) também identificaram o limoneno nos vapores pirolíticos de uma espécie híbrida de sorgo.

Tabela III.14: Principais compostos identificados na pirólise analítica de resíduo de coco em diferentes temperaturas.

| TR (min) | Composto | Fórmula molecular | MM (g/mol) | %Área | | | |
|------------------|--|--|---------------|-------|-------|-------|-------|
| | | | | 450°C | 550°C | 650°C | 750°C |
| Oxigenados | | | | | | | |
| 7,5 | 3-Pentanona | C ₅ H ₁₀ O | 86,1 | 1,31 | 1,10 | 0,93 | – |
| 7,1 | 2,3-Butanediona (BT) | C ₄ H ₆ O ₂ | 86,1 | – | 4,34 | 3,12 | 6,13 |
| 9,6 | Ác. Acético (AA) | C ₂ H ₄ O ₂ | 60,1 | 25,75 | 22,39 | 21,72 | 24,07 |
| 9,6 | Ác. Acetoxiacético (AAA) | C ₄ H ₆ O ₄ | 118,1 | 0,88 | 4,81 | 5,23 | – |
| 11,3 | Acetol | C ₃ H ₆ O ₂ | 74,1 | 3,58 | 4,53 | 4,72 | 2,41 |
| 32,8 | Fenol (P) | C ₆ H ₆ O | 94,1 | 13,96 | 13,30 | 13,92 | 17,67 |
| 45,7 | 2-Metoxi-4-vinilfenol | C ₉ H ₁₀ O ₂ | 150,2 | 1,22 | 1,56 | 0,97 | – |
| 48,1 | Siringol (2,6-dimetóxi- fenol) | C ₈ H ₁₀ O ₃ | 154,2 | 2,10 | 2,90 | 1,56 | – |
| 57,6 | 3',5'- Dimetoxiacetofenona | C ₁₀ H ₁₂ O ₃ | 180,2 | 1,51 | 1,62 | 0,89 | – |
| 60,5 | 2,6-Dimetóxi-4-alilfenol | C ₁₁ H ₁₄ O ₃ | 194,2 | 1,99 | 1,94 | 1,10 | – |
| Heteroaromáticos | | | | | | | |
| 6,3 | 2-metil furano | C ₅ H ₆ O | 82,1 | – | – | 1,24 | 3,32 |
| 16,3 | Pirrol (PY) | C ₄ H ₅ N | – | – | – | – | 1,32 |
| 19,5 | Furfural (FF) | C ₅ H ₄ O ₂ | 96,1 | 4,02 | 3,97 | 4,58 | 3,82 |
| 21,9 | 2-furanometanol | C ₅ H ₆ O ₂ | 98,1 | 1,79 | 1,45 | 1,15 | 0,51 |
| 29,0 | 2(5H)-Furanona | C ₄ H ₄ O ₂ | 84,1 | 0,94 | 1,18 | 1,04 | – |
| 47,5 | 5- hidroximetilfurfural | C ₆ H ₆ O ₃ | 126,1 | 1,32 | 1,19 | 1,40 | – |
| Hidrocarbonetos | | | | | | | |
| 6,7 | 1,3,5-Hexatrieno | C ₆ H ₈ | 80,1 | – | – | – | 0,61 |
| 7,7 | Benzeno | C ₆ H ₆ | 78,1 | – | – | – | 4,22 |
| 10,5 | 1-Octeno | C ₈ H ₁₆ | 112,2 | – | – | – | 2,02 |
| 11,5 | Tolueno | C ₇ H ₈ | 92,1 | – | – | 1,01 | 4,39 |
| 16,4 | o-Xileno | C ₈ H ₁₀ | 106,2 | – | – | – | 0,68 |
| Nitrogenados | | | | | | | |
| 6,1 | Isocianometano | C ₂ H ₃ N | 41,0 | – | – | – | 3,09 |
| 51,6 | Escatol | C ₉ H ₉ N | 131,2 | 0,55 | – | 0,64 | – |
| Outros | | | | | | | |
| 29,7 | 2,2-dietil-3-metil- oxazolidina | C ₈ H ₁₃ NO ₃ | 143,2 | 4,14 | 3,58 | – | – |
| 48,5 | β-d-Ribopiranoside, 3- metil -acetato | C ₈ H ₁₄ O ₆ | 206,0 | 0,58 | 0,53 | 0,68 | – |
| 57,8 | Dietiltoluamida | C ₁₂ H ₁₇ NO | 191,3 | – | – | – | 0,6 |

Tabela III.15: Principais compostos identificados na pirólise analítica de bagaço de malte em diferentes temperaturas.

| TR (min) | Composto | Fórmula molecular | MM (g/mol) | %Área | | | |
|------------------|---|--|---------------|-------|-------|-------|-------|
| | | | | 450°C | 550°C | 650°C | 750°C |
| Oxigenados | | | | | | | |
| 5,7 | Anidrido acético (AA) | C ₄ H ₆ O ₃ | 102,1 | 2,39 | 11,79 | — | — |
| 7,1 | 2,3-Butanodiona (BT) | C ₄ H ₆ O ₂ | 86,1 | 2,96 | 3,32 | 5,81 | — |
| 8,5 | 3-metil-Butanal | C ₅ H ₁₀ O | 86,1 | 2,47 | 1,3 | 1,55 | 0,7 |
| 9,7 | Ácido acético | C ₂ H ₄ O ₂ | 116,1 | 19,22 | 13,7 | 15,82 | 9,02 |
| 11,2 | 1-hidróxi-2-propanona (HP) | C ₃ H ₆ O ₂ | 74,1 | 3,57 | 1,68 | 1,79 | — |
| 18,4 | Acetato de 1-metóxi-2- propila (MPA) | C ₆ H ₁₂ O ₃ | 132,2 | 10,01 | 31,16 | 12,09 | 4,86 |
| 22,2 | 1-(acetiloxi)-2- propanona (AP) | C ₅ H ₈ O ₃ | 116,1 | 3,46 | 1,5 | 1,01 | — |
| 29,1 | Ácido hexanóico | C ₆ H ₁₂ O ₂ | 116,2 | — | 0,45 | 0,58 | — |
| 30,5 | Acetato de 2-butoxietilo (BA) | C ₈ H ₁₆ O ₃ | 160,2 | 0,85 | 2,58 | 2,41 | 0,63 |
| 30,8 | Benzenacetaldéido | C ₉ H ₁₀ O | 134,2 | 0,8 | 0,36 | 0,67 | |
| 32,5 | Fenol | C ₆ H ₆ O | 94,1 | — | — | 0,88 | 2,06 |
| 36,4 | Dodecanal | C ₁₂ H ₂₄ O | 184,3 | 0,5 | 1,18 | — | — |
| 45,3 | 2-Metóxi-4-vinilfenol | C ₉ H ₁₀ O ₂ | 150,2 | 1,39 | — | — | — |
| Heteroaromáticos | | | | | | | |
| 6,4 | 2-Metilfurano | C ₅ H ₆ O | 82,1 | 2,18 | — | 4,44 | 4,93 |
| 16,3 | Pirrol (PY) | C ₄ H ₅ N | 67,1 | 2,31 | 2,32 | 2,06 | 3,34 |
| 19,3 | Furfural (FF) | C ₅ H ₄ O ₂ | 96,1 | 9,85 | 7,15 | 8,79 | 5,41 |
| 21,7 | 2-furanometanol | C ₅ H ₆ O ₂ | 98,1 | 3,02 | 1,04 | — | — |
| 26,9 | 5-metil- 2- furancarboxaldéido | C ₆ H ₆ O ₂ | 110,1 | 1,79 | 1,01 | — | 1,1 |
| 28,7 | 2(5H)-Furanona | C ₄ H ₄ O ₂ | 84,1 | 1,66 | 1,23 | — | — |
| Hidrocarbonetos | | | | | | | |
| 11,5 | Tolueno (TN) | C ₇ H ₈ | 92,1 | 0,71 | 1,15 | 5,31 | 11,02 |
| 20,6 | 1-Decene | C ₁₀ H ₂₀ | 140,3 | — | — | 0,83 | 1,95 |
| 23,7 | Limoneno (LN) | C ₁₀ H ₁₆ | 136,2 | — | 1,57 | 0,97 | — |
| 31,4 | 1-Dodeceno | C ₁₂ H ₂₄ | 168,3 | — | — | 0,67 | 1,3 |
| Nitrogenados | | | | | | | |
| 6,2 | Acetonitrila | C ₂ H ₃ N | 41,1 | — | — | 4,64 | — |
| Outros | | | | | | | |
| 17,6 | 3,3'-oxibis- propanonitrila | C ₆ H ₈ N ₂ O | 124,1 | 2,11 | 1,36 | 1,66 | — |
| 25,3 | 6-Oxa-Biciclo (3,1,0) Hexano-3-one | C ₅ H ₆ O ₂ | 98,1 | 1,8 | 0,57 | — | — |
| 28,1 | Butirolactona | C ₄ H ₆ O ₂ | 86,1 | 0,54 | 0,49 | — | — |
| 57,8 | Dietiltoluamida | C ₁₂ H ₁₇ NO | 191,3 | 0,47 | — | — | — |

Sobre a influência da temperatura na composição nos vapores, para as duas biomassas houve uma redução na quantidade de compostos oxigenados, enquanto o número de hidrocarbonetos aumentou com o aumento da temperatura, como mostrado nas Figura III.18 e III.19. Isso pode estar relacionado ao fato de que a desoxigenação é favorecida durante a decomposição em altas temperaturas (ANDRADE *et al.*, 2018).

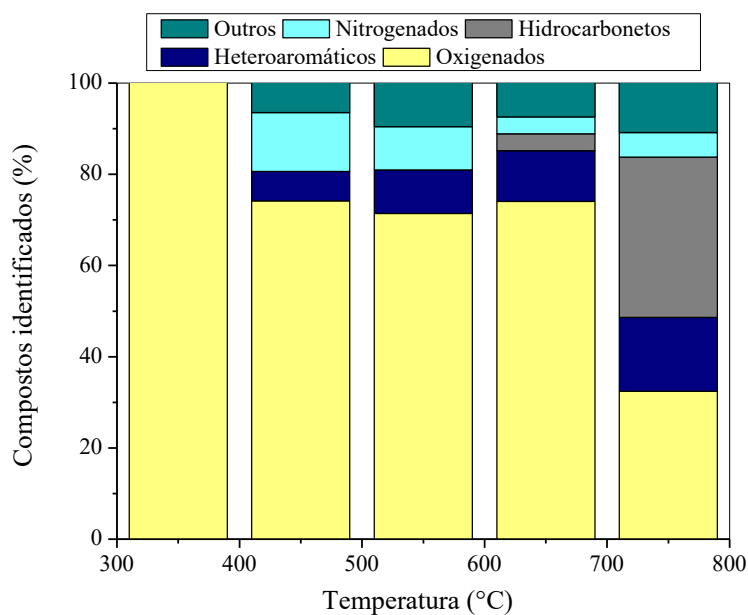


Figura III.18: Influência da temperatura sobre a composição dos produtos pirolíticos do resíduo de coco.

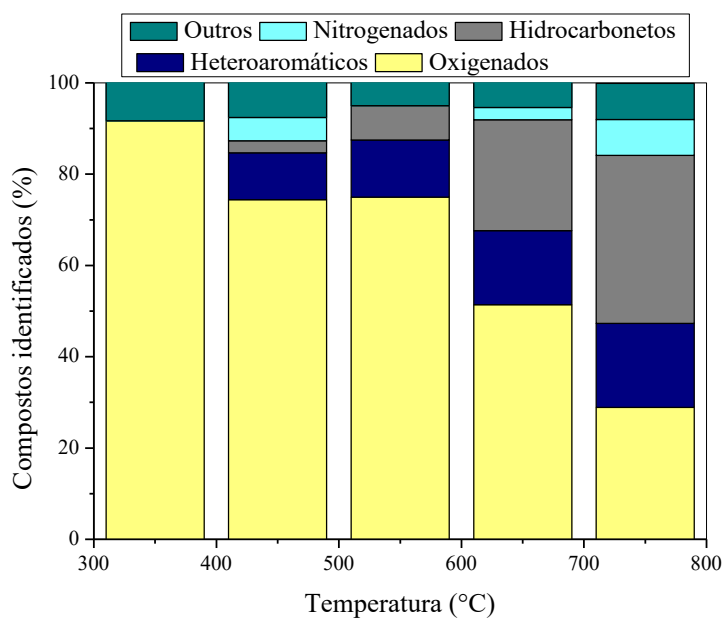


Figura III.19: Influência da temperatura sobre a composição dos produtos pirolíticos do bagaço de malte.

Os produtos da pirólise dos resíduos de coco e de malte, portanto podem ser fonte de químicos valiosos ou ainda, no caso de uso de técnicas de desoxigenação subsequentes, para a produção de hidrocarbonetos. Comparando as Figuras III.17 e III.18, observa-se que neste sentido, a vantagem da utilização do bagaço de malte como fonte de biomassa é que mais hidrocarbonetos foram identificados em toda a faixa de temperatura investigada.

Através dos estudos de caracterização verificou-se que ambos os resíduos podem ser considerados fontes com potencial de aproveitamento via pirólise devido às boas propriedades térmicas e ao valor agregado dos produtos que podem ser obtidos.

Contudo, nesta etapa do desenvolvimento da pesquisa, o bagaço de malte foi selecionado como fonte de biomassa para a pirólise em leito de jorro, em virtude das características físicas mais adequadas para estabelecimento do regime de jorro, como a maior densidade e homogeneidade.

Além disso, o bagaço de malte apresentou outras vantagens, como o maior teor de voláteis, melhores índices de deposição preditiva e a maior reatividade e o maior número de hidrocarbonetos entre os produtos. Ressalta-se que esta seleção foi feita com objetivo de avançar no estudo de desenvolvimento da tecnologia com o uso de metodologias que posteriormente podem ser estendidas ao tratamento do resíduo de coco, bem como de outros materiais lignocelulósicos.

PIRÓLISE DO BAGAÇO DE MALTE EM LEITO FIXO

Uma vez que o bagaço de malte foi selecionado como matéria-prima para a unidade de pirólise em leito de jorro, procedeu-se paralelamente ao desenvolvimento da unidade de pirólise rápida o estudo de valorização deste resíduo pela aplicação da pirólise convencional, realizada em um reator de leito fixo, com o intuito de confirmar o potencial de aplicação dos produtos pirolíticos gerados a partir do bagaço de malte mediante um processo já bem estabelecido.

A pirólise convencional é caracterizada pelo aquecimento da biomassa a baixas taxas e tempos de residência entre 5 e 30 min. Esta técnica tem sido usualmente estudada a fim de maximizar o rendimento de carvão obtido em virtude da extensão de ocorrência das reações secundárias. Apesar de a pirólise rápida favorecer o rendimento líquido, que apresenta maior interesse comercial, o processo requer uma configuração de reator mais complexa, além de maior controle sobre a operação. Portanto, é interessante avaliar a pirólise convencional do ponto de vista de aproveitamento da biomassa, visto que ela pode ser atraente se o carvão produzido tiver aplicações que agreguem valor ao processo (VARMA e MONDAL, 2018).

Assim, esta etapa do trabalho teve como objetivo estudar a pirólise do bagaço de malte em leito fixo, executada em diferentes condições operacionais de temperatura e da taxa de aquecimento, a fim de investigar seu efeito sobre os rendimentos dos produtos do processo – bio-óleo, carvão e gases – formados e sobre as características desses produtos.

IV.1. Procedimento experimental

IV.1.1. Experimentos de pirólise

A pirólise do bagaço de malte em leito fixo foi realizada no Laboratório Experimental de Eficiência Energética II do PPGEN/UFES mediante colaboração da Prof. Dr.^a Taisa Shimosakai de Lira.

As reações foram conduzidas em um reator tubular de quartzo a pressão atmosférica instalado em um Forno Tubular Bipartido (Fortlab, São Carlos – SP, modelo FT 1200 H/V)

como mostrado na Figura IV.1, com 25 g de amostra sob fluxo de gás N_2 a uma vazão de 200 mL/min.

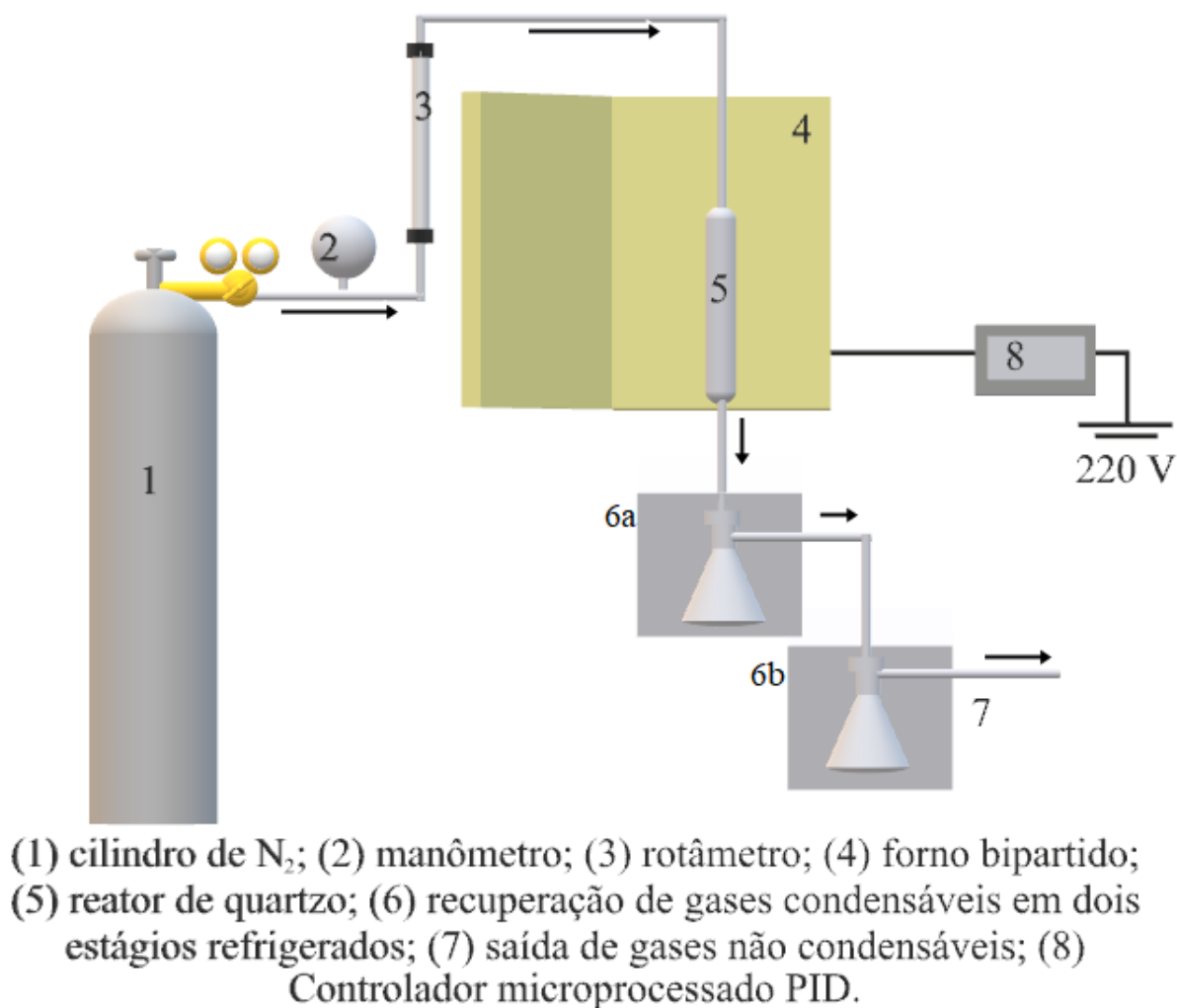


Figura IV.1: Esquema da unidade de pirólise em leito fixo.

Os experimentos foram conduzidos conforme um planejamento fatorial 3^2 com duas repetições no ponto central para taxas de aquecimento de 10, 30 e 50°C/min e temperaturas de reação de 450, 550 e 650°C, como mostrado na Tabela IV.1.

Ao atingir a temperatura de reação, manteve-se a temperatura do sistema por 30 minutos. Então o reator foi resfriado sob fluxo de nitrogênio até 60°C.

O produto líquido produzido foi condensado e recolhido em dois frascos kitassatos imersos em banho de gelo. Os gases não condensáveis foram passados por lavagem em água e descartados para a atmosfera.

Tabela IV.1: Matriz do planejamento fatorial 3^2 para os experimentos de pirólise em leito fixo.

| Experimento | Variáveis Codificadas | | Valores reais | |
|-------------|-----------------------|-------|---------------|------------------|
| | X_1 | X_2 | T (°C) | β (°C/min) |
| 1 | -1 | -1 | 450 | 10 |
| 2 | -1 | 0 | 450 | 30 |
| 3 | -1 | 1 | 450 | 50 |
| 4 | 0 | -1 | 550 | 10 |
| 5 (C) | 0 | 0 | 550 | 30 |
| 6 | 0 | 1 | 550 | 50 |
| 7 | 1 | -1 | 650 | 10 |
| 8 | 1 | 0 | 650 | 30 |
| 9 | 1 | 1 | 650 | 50 |
| 10 (C) | 0 | 0 | 550 | 30 |
| 11 (C) | 0 | 0 | 550 | 30 |

Os percentuais de rendimento em massa do carvão, líquido e gases da pirólise foram determinados conforme as Equações (IV.1), (IV.2) e (IV.3), respectivamente.

$$\% \text{ bio-óleo} = \frac{m_{\text{bio-óleo}}}{m_{\text{biom}}} \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

$$\% \text{ carvão} = \frac{m_{\text{char}}}{m_{\text{biom}}} \times 100 \quad (\text{IV.2})$$

$$\% \text{ gás} = 100 - (\% \text{ bio-óleo} + \% \text{ carvão}) \quad (\text{IV.3})$$

em que m_{biom} é a massa de biomassa; m_{char} é a massa de carvão coletado e $m_{\text{bio-óleo}}$ é a massa de bio-óleo.

IV.1.2. Caracterização dos produtos obtidos

IV.1.2.1. Carvão

Massa específica

A massa específica real do carvão ($\rho_{s,\text{char}}$) foi determinada através de picnometria gasosa em um picnômetro a gás hélio (Micromeritics, Accupyc 1331, precisão de 10^{-4} g/cm³), empregando a mesma metodologia descrita no tópico II.2.3.6.

Análise Elementar

A composição elementar foi determinada usando o equipamento CHNS/O 2400 da Perkin Elmer do Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia – IQUFU empregando a metodologia descrita no tópico II.2.2.2.

Poder calorífico superior

O poder calorífico superior do produto sólido foi avaliado utilizando uma bomba calorimétrica IKA C2000 no Laboratório de Processos Catalíticos/FEQUI/UFU empregando metodologia similar ao descrito no tópico III.2.2.6.

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho do carvão foram obtidos através de espectrofotômetro Shimadzu (IR Prestige-21) no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia nas mesmas condições empregadas para análise da biomassa conforme descrito no tópico II.2.3.3.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da superfície da biomassa seca e do carvão foi analisada através de um microscópio eletrônico de varredura (Carl Zeiss, EVO MA10) no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (LAMEV/FEQUI/UFU) com ampliação de 1,00 KX e tensão de aceleração de 5,00 KV. As amostras foram dispostas em fita de carbono e revestidas com nanopartículas de ouro através do dispositivo de revestimento por pulverização catódica (Leica, EM SCD050) e analisadas sob atmosfera de hidrogênio. A medida do tamanho dos poros do carvão foi feita com auxílio do *software* Image J 1.45 k.

IV.1.2.2. Bio-óleo

Espectrometria de massa - cromatografia gasosa (GC-MS)

A identificação dos compostos presentes na fração orgânica leve do bio-óleo produzido foi feita por cromatografia gasosa e espectrometria de massa (Shimadzu GC MS-QP2010 Plus) no Laboratório de Processos Catalíticos da Faculdade de Engenharia Química da UFU. O bio-óleo produzido foi coletado, dissolvido em diclorometano e mantido refrigerado até o momento das análises.

IV.2. Resultados e Discussão

Os rendimentos obtidos na pirólise em leito fixo do bagaço de malte para diferentes temperaturas de reação (T) e taxas de aquecimento (β) são apresentados na Tabela IV.2.

Tabela IV.2: Rendimentos obtidos através da pirólise do bagaço de malte em leito fixo.

| Experimento | $T (^{\circ}\text{C})$ | $\beta (^{\circ}\text{C}/\text{min})$ | %Carvão | %Bio-óleo | %Gás |
|-------------|------------------------|---------------------------------------|---------|-----------|-------|
| 1 | 450 | 10 | 25,91 | 48,03 | 26,06 |
| 2 | 450 | 30 | 25,10 | 56,4 | 18,5 |
| 3 | 450 | 50 | 27,96 | 56,99 | 15,05 |
| 4 | 550 | 10 | 29,31 | 56,96 | 13,73 |
| 5 (C) | 550 | 30 | 26,79 | 56,62 | 16,59 |
| 6 | 550 | 50 | 27,00 | 56,13 | 16,87 |
| 7 | 650 | 10 | 27,26 | 54,26 | 18,48 |
| 8 | 650 | 30 | 19,90 | 60,65 | 19,45 |
| 9 | 650 | 50 | 26,11 | 58,23 | 15,66 |
| 10 (C) | 550 | 30 | 27,33 | 56,73 | 15,94 |
| 11 (C) | 550 | 30 | 26,70 | 57,79 | 15,51 |

Os rendimentos médios foram de 55%, 27% e 18% para o bio-óleo, carvão e gás, respectivamente. Estes valores são aceitáveis em comparação com dados previamente reportados para outras fontes de biomassa em sistemas de pirólise em leito fixo, tais como os apresentados na Tabela IV.3.

Tabela IV.3: Comparação dos rendimentos obtidos através da pirólise do bagaço de malte em leito fixo com outras biomassas reportadas na literatura.

| Referência | Matéria-prima | Faixa Operacional | %Voláteis | %Carvão | %Bio-óleo | %Gás |
|--------------------------------|------------------|---------------------------|-----------|---------|-----------|-------|
| Este trabalho | Bagaço de malte | 450-650°C; 10-50°C/min | 83,30 | 26,92 | 55,26 | 17,82 |
| Gonçalves <i>et al.</i> (2016) | Bagaço de cana | 400-700°C; 10°C/min | 76,88 | 23-38 | 45-54 | 17-25 |
| Aggrizzi (2018) | Casca de coco | 400-500°C; 30°C/min | 84,11 | 33-38 | 45-48 | 16-21 |
| Hernández-Mena (2014) | Bambu | 300-500°C; 10°C/min | 78,05 | 30-60 | 4-13 | 15-25 |
| Figueiredo (2011) | Castanha de caju | 500-900°C; 5-15°C/min | 78,4 | 13-20 | 32-42 | 30-57 |

Empregou-se uma análise estatística dos resultados obtidos para calcular o efeito de cada variável independente (T e β), incluindo termos lineares (L) e quadráticos (Q), bem como as interações entre variáveis, sobre o rendimento dos produtos obtidos. Os efeitos significativos são apresentados na Tabela IV.4.

Verifica-se que para o bio-óleo todos os efeitos foram significativos (p -valor $<5\%$). Como esperado, o rendimento do produto líquido aumenta diretamente com a temperatura e a taxa de aquecimento (efeitos positivos). O efeito positivo da temperatura está relacionado ao fato de que o aumento da temperatura de reação promove a devolatilização da matéria orgânica contida na biomassa residual devido à maior disponibilidade de energia para quebrar ligações orgânicas fortes (DEMIRBAS, 2004; BENSIDHOM et al., 2018).

Tabela IV.4: Efeitos das condições operacionais sobre o rendimento dos produtos.

| Fator | %Bio-óleo ($R^2=0,990$) | | | %Carvão ($R^2=0,945$) | | |
|---------------------------------|---------------------------|--------|---------|-------------------------|--------|---------|
| | Efeito | Desvio | p | Efeito | Desvio | p |
| Média | 55,26 | 0,16 | $<0,01$ | 26,92 | 0,12 | $<0,01$ |
| T (L) | 3,90 | 0,39 | $<0,01$ | - | - | - |
| T (Q) | -1,47 | 0,35 | 0,01 | 2,18 | 0,29 | $<0,01$ |
| β (L) | 6,46 | 0,45 | $<0,01$ | - | - | - |
| β (Q) | 4,14 | 0,34 | $<0,01$ | -2,03 | 0,29 | $<0,01$ |
| T por β | -2,49 | 0,48 | $<0,01$ | -1,6 | 0,36 | $<0,01$ |

Além disso, da Tabela IV.4, observou-se que, nas condições estudadas, a taxa de aquecimento teve influência maior sobre o rendimento líquido do que a temperatura, o que é evidenciado pelos maiores valores de efeito. De acordo com Koçkar *et al.* (2000), este fato está associado a uma característica da pirólise convencional. Neste processo, o tempo de residência é suficientemente lento para permitir a ocorrência das reações até o equilíbrio durante o aquecimento, o que faz com que o rendimento final e a distribuição do produto dependam sobretudo da taxa de aquecimento.

O efeito quadrático negativo da temperatura no rendimento líquido pode estar relacionado a reações secundárias, como o craqueamento térmico, a repolimerização e a recondensação e a minimizar o rendimento líquido (ONAY e KOÇKAR, 2004)

No caso do produto sólido, apenas os efeitos quadráticos e interação entre os fatores foram significativos. Além disso, os efeitos quadráticos da temperatura e da taxa de aquecimento apresentaram magnitudes equivalentes.

Em geral, o aumento da temperatura provoca a redução do rendimento do carvão (SALEHI *et al.*, 2009). No entanto, o efeito quadrático positivo da temperatura pode estar relacionado a reações secundárias de formação de carvão em altas temperaturas devido à quebra secundária de parte dos voláteis em carvão adicional (YAN *et al.*, 2011). O que concorda com o efeito quadrático negativo da temperatura sobre o rendimento do líquido.

Já a taxa de aquecimento apresentou o efeito quadrático positivo sobre a formação de bio-óleo em detrimento do carvão. Isso deve estar relacionado à decomposição da celulose. Entre as reações que ocorrem simultaneamente durante a pirólise da biomassa, a baixas temperaturas, predomina a desidratação da celulose e carbonização que favorecem à produção de carvão. Por sua vez, em altas temperaturas, a celulose despolimeriza, produzindo voláteis. Portanto, altas taxas de aquecimento significam que o tempo de permanência da biomassa a baixas temperaturas é curto, então as reações de polimerização da celulose e a formação de voláteis prevalecerão sobre as reações de desidratação para anidrocélulose e formação de carvão, de modo que o rendimento do biochar é reduzida (DEMIRBAS, 2004).

Além disso, o aumento da taxa de aquecimento suprime as reações de desidratação. Isso favorece reações de gaseificação/reforma a altas temperaturas. Portanto, o efeito negativo da interação entre a temperatura e a taxa de aquecimento nos rendimentos líquido e sólido deve estar relacionado ao fato de que o aumento de ambas as variáveis favorece as reações de gaseificação da biomassa (YAN *et al.*, 2011).

As superfícies de resposta ajustadas para os rendimentos líquido e sólido como funções das condições de pirólise são mostradas na Figura IV.2. Assim como Hernández-Mena (2014) para a pirólise de bambu, neste estudo, para a pirólise do bagaço de malte não se verificou um rendimento máximo de bio-óleo na faixa de temperatura de 400 a 550°C, como reportado em alguns trabalhos na literatura (UZUN *et al.*, 2006). O maior rendimento líquido (60,25%) foi obtido na maior temperatura (650°C). Assim, os maiores valores do rendimento do produto líquido para pirólise do bagaço de malte foram obtidos pela combinação dos maiores valores de temperatura (630-650°C) e os maiores valores de taxa de aquecimento (25-45°C/min), como mostrado na Figura IV.2(a). Segundo Akhtar e Amin (2012), as variações de temperatura que dão o máximo rendimento de bio-óleo se devem ao tipo de biomassa e às condições operacionais.

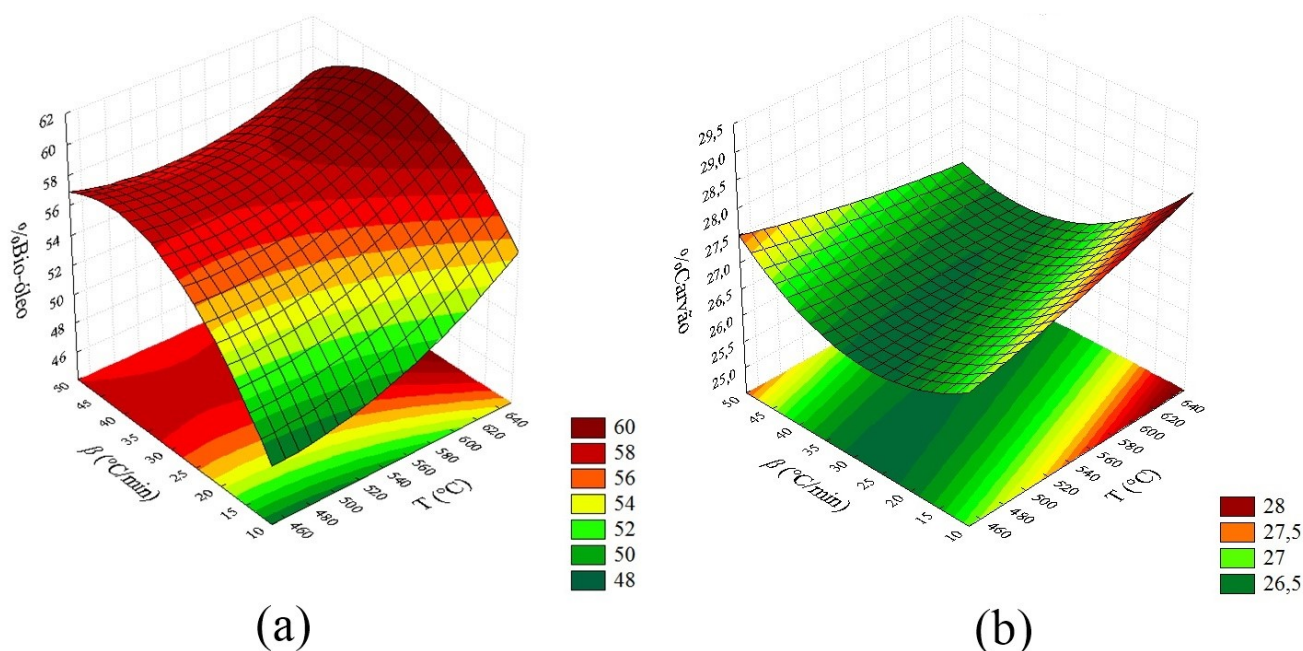


Figura IV.2: Superfície de resposta para (a) o rendimento de bio-óleo e (b) o rendimento de carvão em função das condições de pirólise em leito fixo.

Na Figura IV.2(a), observou-se que um rápido aumento na taxa de aquecimento de 10 a 30°C/min aumentou o rendimento líquido. A produção líquida é aumentada com o aumento da taxa de aquecimento devido à redução das limitações de transferência de calor e massa e ao curto espaço de tempo disponível para reações secundárias (AKHTAR e AMIN, 2012). No entanto, nenhuma mudança significativa no rendimento líquido foi encontrada ao aumentar ainda mais o aquecimento de 30 para 50°C/min, devido ao fato de que tais limitações já haviam sido superadas (SALEHI *et al.*, 2009).

O maior rendimento de carvão (29,31%) foi obtido na condição intermediária de temperatura com taxa de 10°C/min. Como mostrado na Figura IV.2(b), os maiores valores do rendimento de carvão foram obtidos nas condições de maior temperatura e menores taxas de aquecimento. Os resultados obtidos para a caracterização do carvão produzido são apresentados na Tabela IV.5.

A avaliação de características de carvão é de grande relevância para determinar suas possíveis aplicações e melhorar os aspectos econômicos do processo de pirólise rápida em larga escala. A partir da análise elementar (Tabela IV.5), verificou-se que a fórmula molecular média do carvão produzido a partir do bagaço de malte é $C_{6,1}H_{2,4}N_{0,3}O_{0,5}$.

Tabela IV.5: Características do carvão produzido pela pirólise do bagaço de malte.

| T (°C) | β (°C/min) | PCS (kJ/g) | C (%) | H (%) | N (%) | S (%) | O (%) | Cinzas (%) | ρ_s (g/cm ³) | H/C | O/C | $\left(\frac{O+N}{C}\right)$ |
|-----------|---------------------|------------|----------|----------|----------|----------|----------|---------------|----------------------------------|------|------|------------------------------|
| 450 | 10 | 27,5 ± 0,0 | 71,2 | 2,7 | 5,0 | 0,0 | 9,3 | 11,8 | 1,565±0,008 | 0,45 | 0,10 | 0,16 |
| | 30 | 27,7 ± 0,2 | 71,5 | 2,4 | 4,8 | 0,0 | 10,1 | 11,3 | 1,578±0,032 | 0,40 | 0,11 | 0,16 |
| | 50 | 27,1 ± 0,2 | 72,4 | 3,3 | 5,4 | 0,5 | 7,4 | 11,0 | 1,568±0,005 | 0,54 | 0,08 | 0,14 |
| 550 | 10 | 28,1 ± 0,2 | 72,5 | 2,5 | 4,7 | 0,0 | 9,7 | 10,6 | 1,525±0,009 | 0,41 | 0,10 | 0,16 |
| | 30 | 28,1 ± 0,1 | 74,2 | 2,5 | 4,9 | 0,4 | 6,5 | 11,5 | 1,574±0,018 | 0,40 | 0,07 | 0,12 |
| | 50 | 27,7 ± 0,5 | 75,7 | 2,9 | 5,0 | 0,6 | 4,7 | 11,3 | 1,614±0,003 | 0,46 | 0,05 | 0,10 |
| 650 | 10 | 28,3 ± 0,2 | 77,3 | 1,8 | 5,0 | 0,0 | 4,4 | 11,5 | 1,660±0,027 | 0,28 | 0,04 | 0,10 |
| | 30 | 27,8 ± 0,5 | 73,7 | 1,8 | 4,6 | 0,0 | 8,1 | 11,8 | 1,694±0,022 | 0,29 | 0,08 | 0,14 |
| | 50 | 27,7 ± 0,6 | 75,3 | 2,0 | 4,6 | 0,3 | 5,0 | 12,8 | 1,686±0,015 | 0,32 | 0,05 | 0,10 |

O poder calorífico superior está relacionado à aplicabilidade do carvão como combustível. O PCS do carvão obtido variou de 27,1 a 28,3 kJ/g, o que representa aproximadamente 25 a 30% de aumento da matéria-prima original (21,6 kJ/g; Tabela III.6), isso significa que o processo proporcionou uma densificação de energia significativa. Além disso, o produto é similar ao carvão obtido de outras fontes lignocelulósicas pirolisadas em leito fixo a 350-650°C, como a casca de noz (26,7-29,6 kJ/g) (AÇIKALIN e KARACA, 2017), casca de castanha de caju (21,12-33,89 MJ/kg) e palha de cana de açúcar (19,69 - 28,13 MJ/kg) (KIMURA, 2009).

O poder calorífico corresponde à energia liberada na decomposição do combustível, portanto seu valor é intimamente relacionado às razões atômicas (H/C) e (O/C) do material. Estas razões são também chamadas de aromaticidade (H/C) e polaridade (O/C), porque indicam o grau de funcionalização do carvão, uma vez que a presença de grupos funcionais favorece a adsorção de poluentes ambientais, devido à sua capacidade de atuar como sítios ativos e influenciar a reatividade do carvão frente aos diferentes gases presentes nos sistemas de combustão (GUERRERO *et al.*, 2008). Além disso a razão de H/C é também um índice de resistência à degradação microbiana e química nos solos (CROMBIE *et al.*, 2013).

Durante a pirólise ocorre a liberação de H e O como parte da matéria volátil, seja pela devolatilização de grupos alifáticos (T<650°C) ou pela aromatização e carbonização do carvão, independente da taxa de aquecimento (MORIN *et al.*, 2016; PEHLIVAN *et al.*, 2017).

Isso leva à diminuição das razões H/C e O/C do carvão com o aumento da temperatura de reação, o que se reflete em uma maior natureza carbonácea e aromática do carvão que é produzido em temperaturas mais altas (AZARGOHAR *et al.*, 2014; YU *et al.*, 2018).

Na Figura IV.3, são apresentadas as razões H/C em função de O/C, em proporções molares, para a biomassa seca e o carvão nas três temperaturas de reação.

A relação linear entre as razões H/C e O/C no carvão e na biomassa (Figura IV.3) indica que durante a pirólise, embora os três mecanismos ocorram, a desidratação e, em seguida, a descarboxilação, predominam em relação à desmetanação. Assim, a combustão do combustível sólido resultante, com baixas razões O/C e H/C, provocará menor liberação de fumaça e vapor de água (CHEN *et al.*, 2018).

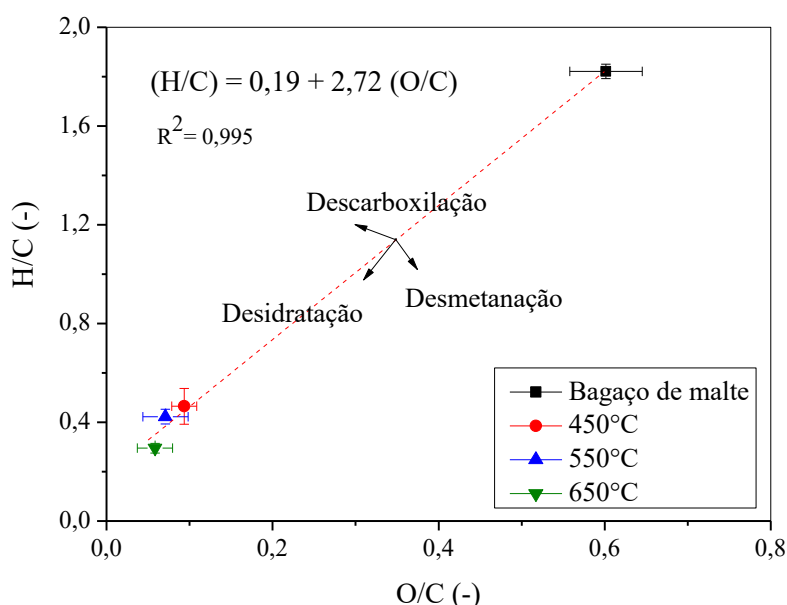


Figura IV.3: Comparação do carvão com a biomassa em gráfico de Van Krevelen.

Como apresentado na Tabela III.5, a massa específica real do bagaço de malte é $\rho_s = 1386 \text{ kg/m}^3$. O carvão produzido apresentou massa específica entre 1525 e 1694 kg/m^3 , o que significa um aumento de 10 a 22% em relação à biomassa original. Este comportamento também foi reportado por Muthukumarappan *et al.* (2011) para o carvão derivado da palha de milho. Isso ocorre porque a perda de compostos voláteis e o aumento proporcional da fase cristalina similar ao grafite conduzem ao aumento da densidade sólida (ou densidade real) do carvão em comparação com suas matérias-primas.

Em todas as condições, o teor de enxofre foi baixo (<0,6%) se comparado ao carvão mineral (1 a 12%), por exemplo. Esse é um fator positivo, pois o enxofre durante a combustão

pode ser corrosivo e formar gases tóxicos como SO_x , que causam a chuva ácida. Portanto a combustão deste material não provoca prejuízos ambientais neste sentido.

O teor de nitrogênio no carvão produzido variou entre 4,6-5,4%. Esse valor é semelhante ao carvão proveniente da polpa de cereja (4,47-6,53%) obtido por Pehlivan *et al.* (2017), que propuseram utilizar o produto como fertilizante, visto sua capacidade de fornecer nutrientes ao solo e aumentar a produtividade das culturas.

Verificou-se ainda que ocorre uma redução do índice de polaridade $[(\text{O}+\text{N})/\text{C}]$ com o aumento da temperatura de reação. Isso deve estar relacionado à remoção de grupos funcionais polares da superfície e formação de estruturas aromáticas. A natureza aromática propicia alta recalcitrância contra o decaimento microbiano, tornando-o um material com potencial para uso como condicionador de solos para o sequestro de carbono.

O teor de cinzas do carvão obtido (Tabela IV.5) foi baixo comparado a outros carvões como o da castanha de caju (21,63%) e o da palha de cana de açúcar (18,38%) (KIMURA, 2009). Isso é bom, pois os óxidos minerais afetam a gestão do carvão, aumentam os custos de processo e podem reduzir a sua inflamabilidade (BUSTAMANTE-GARCÍA *et al.*, 2013).

Os efeitos significativos das variáveis independentes, temperatura e taxa de aquecimento (T e β) sobre as características do carvão da pirólise em leito fixo do bagaço de malte foram quantificados e estão apresentados na Tabela IV.6.

O efeito positivo do aumento da temperatura sobre o teor de carbono no carvão formado e a redução simultânea dos teores de hidrogênio e oxigênio, em decorrência da desidratação e descarboxilação anteriormente discutidas. Este processo resulta em um produto com maior poder calorífico (efeitos positivos relacionados a T), tendendo ao do carbono puro, de 32,8 kJ/kg (RONSSE *et al.*, 2013).

Ao mesmo tempo ocorre aumento do teor das cinzas, pois estas permanecem retidas na matriz carbonácea enquanto a matéria volátil é liberada (ALVAREZ *et al.*, 2018). O efeito quadrático negativo da temperatura sobre o teor de cinzas do carvão pode se relacionar à presença de elementos inorgânicos com baixo ponto de fusão, como o potássio (Tabela III.9).

Por sua vez, o aumento da massa específica real do carvão com o aumento da temperatura se justifica pela tendência do valor se aproximar da densidade real do carbono amorfo cujo valor é $\rho_{s, \text{grafite}} = 2000\text{--}2200 \text{ kg/m}^3$ (MORIN *et al.*, 2016).

O aumento da taxa de aquecimento desfavorece as reações de desidratação durante a pirólise. Provavelmente por isso, verificou-se o efeito positivo da taxa sobre os teores de hidrogênio e oxigênio do carvão e, conseqüentemente o efeito negativo sobre o poder calorífico do produto (RONSSE *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2014).

Tabela IV.6: Efeito das variáveis T e β sobre as características do carvão ($p < 0,10$).

| | Fator | Efeito | Desvio | p |
|--|---------------|---------------|---------------|-----------------------|
| %C ($R^2=0,94$) | Média | 73,26 | 0,18 | <0,01 |
| | T (L) | 2,22 | 0,47 | 0,01 |
| | T (Q) | 1,34 | 0,35 | 0,01 |
| | β (L) | 2,31 | 0,47 | <0,01 |
| | Fator | Efeito | Desvio | p |
| %H ($R^2=0,93$) | Média | 2,44 | 0,05 | <0,01 |
| | T (L) | -0,93 | 0,12 | <0,01 |
| | T (Q) | 0,32 | 0,10 | 0,01 |
| | β (L) | 0,40 | 0,12 | <0,02 |
| | β (Q) | -0,28 | 0,10 | <0,03 |
| | Fator | Efeito | Desvio | p |
| %O ($R^2=0,90$) | Média | 6,63 | 0,27 | <0,01 |
| | T (L) | -3,10 | 0,65 | <0,01 |
| | T (Q) | -2,26 | 0,59 | 0,01 |
| | β (Q) | 2,32 | 0,56 | 0,01 |
| | | | | |
| | Fator | Efeito | Desvio | p |
| Cinzas (%) ($R^2=0,75$) | Média | 11,53 | 0,11 | <0,01 |
| | T (L) | 0,66 | 0,29 | 0,06 |
| | T (Q) | -0,46 | 0,23 | 0,01 |
| | T por β | 1,04 | 0,35 | 0,03 |
| | | | | |
| | Fator | Efeito | Desvio | p |
| PCS (kJ/kg) ($R^2=0,91$) | Média | 27,72 | 0,05 | <0,01 |
| | T (L) | 0,63 | 0,12 | <0,01 |
| | T (Q) | 0,31 | 0,09 | 0,02 |
| | β (L) | -0,47 | 0,11 | <0,01 |
| | | | | |
| | Fator | Efeito | Desvio | p |
| ρ_s (g/cm³) ($R^2=0,910$) | Média | 1,607 | 0,007 | <0,01 |
| | T (L) | 0,110 | 0,017 | 0,01 |
| | T (Q) | -0,054 | 0,014 | 0,04 |
| | β (L) | 0,039 | 0,017 | 0,02 |
| | | | | |

Na Figura IV.4 são apresentadas as superfícies de resposta que mostram a influência das condições operacionais sobre as propriedades do carvão produzido.

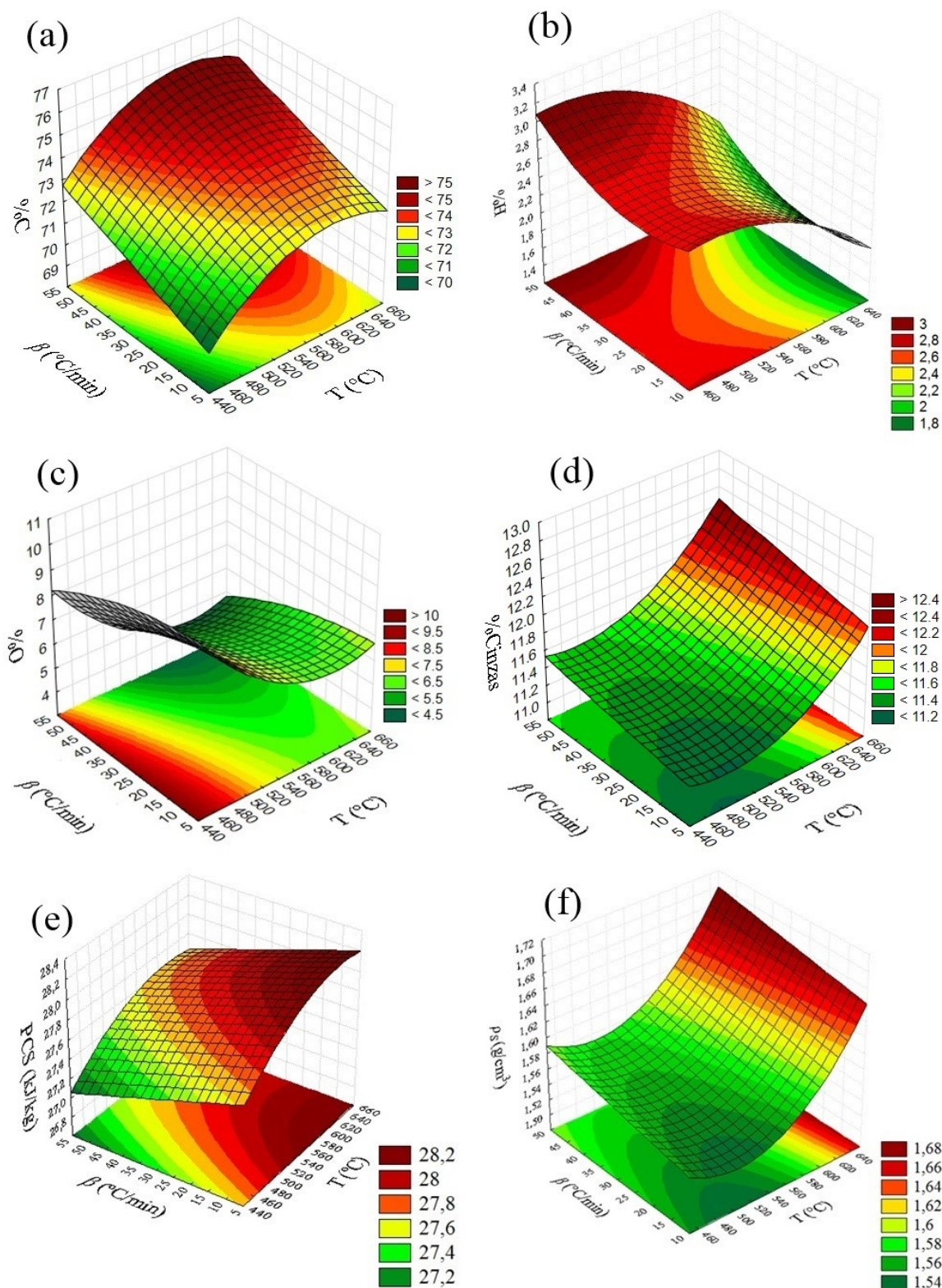


Figura IV.4: Superfície de resposta para os teores de (a) carbono, (b) hidrogênio, (c) oxigênio, e (d) cinzas e para o (e) PCS e (f) massa específica real do carvão de bagaço de malte produzido pela pirólise em leito fixo em função da temperatura e da taxa de aquecimento.

As principais aplicações para o produto sólido da pirólise são como combustível, adsorvente ou como condicionador de solos em função de suas principais propriedades. Com base na Figura IV.4, a operação em temperaturas e taxas de aquecimento moderadas (550-600°C; 10-15°C/min) podem permitir produzir um combustível com alto PCS e baixo teor de cinzas, o que também contribui para a maior recuperação de energia do processo (rendimento x PCS), já que nestas condições o rendimento de sólido foi maior (Figura IV.2). Por outro lado, o carvão produzido em baixas temperaturas (450-480°C) apresenta melhor capacidade de adsorção devido à presença de grupos funcionais, podendo ser utilizado como matéria-prima para carvão ativado ou na correção de solos.

Na Figura IV.5, os espectros de FTIR da biomassa e do carvão produzido em diferentes temperaturas (450, 550 e 650°C) e taxas de aquecimento (10, 30 e 50°C) são comparados.

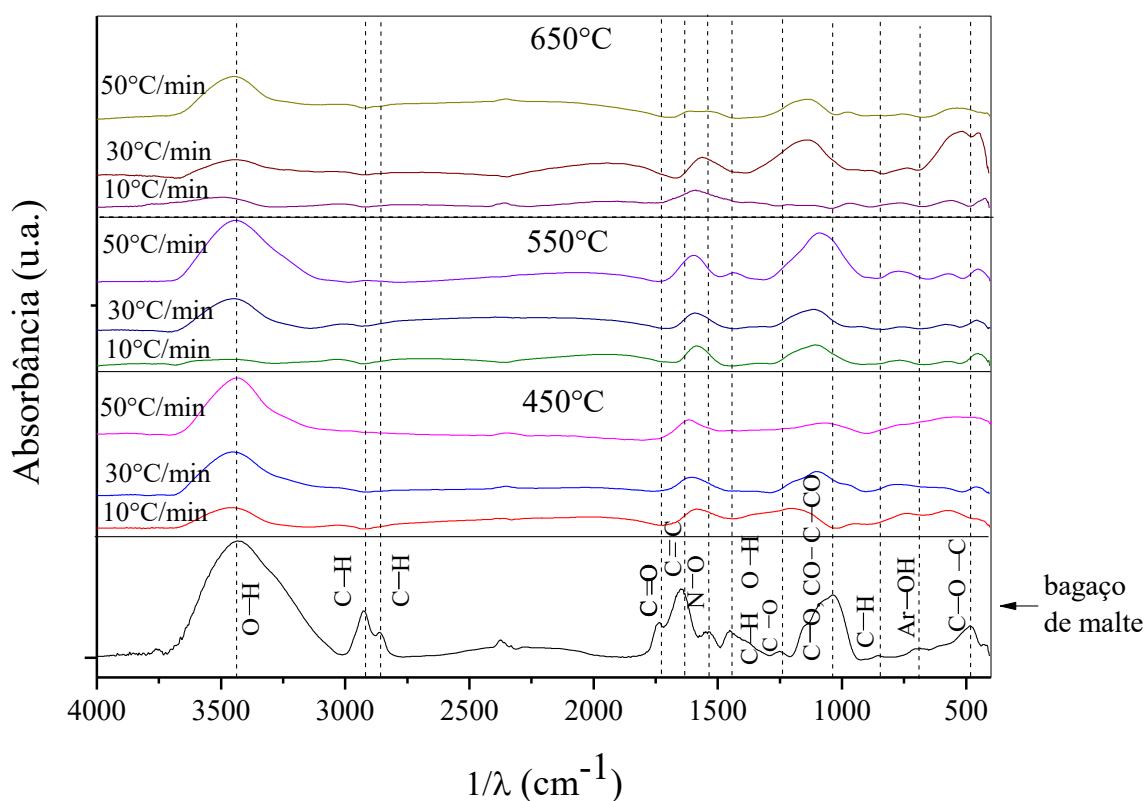


Figura IV.5: Espectros FTIR do carvão da pirólise em leito fixo em comparação com a biomassa.

Pode ser visto na Figura IV.5 que o aumento da temperatura de pirólise resultou em um espectro menos complexo da amostra, com diminuição contínua de intensidade para muitas bandas, devido a rearranjos estruturais no carvão.

Houve diminuição na intensidade da banda a 3400 cm^{-1} com o aumento da temperatura de pirólise, devido às reações de desidratação. A banda residual provavelmente se deve aos grupos fenólicos restantes, ou ainda à presença de H_2O adsorvido na estrutura do carvão.

Observa-se ainda que a banda de alongamento de ligações alifáticas assimétricas e simétricas, observada no bagaço de malte original entre $2695\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ desapareceu. Já as bandas entre $1600\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$ relacionadas a $\text{C}=\text{C}$ em alcenos, aminas e cetonas insaturadas foram observadas no bagaço de malte original e permaneceram presentes até a temperatura de pirólise mais alta estudada, o que evidencia a aromatização da estrutura carbonizada.

As bandas relacionadas a carbonilas em aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres e amidas, entre $1000\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$, tornaram-se mais suaves com o aumento da temperatura de pirólise, devido à desidratação e eliminação de grupos carbonila.

A diminuição de grupos CH aromático é atribuída à perda de hidrogênio periférico e sugere que o carvão é composto principalmente de carbono acima de 650°C . No espectro do carvão obtido a 650°C , o desaparecimento da maioria dessas bandas sugere que o carvão apresenta uma estrutura de carbono mais ordenada.

Portanto, as principais alterações químicas ocorridas durante a pirólise foram a desidratação, a formação e eliminação do grupo carbonila, a remoção de cadeias laterais alifáticas e a formação de unidades aromáticas.

Assim, o carvão se tornou cada vez mais aromático com o aumento da temperatura de pirólise devido à eliminação de grupos alifáticos e oxigenados. Isso ocorreu mais rapidamente que a perda e a condensação de anéis aromáticos (MORIN *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2018).

Verificou-se assim resultado similar ao que foi reportado por Siebeneichler (2011) para carvão derivado de eucalipto. Os carvões obtidos em maiores taxas possuem indicações de que são materiais com maior recalcitrância, porém devido à perda dos grupos funcionais, espera-se que estes carvões sejam menos funcionais. Siebeneichler (2011) relatou não ser possível selecionar uma combinação de temperatura e taxa de aquecimento para produção de um carvão quimicamente ativo e ao mesmo tempo recalcitrante.

Esse resultado corrobora a ideia de que o carvão obtido em maiores temperaturas deve ser aplicado como combustível e, em baixas temperaturas, pode ser empregado como matéria-prima para produção de carvão ativado (CHEN *et al.*, 2008; ZHAO e NARTEY, 2014).

As partículas de carvão e da biomassa foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura para avaliação das alterações morfológicas provocadas pela degradação térmica. Não foi verificada influência significativa do aumento da taxa de aquecimento na estrutura morfológica do carvão produzido. Assim, na Figura IV.6, são apresentadas as imagens obtidas para o carvão produzido a diferentes temperaturas a uma taxa de 30°C/min (para as demais taxas, vide Apêndice B).

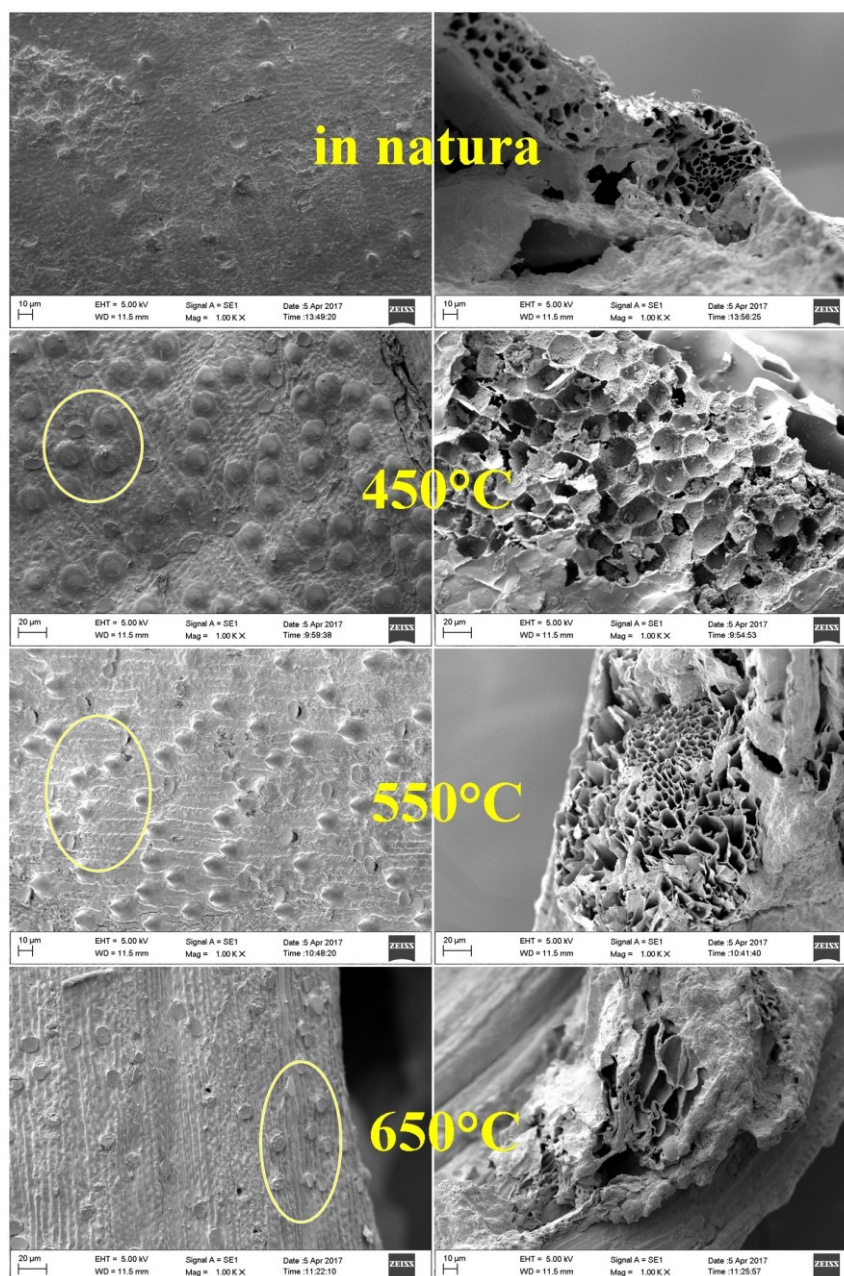


Figura IV.6: Morfologia do carvão produzido em comparação com a biomassa.

A superfície do carvão é amorfa e heterogênea com regiões de textura microporosa, e outras de textura mais fibrosa. Da Figura VI.6, observa-se que a liberação dos voláteis

acarretou a formação de poros. Por isso, é possível notar que na superfície se formaram pontos de erupções, poros que foram formados e se fecharam.

Com o aumento da temperatura, a quantidade dos voláteis liberados foi maior e, consequentemente ocorreu um aumento do número de pontos na superfície. Entretanto em temperaturas mais elevadas, pode ocorrer a fusão da camada superficial da biomassa durante a pirólise, obstruindo os microporos, o que pode resultar na diminuição da área de superficial do carvão. Isso foi evidenciado pelo aspecto mais liso da superfície e pelo menor número de orifícios na estrutura do carvão obtido a 650°C (MORIN *et al.*, 2016).

Através da caracterização do bio-óleo, verificou-se que a temperatura de reação também afetou as características deste produto. Na Figura IV.8 é apresentada a distribuição dos compostos presentes no bio-óleo derivado do bagaço de malte em diferentes condições da pirólise em leito fixo.

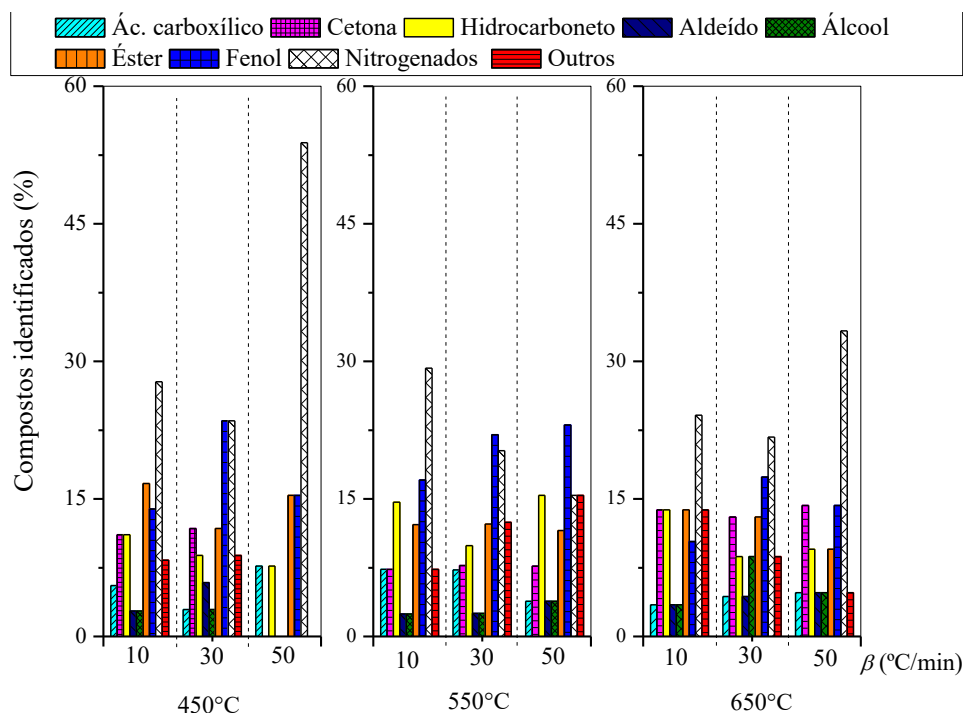


Figura IV.7: Distribuição dos produtos da pirólise do bagaço de malte em leito fixo.

Na Figura IV.8 é mostrado que os compostos nitrogenados representaram em média 27% dos compostos identificados entre os produtos recuperados na fase líquida. Foram identificados também muitos compostos fenólicos (17,4%, em média), ésteres (13,3%, em média) e hidrocarbonetos (10,9%, em média).

A análise estatística dos resultados mostrou que, para um nível de significância $p < 0,1$, a quantidade de hidrocarbonetos formados aumentou com o aumento da temperatura

e diminuiu com o aumento da taxa de aquecimento. Isso ocorreu porque com o aumento da temperatura, os compostos do bio-óleo primário e compostos orgânicos instáveis tendem a se decompor em gás e alcanos, CO, CO₂ e água em altas temperaturas, formando assim compostos orgânicos estáveis com baixo teor de oxigenação.

Assim como para os hidrocarbonetos, o aumento da temperatura de pirólise favoreceu a formação de álcoois, cetonas e fenóis, devido ao favorecimento da quebra de cadeias laterais dos derivados de benzeno ou furano, aumentando assim a quantidade de compostos de carbonílicos e álcoois leves (LE BRECH *et al.*, 2016), enquanto o número de ácidos carboxílicos e nitrogenados diminuiu.

Os principais compostos identificados no bio-óleo derivado do bagaço de malte no reator em leito fixo, em todas as condições operacionais, são apresentados na Tabela IV.7.

Dentre os ácidos formados, o ácido acético foi o principal produto identificado, pelos motivos já expostos nos capítulos anteriores. Dentre os hidrocarbonetos, que é o grupo visado por enriquecer o bio-óleo para combustíveis, o tolueno foi identificado em praticamente toda a extensão da faixa experimental investigada e pode ser utilizado na produção de tintas, vernizes, adesivos e combustível.

Foram também identificados grupos oxigenados empregados na química fina como fenóis e cetonas. Além desses, verificou-se a presença de pirazinas, o que pode estar relacionado à decomposição de polímeros de *Maillard*. Estes compostos são utilizados na indústria farmacêutica para prevenção e tratamento de doenças como depressão, demência e doença de Parkinson. Portanto o bio-óleo produzido através da pirólise em leito fixo do bagaço de malte também pode ser uma fonte de *commodities* da indústria química.

Portanto através da pirólise em leito fixo do bagaço de malte foi produzido carvão com bom potencial para aplicação como combustível (alto PCS, baixo teor de cinzas e de enxofre) e uma fração líquida que pode ser aplicada como fonte de compostos precursores para diversos fins na indústria química. Desse modo, comprovou-se o potencial promissor de valorização do bagaço de malte através de conversão termoquímica.

Tabela IV.7: Principais componentes presentes no bio-óleo produzido na pirólise em leito fixo do bagaço de malte.

| (continua) | | | | | | | | | | | | |
|-------------------|------------------------------------|--|---------------|-------|------|------|-------|------|------|-------|------|------|
| T.R. (min) | Nome | Fórmula Molecular | MM (g/mol) | 450°C | | | 550°C | | | 650°C | | |
| | | | | 10 | 30 | 50 | 10 | 30 | 50 | 10 | 30 | 50 |
| Ácido Carboxílico | | | | | | | | | | | | |
| 9,3 | Ácido acético | C ₂ H ₄ O ₂ | 60,1 | 7,5 | 9,33 | — | 8,74 | 8,66 | 2,64 | 8,12 | 7,36 | 5,73 |
| 13,6 | Ácido propanoico | C ₃ H ₆ O ₂ | 74,1 | — | — | — | 0,78 | 0,68 | — | — | — | — |
| 66,5 | ácido n-hexadecanóico | C ₁₆ H ₃₂ O ₂ | 256,4 | 1,03 | — | — | 0,87 | 1,12 | — | — | — | — |
| Álcool | | | | | | | | | | | | |
| 21,0 | 2-Furanmetanol | C ₅ H ₆ O ₂ | 98,1 | 3,72 | 2,47 | — | 2,33 | 4,23 | 0,73 | 2,32 | 2,06 | 1,63 |
| 51,4 | 1-Octanol, 2-butil- | C ₁₂ H ₂₆ O | 186,3 | — | — | — | — | — | — | — | 0,82 | — |
| Aldeído | | | | | | | | | | | | |
| 18,6 | Furfural | C ₅ H ₄ O ₂ | 96,08 | 1,38 | 3,25 | — | 2,45 | 1,49 | 0,68 | 2,45 | 2,84 | 1,54 |
| 78,8 | Butanal, 2-metil- | C ₅ H ₁₀ O | 86,13 | — | 1,74 | — | — | — | — | — | — | — |
| Cetona | | | | | | | | | | | | |
| 10,7 | 1-hidroxi-2-Propanona | C ₃ H ₆ O ₂ | 74,1 | 1,55 | 2,22 | 1,72 | | 2,01 | 0,69 | 2,2 | 1,78 | 1,23 |
| 26,7 | 3-metil-2-Ciclopentenona | C ₆ H ₈ O | 96,1 | 0,7 | — | — | 0,75 | 0,71 | — | — | — | — |
| 29,5 | 2-hidroxi-3-metil-2-Ciclopentenona | C ₆ H ₈ O ₂ | 112,1 | — | 2,07 | — | 2,13 | 2,25 | 0,74 | — | — | 1,43 |
| 32 | Etanona, 1- (1-ciclo-hexen-1-il) - | C ₈ H ₁₂ O | 124,2 | 2,69 | 1,8 | — | — | — | — | 1,82 | 1,55 | 1,3 |

| (continuando) | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|--|--|---------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|
| Éster | | | | | | | | | | | | |
| 21,4 | Acetato de etila | C ₅ H ₈ O ₃ | 116,1 | 1,85 | 1,72 | — | 1,82 | 1,99 | 0,52 | 1,43 | 1,42 | — |
| 26,2 | 2-oxobutil acetato | C ₆ H ₁₀ O ₃ | 130,1 | 1,02 | 0,85 | — | 0,7 | 1,01 | — | 0,72 | | — |
| 62 | Ácido hexadecanóico, éster metílico | C ₁₇ H ₃₄ O ₂ | 270,5 | 0,73 | — | 0,52 | 1,1 | 0,6 | — | — | — | — |
| 63,9 | Diisobutil ftalato | C ₁₆ H ₂₂ O ₄ | 278,3 | 28,12 | 23,51 | 30,57 | 17,23 | 28,8 | 8,66 | 21,38 | 35,67 | 12,46 |
| 66,8 | Ácido octadecanóico, éster 2-propenílico | C ₂₁ H ₄₀ O ₂ | 324,5 | 1 | 1,52 | — | 0,93 | 1,11 | 0,51 | — | 0,81 | 0,94 |
| Fenol | | | | | | | | | | | | |
| 31,3 | Fenol | C ₆ H ₅ OH | 94,11 | 1,94 | 1,3 | — | 1,91 | 1,83 | 0,56 | — | 0,96 | 1,17 |
| 32 | Fenol, 2-metoxi- | C ₇ H ₈ O ₂ | 124,14 | — | 1,08 | — | 1,95 | 2,1 | 0,68 | — | — | — |
| 35,4 | Fenol, 4-metil- | C ₇ H ₈ O | 108,14 | — | 1,79 | — | 2,96 | 2,69 | 0,87 | — | 1,53 | 1,96 |
| 40,8 | Fenol, 4-etil-2-metoxi- | C ₉ H ₁₂ O ₂ | 152,193 | 1,28 | 1,22 | — | 1,67 | 1,07 | 0,41 | 0,98 | 0,94 | — |
| 43,4 | 2-metoxi-4-vinilfenol | C ₉ H ₁₀ O ₂ | 150,18 | 4,31 | 3,72 | 2,39 | 3,54 | 4,27 | 1,46 | 3,08 | 2,85 | 2,35 |
| Hidrocarbonetos | | | | | | | | | | | | |
| 10,9 | Tolueno | C ₇ H ₈ | 92,1 | 1,72 | 0,83 | — | 2,54 | 0,95 | 0,48 | 1,21 | 1,05 | 1,09 |
| 39,2 | Tridecano | C ₁₃ H ₂₈ | 184,4 | — | — | 0,53 | 0,94 | — | — | — | — | 1,15 |
| 43,5 | Pentadecano | C ₁₅ H ₃₂ | 212,4 | 1,97 | — | — | 3,05 | 2,15 | 0,65 | — | 1,31 | — |
| 51,4 | Octadecano, 5-metil- | C ₁₉ H ₄₀ | 268,5 | 1,17 | — | — | — | 1,09 | — | — | — | — |
| Nitrogenado | | | | | | | | | | | | |
| 64,3 | Hexadecanitrila | C ₁₆ H ₃₁ N | 237,4 | — | — | 2,09 | — | — | 0,4 | — | 1,00 | 0,91 |
| 70,2 | Oleanitrila | C ₁₈ H ₃₃ N | 263,5 | 1,12 | — | 1,30 | 2,12 | 0,93 | — | — | — | 0,94 |

| (conclusão) | | | | | | | | | | | | |
|-------------|---|------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Outros | | | | | | | | | | | | |
| 27,5 | 2-furanona | C4H4O2 | 84,1 | 0,88 | 1,01 | — | 0,82 | 1,05 | 0,74 | | | |
| 34,2 | Maltol | C6H6O3 | 126,1 | 2,13 | 1,43 | — | 3,54 | 1,96 | 0,79 | 1,75 | 1.56 | 1,15 |
| 35,9 | 2-pirrolidinona | C4H7NO | 85,1 | 0,71 | — | — | 1,66 | 0,55 | — | — | — | — |
| 37 | Fenol, 2-metoxi-4-metil- | C8H10O2 | 138,2 | 0,9 | 0,82 | — | — | 0,66 | 0,48 | 0,71 | — | |
| 42,3 | 1,4: 3,6-Dianidro-a-d-glucopirranose | C6H8O4 | 144,1 | 0,97 | 1,69 | — | 1,4 | 1,24 | 0,43 | 1,06 | 1.07 | — |
| 71,4 | 5,10-dietoxi-2,3,7,8-tetra-hidro-1H, 6H-dipirrolo [1,2-a; 1 ', 2'-d] pirazina | C14H22N2O2 | 250,3 | 0,99 | 0,86 | — | 1,28 | 1,03 | 0,39 | 0,67 | 0,77 | — |
| 72,5 | L,L-Ciclo(leucilprolil) | C11H18N2O2 | 210,3 | 1,24 | 1,09 | 2,13 | 1,06 | 0,76 | — | — | 0,94 | 1,02 |
| 75,2 | Tetradecanamida | C14H29NO | 227,4 | 1,67 | 0,94 | — | 1,97 | 1,61 | — | 1,03 | — | — |
| 75,4 | N-metildodecanamida | C13H27NO | 213,4 | — | — | 0,54 | 0,8 | — | — | — | — | 0,93 |
| 85,8 | Diidroergotamina | C33H37N5O5 | 583,7 | 1,68 | — | — | 1,93 | 1,91 | 2,5 | 2,01 | | 2,15 |
| 86,2 | Pirrolo [1,2-a] pirazina-1,4-diona, hexa-hidro-3- (fenilmetil) - | C14H16N2O2 | 244,3 | 1,43 | — | 0,60 | 1,69 | 1,66 | — | — | — | — |

ASPECTOS FLUIDODINÂMICOS DA PIRÓLISE EM LEITO DE JORRO

Como já exposto, areia é adicionada à biomassa para a pirólise rápida em um leito móvel para aumentar a estabilidade fluidodinâmica e incrementar a transferência de calor por condução interparticular. No entanto, é preciso garantir que a operação ocorre numa condição de boa mistura das partículas, pois do contrário diversos problemas podem surgir.

Apesar do estudo de mistura binária em leito de jorro ser encontrado em alguns trabalhos da literatura, este é um fenômeno complexo que apresenta características particulares do padrão de fluxo para cada sistema, o que requer um estudo específico.

Nesta etapa investigou-se o comportamento fluidodinâmico da mistura de areia e bagaço de malte em regime de jorro estabelecido, visando encontrar condições adequadas para a pirólise rápida. Os ensaios foram realizados em uma unidade experimental localizada no Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química na Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI/UFU) como apresentado a Figura V.1.

Na unidade ilustrada, o ar, fornecido por um soprador (WEG, 7,5 cv, 60 Hz, 3490 rpm) e cuja vazão era regulada com auxílio de um inversor de frequência (WEG, CFW08) era admitido em uma tubulação de aço galvanizado com diâmetro interno de 50,8 mm.

A vazão do ar foi monitorada através de um medidor do tipo placa de orifício. Durante os experimentos, a queda de pressão no medidor era obtida através de um transdutor de pressão diferencial (Cole Parmer EW68971-03, 0-25 inH₂O). Após o soprador, duas válvulas do tipo gaveta também auxiliaram no ajuste da vazão de ar, sendo que uma delas podia ser utilizada como *by-pass*.

No leito de jorro, constituído de acrílico, o ar entrava pela base através de uma tela de 8 *mesh*, que atuava como distribuidor de ar e suporte do material particulado no leito. Nos experimentos, a queda de pressão no leito era monitorada por meio de um transmissor de pressão diferencial (Dwyer, 616KD-B-04, 0-10 inH₂O) conectado a 1,1 cm acima da entrada de ar no leito.

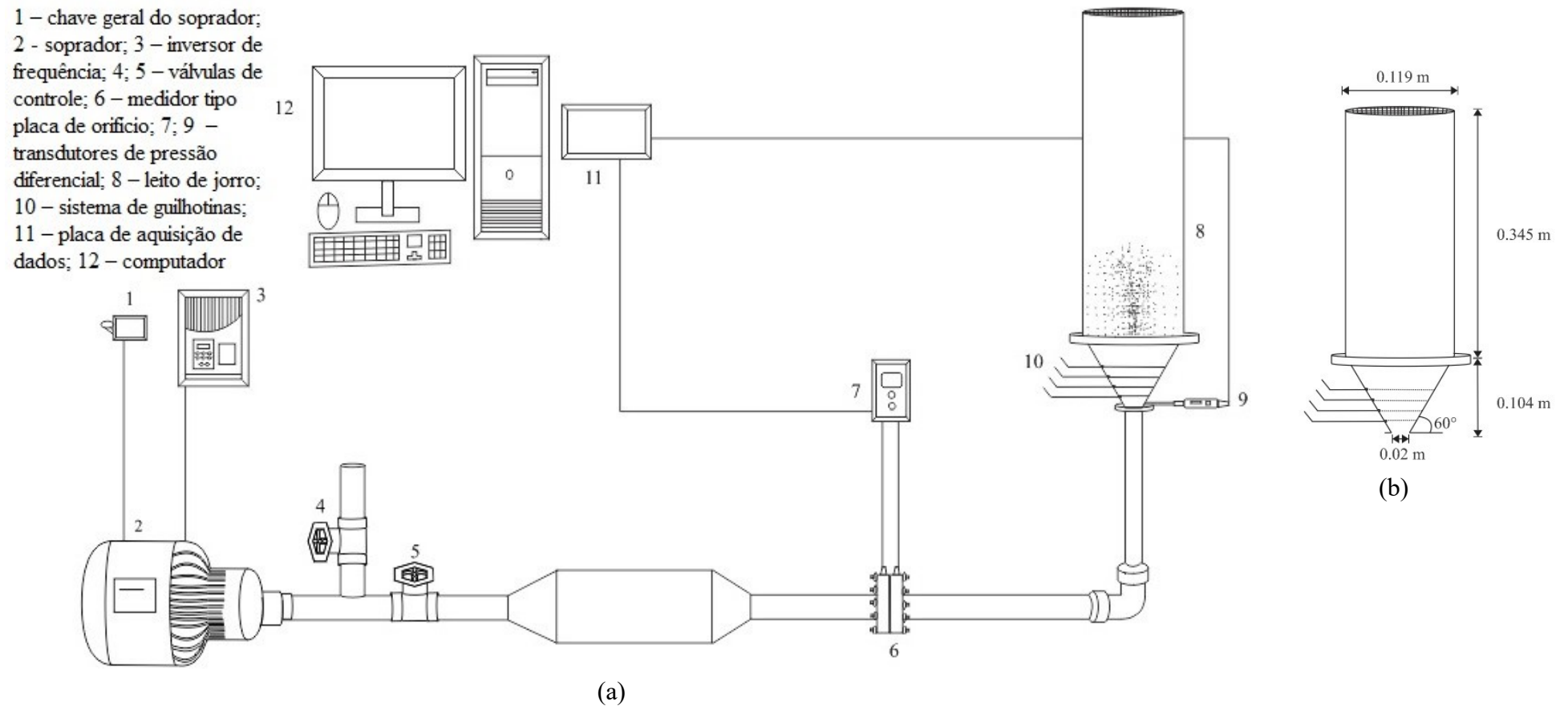


Figura V.1: (a) Esquema da unidade experimental e (b) geometria do leito.

Os sinais dos transdutores de pressão eram transmitidos a uma placa de aquisição de dados (National Instruments, NI USB-6009, 8 entradas, 14-bit) e então, processados e analisados com auxílio de um *software* para aquisição de dados. Ao final, a fim de mensurar o grau de segregação da mistura, o material era dividido em até cinco amostras através de guilhotinas inseridas em diferentes alturas do leito (2,5; 4,5; 6,5 e 10,4 cm).

V.1. Calibração

Preliminarmente procedeu-se a calibração do medidor de vazão tipo placa de orifício com auxílio de um rotâmetro. A curva de calibração obtida é apresentada na Figura (IV.2(a)).

Em tempo, determinou-se também o número de pontos amostrados na aquisição de dados, conforme a metodologia de Wilkinson (1995) utilizada por Oliveira (2012). Para tanto, os valores de pressão e seu desvio foram lidos durante o escoamento de ar através de um leito de areia com carga conhecida sob vazão constante utilizando diferentes números de pontos amostrados entre 500 e 15000 pontos com taxa de 1000 pontos/s.

Deste modo, através da curva do desvio padrão normalizado (em relação ao maior desvio encontrado) em função do número de pontos amostrados, definiu-se 12000 pontos como o número de pontos ideal, como mostrado na Figura (V.2(b)).

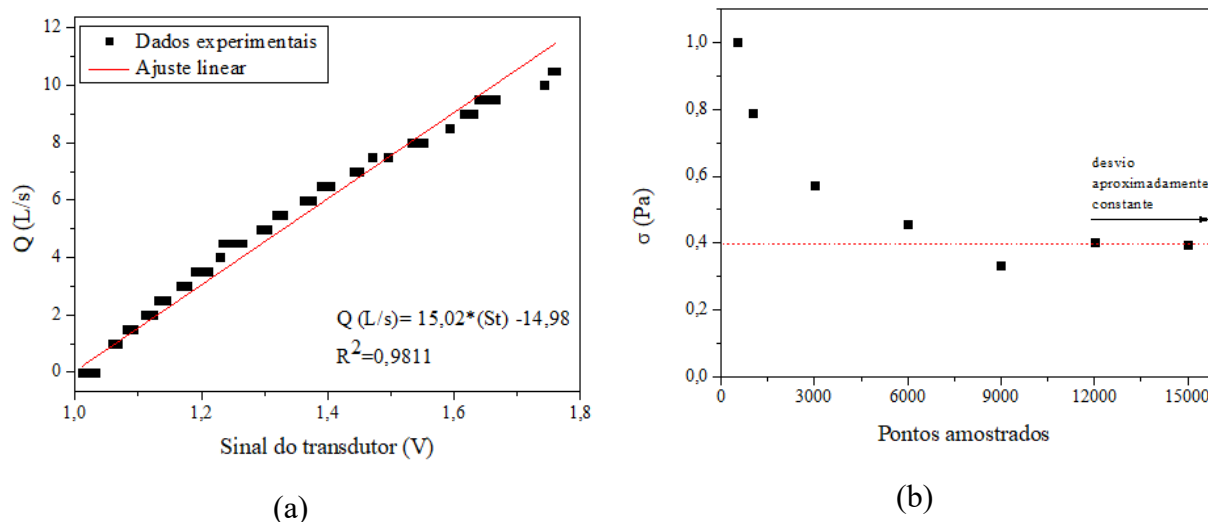


Figura V.2: Curvas de calibração para as medidas: (a) do medidor de vazão e (b) do desvio padrão normalizado em função do número de amostras

V.2. Estudo do comportamento fluidodinâmico da mistura de biomassa/areia submetida ao regime de jorro

V.2.1. Preparação da mistura biomassa/areia e estudo do empacotamento das partículas

A mistura para cada teste fluidodinâmico foi preparada utilizando-se um recipiente cônico de mesmas dimensões da região cônica do leito e conforme a proporção mássica/volumétrica estabelecida por x_D , que é a fração mássica da biomassa.

Para tanto, a areia e biomassa foram pesadas de acordo com a composição da mistura requerida no experimento, transferindo-se a mistura para este recipiente cônico. Este procedimento foi repetido até completar a altura do leito estático utilizada no experimento.

De posse do valor da massa de bagaço de malte adicionada (m_D) e da massa de areia (m_d), calculou-se o volume total das partículas (V_p) em cada caso conforme a Equação (V.1):

$$V_p = \frac{m_D}{\rho_{pD}} + \frac{m_d}{\rho_{pd}} \quad (\text{V.1})$$

em que ρ_{pD} a massa específica aparente do bagaço de malte, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, ρ_{pd} a massa específica aparente da areia, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Assim, no início do experimento eram conhecidos o volume total do leito (V_b), a massa de areia e a massa de biomassa. Então, a porosidade média da mistura de biomassa e areia, a qual relaciona o volume de vazios e o volume ocupado pelo leito empacotado, foi calculada utilizando a Equação (V.2):

$$\varepsilon_b = 1 - \frac{V_p}{V_b} \quad (\text{V.2})$$

em que ε_b é a porosidade do leito, V_p o volume de sólido, m^3 e V_b o volume total ocupado pelo leito, m^3 .

V.2.2. Determinação da condição de jorro mínimo

A mistura de bagaço de malte e areia (com porosidade conhecida) foi transferida ao leito de jorro para obtenção das curvas características, as quais relacionam a queda de pressão e a vazão de ar. Então foram registrados os valores de queda de pressão correspondentes à vazão do ar na medida em que esta foi aumentada.

Após estabelecimento do regime de jorro, esperou-se 5 minutos e a vazão de ar foi gradativamente reduzida, monitorando-se a correspondente queda de pressão no leito.

A condição de jorro mínimo da mistura, na qual são identificadas a vazão de jorro mínimo (Q_{jm}) e a queda de pressão de jorro mínimo (ΔP_{jm}), foi determinada a partir da curva característica, obtida em vazões decrescentes do ar.

O delineamento experimental obedecido foi o de um planejamento composto central com duas variáveis – fração mássica do bagaço de malte na mistura (x_D) e altura do leito estático (H_o) – e três réplicas no ponto central, conforme apresentado na Tabela V.1.

Tabela V.1: Matriz do planejamento composto central dos experimentos de fluidodinâmica em leito de jorro com mistura de areia e bagaço de malte.

| Experimento | X_1 | X_2 | x_D | H_o |
|-------------|--------|--------|-------|-------|
| 1 | -1 | -1 | 0,10 | 7,0 |
| 2 | -1 | 1 | 0,10 | 13,0 |
| 3 | 1 | -1 | 0,75 | 7,0 |
| 4 | 1 | 1 | 0,75 | 13,0 |
| 5 | -1,147 | 0 | 0,06 | 10,0 |
| 6 | 1,147 | 0 | 0,80 | 10,0 |
| 7 | 0 | -1,147 | 0,43 | 6,6 |
| 8 | 0 | 1,147 | 0,43 | 13,4 |
| 9 (C) | 0 | 0 | 0,43 | 10,0 |
| 10 (C) | 0 | 0 | 0,43 | 10,0 |
| 11 (C) | 0 | 0 | 0,43 | 10,0 |

Na Tabela V.1, X_1 e X_2 correspondem às variáveis x_D e H_o em sua forma codificada. A codificação foi feita de acordo com as Equações V.3 e V.4:

$$X_1 = \frac{x_D - 0,425}{0,325} \quad (\text{V.3})$$

$$X_2 = \frac{H_o - 10}{3} \quad (\text{V.4})$$

V.2.3. Segregação das partículas

Para quantificação do grau de segregação das partículas, após a determinação da condição de jorro mínimo, a mistura foi submetida ao escoamento de ar com vazão 20% superior à vazão de jorro mínimo por 10 minutos.

Posteriormente, desligou-se o soprador de modo a efetuar o colapso do jorro. Em seguida, a seção cônica foi dividida em cinco subseções através de quatro guilhotinas inseridas em diferentes alturas (2,5; 4,5; 6,5 e 10,4 cm) como apresentado na Figura V.3, promovendo a separação da mistura em subamostras para determinar a composição da mistura em diferentes posições axiais do leito.

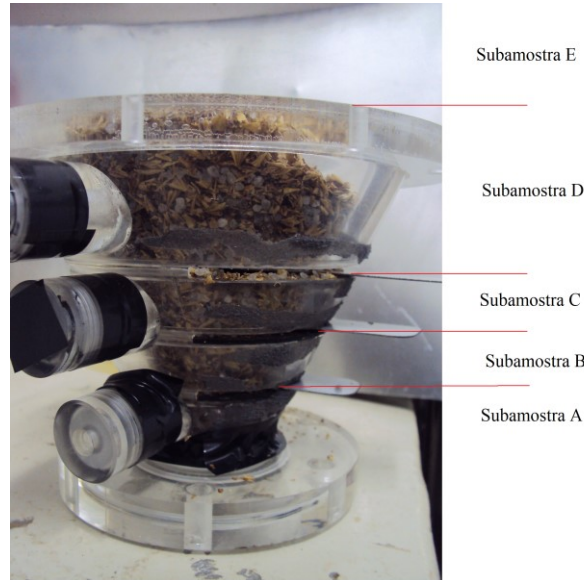


Figura V.3: Separação da mistura em subamostras após o teste fluidodinâmico

Em seguida, as fases particuladas de cada subseção foram separadas em virtude da diferença de densidade adicionando-se água. Após a separação, cada conjunto de partículas foi seco em estufa (105°C por 24h) e pesado para obtenção da fração mássica da biomassa em cada amostra.

O grau de segregação em diferentes posições do leito de jorro foi estimado através do índice de mistura de cada subamostra, conforme a Eq. (V.5) (BORTOLOTTI, 2012):

$$I_M = \frac{x_{D_i}}{x_{D_o}} \quad (V.5)$$

em que x_{D_i} a fração mássica da biomassa na subamostra i e x_{D_o} a fração mássica da biomassa na mistura no início do experimento.

V.3. Resultados e Discussão

A porosidade do leito é um parâmetro característico de sistemas particulados, que resulta de propriedades das partículas, do meio (gás, líquido ou parede) e do método de empacotamento (ZHU *et al.*, 2008; DONG *et al.*, 2016).

A relevância do estudo sobre empacotamento de partículas reside no fato de que ele afeta o desempenho dos processos. Porém sua compreensão ainda é limitada, devido à complexidade de descrever matematicamente sistemas desordenados, à coexistência de uma rede de poros e de uma rede de partículas e ao número de parâmetros envolvidos.

Na Figura V.4 é apresentada a porosidade do leito composto de areia e biomassa como função da fração mássica de bagaço de malte na composição da mistura (x_D).

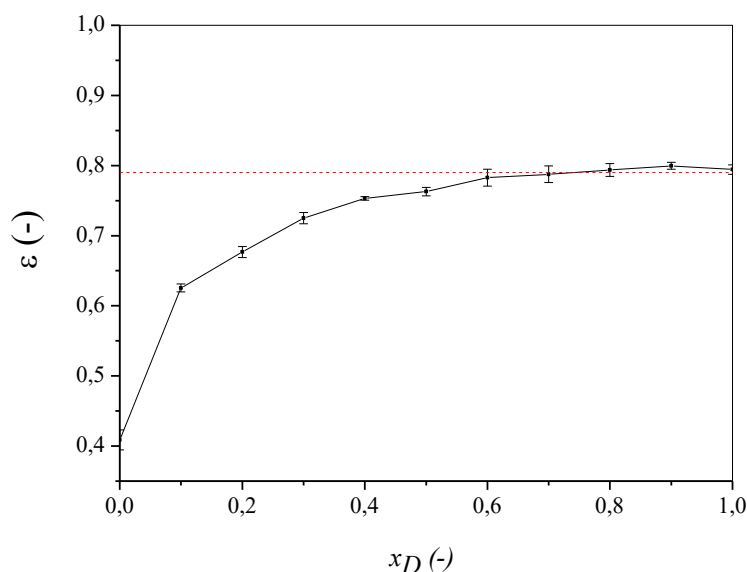


Figura V.4: Porosidade do leito em função da fração mássica de bagaço de malte na mistura.

Observa-se na Figura V.4, que a adição de biomassa na mistura fez com que a sua porosidade aumentasse de $0,40 \pm 0,02$ (somente areia) até $0,76 \pm 0,01$ (50% de malte), e a partir dessa fração, a adição de malte não alterou muito a porosidade, a qual permaneceu no valor de $0,79 \pm 0,02$. Esse comportamento é similar ao que foi reportado por Santos (2011) em que a adição de bagaço de cana provocou o aumento da porosidade de 0,42 a 0,885.

Os testes fluidodinâmicos foram realizados com ar a $29 \pm 2^\circ\text{C}$ e $UR = 55 \pm 8\%$. Na Figura V.5, são apresentadas as curvas características, que relacionam a queda de pressão no leito para valores de vazão crescentes e decrescentes (em duplicata), para uma mistura com altura de leito estático de 10 cm e 43% de bagaço de malte na composição da mistura, bem comum conjunto com as imagens do leito em pontos de vazão diferentes ao decorrer do experimento.

Observa-se na Figura V.5, o comportamento típico do escoamento em regime de jorro. Com vazões crescentes de gás, a queda de pressão no leito aumentou, com o aumento da vazão, até um valor máximo, 750,6 Pa.

A partir de então, a queda de pressão diminuiu com o aumento da vazão de gás até cerca de 64 Pa em virtude do alongamento da cavidade central que originou um jorro interno. A partir deste ponto (condição de jorro estabelecido), o aumento da vazão de ar não alterou significativamente a queda de pressão, somente a altura da fonte do jorro.

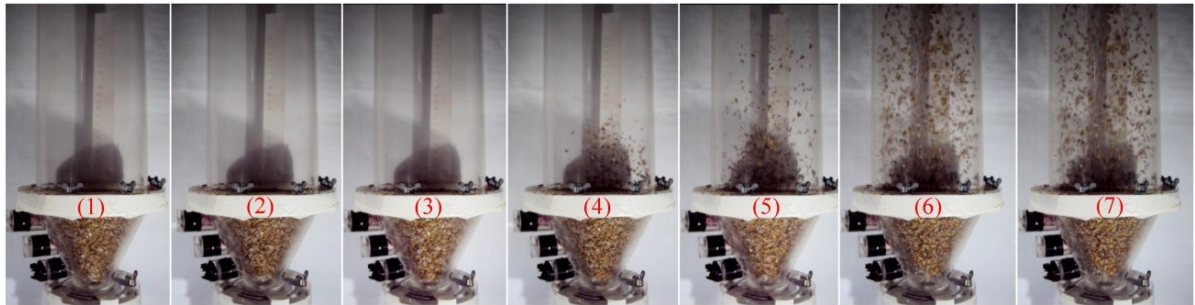
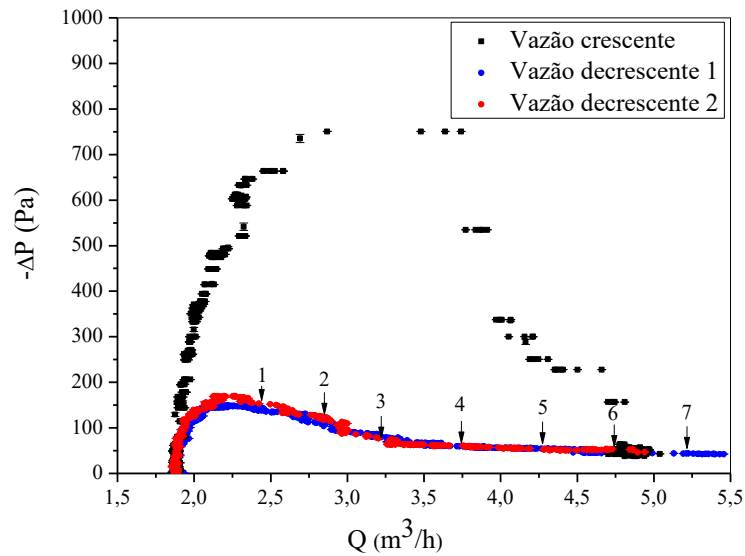


Figura V.5: Curva característica de uma mistura de areia e bagaço de malte com $x_D = 0,43$ e $H_o = 10,0$ cm em conjunto com imagens dos pontos correspondentes.

Operando-se a vazões decrescentes de gás, diminuiu-se a altura da fonte com a redução da vazão até um ponto em que ocorreu o colapso do leito evidenciado pelo aumento da queda de pressão, devido ao fechamento da cavidade do jorro.

Reduzindo ainda mais a vazão, a camada de partículas sobre a cavidade do jorro interno aumentou e, conseqüentemente a queda de pressão aumentou, até 169 Pa. A partir deste ponto o leito não estava mais em movimento e a queda de pressão passou a decrescer linearmente com a diminuição da vazão, caracterizando um leito fixo (LOURENÇO, 2006).

A interação sólido-fluido no interior do equipamento se dá pela atuação das forças gravitacional e de arrasto. O arraste das partículas pelo ar ocorre quando sua velocidade excede a velocidade terminal das partículas, assim a segregação ocorre pela diferença de

velocidade terminal das partículas, a qual, por sua vez, é consequência da diferença entre os diâmetros e/ou densidades destas.

Nas demais condições experimentais investigadas tal comportamento típico foi também observado, entretanto a condição de jorro mínimo identificada difere em função da massa total de material particulado no leito e da porosidade da mistura. A Figura V.6, apresenta as curvas de queda de pressão em função da vazão de ar para as diferentes condições de composição da mistura e de altura de leito estático.

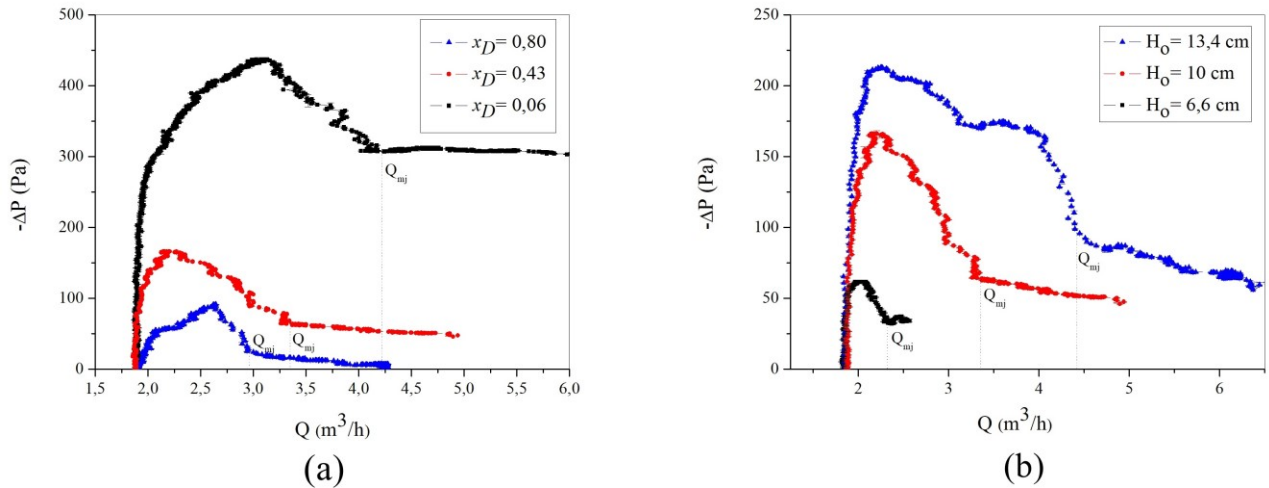


Figura V.6: Curva da queda de pressão do leito de jorro em função da vazão de gás escoando através de uma mistura bagaço de malte e areia (a) com diferentes composições ($H_0 = 10$ cm) e (b) com diferentes alturas de leito estático ($x_D = 0,43$).

Na Tabela V.2 apresenta-se a massa total da mistura, bem como sua porosidade inicial, juntamente com as respostas referentes vazão de jorro mínimo e (Q_{jm} , m³/h) e pressão de jorro mínimo (ΔP_{jm} , Pa) para cada condição experimental.

A condição de jorro mínimo foi identificada visualmente no decorrer dos experimentos e através das curvas características construídas no ponto em que ocorreu o colapso do jorro. O erro experimental calculado foi de 0,48% para a vazão de ar e 5,20% para os dados de queda de pressão.

A porosidade do leito e a massa total da mistura são os fatores que afetam a condição de jorro mínimo da mistura. A porosidade da mistura de bagaço de malte e areia foi afetada somente pela fração mássica do bagaço em sua composição ($p < 1,2 \cdot 10^{-7}$; $R^2 = 0,978$), de maneira que misturas ricas em bagaço de malte apresentaram maior porosidade.

Já a massa total da mistura aumentou com o aumento da altura de leito estático e diminuiu com o aumento da fração de biomassa na mistura.

Tabela V.2: Resultados obtidos através dos ensaios fluidodinâmicos com misturas de areia e bagaço de malte em leito de jorro.

| Experimento | x_D | H_o | ε_b (-) | m_p (g) | Q_{jm} (m^3/h) | ΔP_{jm} (Pa) |
|-------------|-------|-------|---------------------|-----------|----------------------|----------------------|
| 1 | 0,10 | 7,0 | 0,58 | 146,0 | $2,76 \pm 0,02$ | $165,9 \pm 2,2$ |
| 2 | 0,10 | 13,0 | 0,58 | 656,4 | $5,95 \pm 0,15$ | $359,2 \pm 3,4$ |
| 3 | 0,75 | 7,0 | 0,78 | 33,1 | $2,18 \pm 0,07$ | $10,6 \pm 1,9$ |
| 4 | 0,75 | 13,0 | 0,78 | 173,2 | $3,50 \pm 0,04$ | $38,7 \pm 0,8$ |
| 5 | 0,06 | 10,0 | 0,59 | 412,0 | $3,96 \pm 0,13$ | $312,5 \pm 0,2$ |
| 6 | 0,80 | 10,0 | 0,77 | 98,1 | $2,95 \pm 0,01$ | $22,9 \pm 2,5$ |
| 7 | 0,43 | 6,6 | 0,73 | 47,1 | $2,33 \pm 0,03$ | $35,9 \pm 4,5$ |
| 8 | 0,43 | 13,4 | 0,74 | 287,2 | $4,64 \pm 0,08$ | $85,7 \pm 4,1$ |
| 9 (C) | 0,43 | 10,0 | 0,75 | 157,5 | $3,19 \pm 0,09$ | $67,7 \pm 2,9$ |
| 10 (C) | 0,43 | 10,0 | 0,74 | 157,5 | $3,16 \pm 0,04$ | $65,2 \pm 1,6$ |
| 11 (C) | 0,43 | 10,0 | 0,74 | 157,5 | $3,18 \pm 0,06$ | $61,0 \pm 0,4$ |

Empregou-se uma análise estatística dos resultados obtidos para calcular o efeito de cada variável independente (x_D e H_o), incluindo termos lineares (L) e quadráticos (Q), bem como as interações entre variáveis, sobre as condições de jorro mínimo. Os efeitos significativos são apresentados na Tabela V.3

Tabela V.3: Efeito das variáveis H_o e x_D sobre as condições operacionais de jorro mínimo: vazão de gás ($R^2=0,9545$) e queda de pressão no leito ($R^2=0,9852$).

| | Fator | Efeito | Desvio | p |
|----------------------|-----------------|--------|--------|--------|
| Q_{jm} (m^3/h) | Média | 3,43 | 0,08 | 0,0000 |
| | x_D (L) | -1,26 | 0,22 | 0,0006 |
| | H_o (L) | 2,16 | 0,22 | 0,0000 |
| | x_D por H_o | -0,94 | 0,28 | 0,0118 |
| | | | | |
| | Fator | Efeito | Desvio | p |
| ΔP_{jm} (Pa) | Média | 65,0 | 8,2 | 0,0002 |
| | x_D (L) | -243,6 | 14,4 | 0,0000 |
| | x_D (Q) | 156,7 | 20,0 | 0,0002 |
| | H_o (L) | 84,0 | 14,4 | 0,0011 |
| | x_D por H_o | -82,6 | 18,6 | 0,0044 |

O nível de significância de 5% foi o critério estatístico para consideração dos parâmetros significativos em um teste de hipótese utilizando uma distribuição t de Student.

A partir dos efeitos estimados verificou-se que a condição de jorro mínimo (Q_{jm} e ΔP_{jm}) aumenta diretamente com o aumento da altura do leito estático e diminui com um aumento na fração mássica da biomassa.

Isto se deve à influência da massa total, pois na condição de maiores alturas de leito estático e menores frações mássicas da biomassa, o peso que deve ser contrabalanceado pela força de arraste do fluido é menor (XAVIER, 2016; BARCELOS, 2016).

Assim a massa total da mistura teve efeito predominante sobre as respostas Q_{jm} e ΔP_{jm} . Assim, embora com o aumento da altura do leito haja aumento de Q_{jm} e ΔP_{jm} , se a fração de biomassa na composição da mistura também for maior, ocorrerá o decréscimo dessas respostas. Isto pode ser devido ao fato de que, uma vez que a maior partícula é a partícula mais leve, a mistura mais rica em biomassa pode ter uma massa menor, mesmo com maior altura, causando diminuição da vazão e pressão de jorro mínimo.

Na Figura V.7 são apresentadas as superfícies de resposta obtidas para a vazão e queda de pressão de jorro mínimo em função das variáveis estudadas.

As equações preditivas obtidas por técnicas de regressão para a vazão de ar ($R^2=0,958$) e queda de pressão ($R^2=0,986$) mínima de jorro, válida na faixa experimental de $0,06 < x_D < 0,80$ e $6,6 < H_o < 13,4$ são, respectivamente, as Equações (V.1) e (V.2).

$$Q_{jm} = 3,43 + x'b + x'Bx \quad (V.1)$$

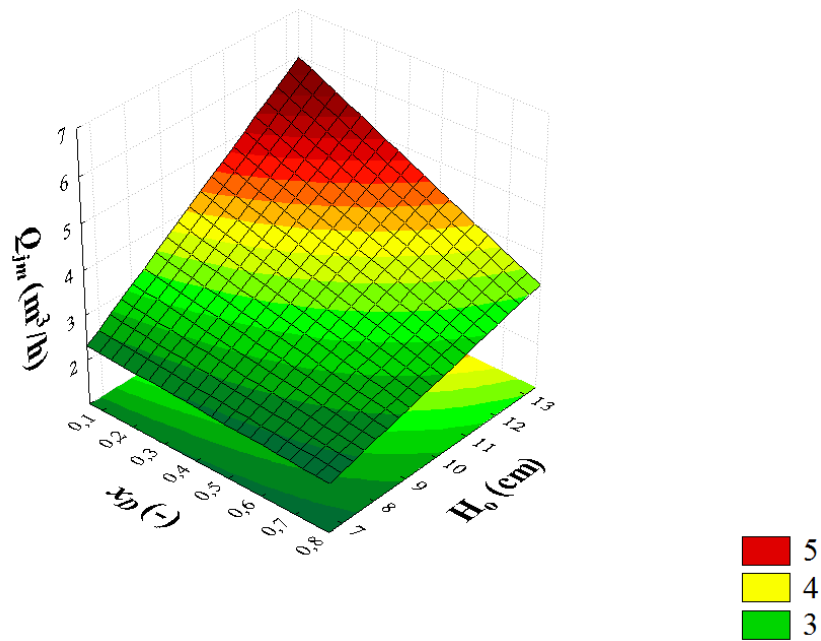
$$b = \begin{bmatrix} -1,26 \\ 2,16 \end{bmatrix}; B = \begin{bmatrix} 0 & -0,47 \\ -0,47 & 0 \end{bmatrix}; x = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$$

em que x é o vetor de variáveis de independentes, b é o vetor dos parâmetros relacionados à contribuição individual de cada variável e B é a matriz dos parâmetros relacionados a contribuições quadráticas e interações entre as variáveis.

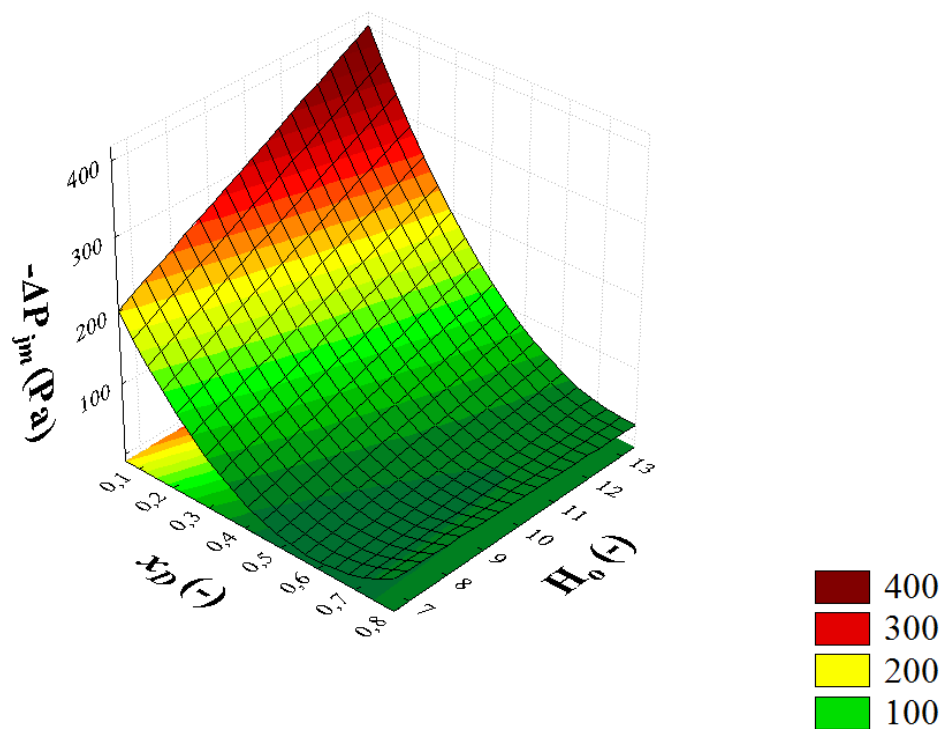
$$\Delta P_{jm} = 63,2 + x'b + x'Bx \quad (V.2)$$

$$b = \begin{bmatrix} -243,6 \\ 84,0 \end{bmatrix}; B = \begin{bmatrix} 156,7 & -41,3 \\ -41,3 & 0 \end{bmatrix}; x = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$$

As análises de resíduos dessas regressões para ambas as respostas mostraram que os resíduos foram aleatórios e normalmente distribuídos.



(a)



(b)

Figura V.7: Superfície de resposta para (a) vazão e a (b) queda de pressão de jorro mínimo.

A segregação durante a operação com uma mistura de partículas no leito de jorro é diferente, e mais complicada, do que o fenômeno de segregação em leitos fluidizados. Isso porque os leitos de jorro possuem três regiões distintas (jorro, anular e fonte), cada uma com um padrão de escoamento específico (XAVIER *et al.*, 2016). A energia cinética transferida do

gás para as partículas provoca a subida das partículas na região da fonte e sua queda na região anular do jorro.

Nesta operação, dois tipos de segregação podem ocorrer: axial e radial, e seus efeitos são mais pronunciados quanto maior é a diferença de especificações entre as partículas (KARIMI *et al.*, 2015).

A segregação axial é caracterizada pelo acúmulo de partículas leves no topo do equipamento, enquanto as mais pesadas acumulam-se na base do leito. A segregação radial é caracterizada pelo acúmulo das partículas mais leves próximo às paredes do equipamento enquanto as mais pesadas permanecem no centro do leito.

No caso da mistura de bagaço de malte e areia não foi observada segregação radial durante os experimentos, o que pode estar relacionado às propriedades físicas da biomassa. À medida que caem na região anular, as diferentes partículas escoam em diferentes direções favorecendo a mistura de biomassa na direção radial (MARQUES e BACELOS, 2013).

A fim de avaliar a segregação axial das partículas no leito, a mistura utilizada em cada experimento foi dividida em subamostras com o auxílio das guilhotinas. Assim quantificou-se a fração de areia e biomassa presente em cada subseção (A, B, C, D e E) e calculou-se o índice de mistura (I_M) nas diferentes posições axiais. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela V.4 para cada condição experimental do delineamento experimental.

Tabela V.4: Índice de mistura em diferentes posições axiais do leito de jorro.

| Exp | x_D | H_o | $I_{M,subamostra}$ | | | | |
|--------|-------|-------|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | | A (0 cm) | B (2,5 cm) | C (4,5 cm) | D (6,5 cm) | E (10,4 cm) |
| 1 | 0,10 | 7,0 | $0,58 \pm 0,07$ | $0,93 \pm 0,02$ | $1,13 \pm 0,03$ | – | – |
| 2 | 0,10 | 13,0 | $0,74 \pm 0,04$ | $0,78 \pm 0,06$ | $1,01 \pm 0,01$ | $0,90 \pm 0,05$ | $1,15 \pm 0,11$ |
| 3 | 0,75 | 7,0 | $0,72 \pm 0,00$ | $1,00 \pm 0,14$ | $1,25 \pm 0,00$ | – | – |
| 4 | 0,75 | 13,0 | $0,54 \pm 0,01$ | $0,96 \pm 0,02$ | $0,95 \pm 0,03$ | $1,01 \pm 0,01$ | $1,05 \pm 0,01$ |
| 5 | 0,06 | 10,0 | $0,68 \pm 0,09$ | $0,85 \pm 0,06$ | $0,94 \pm 0,01$ | $1,06 \pm 0,00$ | – |
| 6 | 0,80 | 10,0 | $0,63 \pm 0,04$ | $0,99 \pm 0,03$ | $0,93 \pm 0,04$ | $1,05 \pm 0,01$ | – |
| 7 | 0,43 | 6,6 | $0,52 \pm 0,02$ | $0,94 \pm 0,03$ | $1,19 \pm 0,00$ | – | – |
| 8 | 0,43 | 13,4 | $0,40 \pm 0,00$ | $0,95 \pm 0,05$ | $0,91 \pm 0,05$ | $0,99 \pm 0,01$ | $1,07 \pm 0,01$ |
| 9 (C) | 0,43 | 10,0 | $0,46 \pm 0,07$ | $0,99 \pm 0,13$ | $0,90 \pm 0,12$ | $1,09 \pm 0,05$ | – |
| 10 (C) | 0,43 | 10,0 | $0,46 \pm 0,08$ | $0,97 \pm 0,10$ | $0,90 \pm 0,03$ | $1,08 \pm 0,02$ | – |
| 11 (C) | 0,43 | 10,0 | $0,47 \pm 0,06$ | $0,86 \pm 0,01$ | $0,87 \pm 0,04$ | $1,08 \pm 0,04$ | – |

De acordo com a definição do índice de mistura, a condição de operação ideal corresponde a $I_M \approx 1$. Em outras palavras, a fração mássica de bagaço de malte em uma seção específica do leito é a mesma que a composição inicial, indicando que não houve segregação. Se $I_M > 1$, houve concentração de biomassa na seção; e se $I_M < 1$, ocorreu concentração de areia.

Como mostrado na Tabela V.4, para todas as condições operacionais houve segregação no fundo do leito (subseção A) onde verificou-se concentração de areia ($I_M < 1$). Resultado similar foi reportado por Xavier (2016) operando um leito composto por casca de macadâmia e areia.

A areia é o material mais denso, assim, sobe para uma altura baixa na região da fonte e tende a seguir em posições radiais perto da interface jorro/anular quando retornam à região do jorro (KUTLUOGLU *et al.* 1983; SANTOS *et al.*, 2013). O bagaço de malte (partículas mais leves) circula ao longo da periferia externa da região anular com baixa fluidez.

Contudo, essa situação não deve prejudicar a performance de um reator de pirólise pois durante o jorro quase toda esta região próxima à base do leito (A) fica vazia (XAVIER, 2016). Além disso, se a alimentação de biomassa ao reator se der na base do equipamento, tal situação pode inclusive incrementar a transferência de calor imediata.

Apesar dessa diferença no comportamento de fluxo das partículas de areia e malte, vê-se na Tabela V.4, que nas demais regiões axiais (B, C, D e E), o índice de mistura (I_M) apresentou valores próximos a 1. Isso indica níveis aceitáveis de segregação para a pirólise da biomassa, para todas as condições experimentais.

No caso de partículas regulares, a segregação é definida pela razão de diâmetros e de densidades entre as partículas. Tratando-se de partículas irregulares, a razão entre os fatores de forma entre as partículas também deve ser considerada.

Se comparada com outras biomassas, a boa mistura entre a areia ($\rho_p = 2628 \text{ kg/m}^3$; $\phi = 0,79$) e o bagaço de malte ($\rho_p = 828 \text{ kg/m}^3$; $\phi = 0,78$) no leito de jorro pode decorrer do fato de que a diferença entre as densidades das partículas não é tão acentuada quanto em outros estudos, aliando-se a isso a proximidade entre suas esfericidades.

Comportamento semelhante ao deste estudo foi também reportado por Xavier *et al.* (2016) quando avaliaram o comportamento fluidodinâmico de uma mistura de areia ($\rho_p = 2624 \text{ kg/m}^3$; $\phi = 0,76$) e cascas de macadâmia ($\rho_p = 1190 \text{ kg/m}^3$; $\phi = 0,72$) em leito de jorro cônico, no qual obtiveram-se níveis aceitáveis de segregação para $x_D \leq 0,75$.

Por outro lado, Santos *et al.* (2013), que estudaram misturas de areia ($\rho_p = 2621,7 \text{ kg/m}^3$; $\phi = 0,80$) e bagaço de cana ($\rho_p = 686,3 \text{ kg/m}^3$; $\phi = 0,28$), e Bortolotti *et al.* (2013), que usaram misturas de soja ($\rho_p = 1188,2 \text{ kg/m}^3$; $\phi = 0,90$) e acerola ($\rho_p = 677,5 \text{ kg/m}^3$; $\phi = 0,68$), ambos os trabalhos em leito de jorro, obtiveram perfis de segregação bem mais pronunciados, do que os observados neste trabalho. Esta diferença de comportamento evidencia a importância dos estudos de caracterização das biomassas, também para a análise da fluidodinâmica do processo.

Calculou-se o efeito de cada variável independente (x_D e H_o) através de uma análise estatística dos resultados obtidos para duas regiões, a base e o topo do leito, incluindo os termos lineares (L) e quadráticos (Q), bem como as interações entre variáveis.

O nível de significância de 5% foi o critério estatístico para consideração dos parâmetros significativos, os quais são apresentados nas Tabelas V.5 e V.6 e podem ser visualizados na Figura V.8.

Tabela V.5: Efeito das variáveis H_o e x_D sobre o índice de mistura na base do equipamento ($I_{m,base}$) a uma vazão 20% superior à vazão de jorro mínimo ($R^2=0,9088$).

| Fator | Efeito | Desvio | p |
|-----------------|--------|--------|--------|
| Média | 0,46 | 0,02 | 0,0000 |
| x_D (Q) | 0,33 | 0,04 | 0,0000 |
| x_D por H_o | -0,17 | 0,03 | 0,0020 |

Tabela V.6: Efeito das variáveis H_o e x_D sobre o índice de mistura no topo do equipamento ($I_{m,topo}$) a uma vazão 20% superior à vazão de jorro mínimo ($R^2=0,9371$).

| Fator | Efeito | Desvio | p |
|-----------------|--------|--------|--------|
| Média | 1,07 | 0,01 | 0,0000 |
| H_o (L) | -0,10 | 0,02 | 0,0004 |
| H_o (Q) | 0,11 | 0,02 | 0,0009 |
| x_D por H_o | -0,11 | 0,02 | 0,0006 |

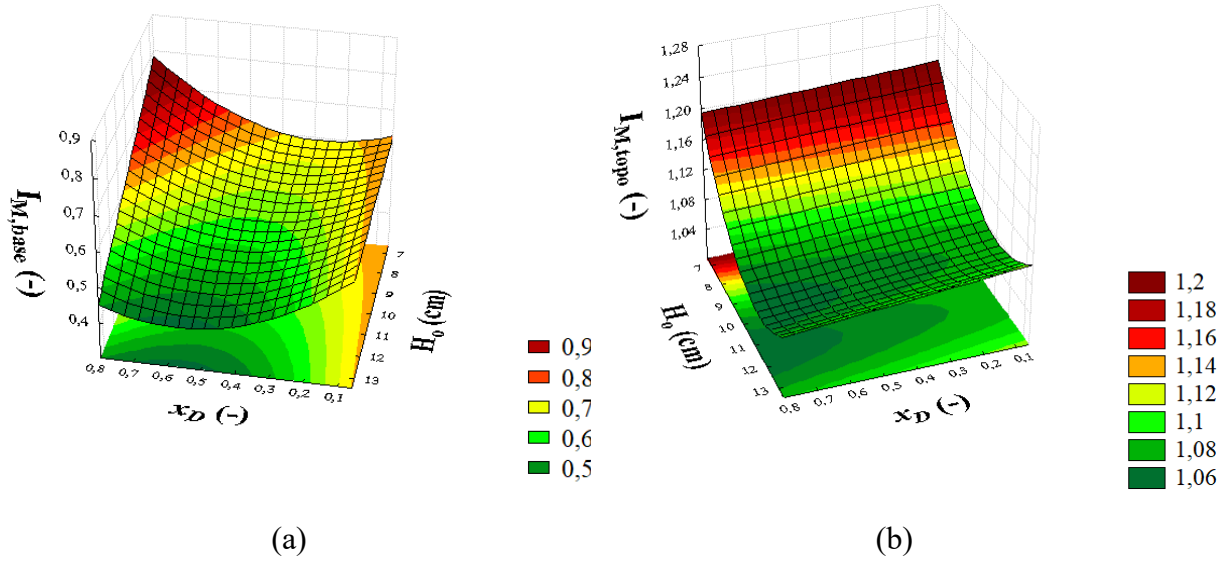


Figura V.8: Superfície de resposta para o índice de mistura (a) na base e no (b) topo do leito.

A fim de operar o reator de leito de jorro em condição próxima do ideal em qualquer seção do leito ($I_M \approx 1$), verificou-se que o aumento da fração mássica de biomassa na composição da mistura não é prejudicial.

Na base do leito, uma maior quantidade de biomassa na mistura tende a diminuir a segregação (para menores alturas de leito estático), pois a probabilidade de a biomassa ser encontrada na região inferior do equipamento aumenta.

No topo, sua contribuição está atrelada à carga de material no leito, mas apenas o aumento simultâneo da altura do leito e da fração de biomassa acentuou o perfil de segregação na base do leito. Isso pode estar relacionado à inelasticidade da colisão das partículas de biomassa com a parede do equipamento, que tem dificuldade de escoar e permanecem na parte superior (SANTOS, 2011).

O aumento da carga inicial de material diminuiu o índice de mistura no topo do leito. Xavier (2016) atribuiu este efeito ao aumento do volume da região de topo, o que pode levar a um valor médio de segregação menor.

Os dados experimentais de segregação do leito foram submetidos à regressão múltipla para quantificar os efeitos da composição da mistura (x_D), altura do leito estático (H_0) e posição axial do leito (h) no índice de mistura (I_M). Ao nível de 5% de significância, apenas a altura de leito estático e a posição axial influenciaram significativamente o índice de mistura, sendo que quanto maior a altura de leito estático maior a segregação no leito, o que diminui o índice de mistura e quanto maior a posição axial do equipamento maior o índice de mistura, o que indica maior fração de bagaço de malte na região.

Na Figura V.9, apresenta-se a curva que relaciona o índice de mistura em função da posição axial no leito e da altura do leito estático.

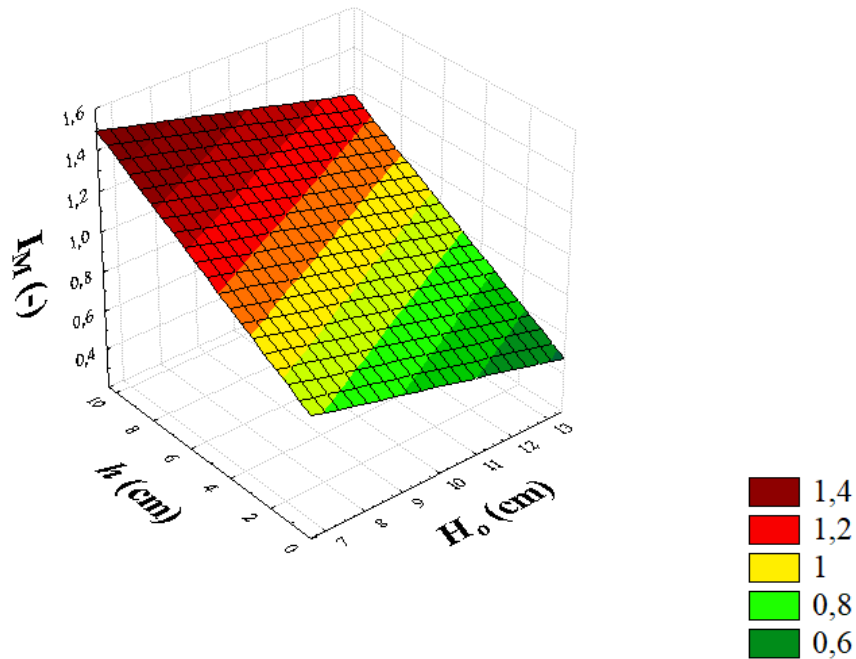


Figura V.9: Superfície de resposta para o índice de mistura resultante do colapso do jorro a uma vazão 20% superior à vazão de jorro mínimo.

A equação ajustada (em notação matricial) para o índice de mistura ($R^2 = 0,849$) é dada como segue:

$$I_M = 1,14 + x'b \quad (V.3)$$

$$\text{em que } b = \begin{bmatrix} -0,05 \\ 0,07 \end{bmatrix}; \quad x = \begin{bmatrix} H_o \\ h \end{bmatrix}$$

Com a Equação (V.3) é possível prever o comportamento da mistura no reator operando com uma mistura de bagaço de malte e areia na faixa de $0,06 < x_D < 0,80$ e $6,6 < H_o < 13,4$. Isso é importante, pois a mistura ineficiente das partículas em um reator pirolítico pode levar a grandes gradientes térmicos dentro do leito.

Para a faixa de condições operacionais investigadas neste trabalho, o perfil de segregação foi acentuado pelo aumento da carga de material, mas manteve-se aceitável mesmo para misturas ricas em biomassa.

Considerando os resultados da fluidodinâmica, bem como a necessidade de potencializar a transferência de calor a partir da areia para a biomassa, as condições operacionais escolhidas para os testes de pirólise foram os menores valores das variáveis x_D e H_o . Essas condições também não devem favorecer o acúmulo de carvão antes de sua

elutriação, o que afetaria os parâmetros fluidodinâmicos e o rendimento e a qualidade dos produtos. Assim, assumiu-se que a formação de carvão e sua subsequente elutriação foram rápidas o suficiente para não alterar o comportamento anteriormente observado.

CAPÍTULO VI

PIRÓLISE RÁPIDA DE BAGAÇO DE MALTE EM LEITO DE JORRO

Este capítulo aborda a operação de uma unidade experimental de pirólise rápida com reator de leito de jorro. A pirólise rápida é utilizada com o intuito de maximizar a produção da fração líquida e é conduzida a elevadas taxas de aquecimento, moderadas temperaturas finais e tempos curtos de residência.

A taxa de aquecimento é a variável mais difícil de ser controlada. É favorecida em reatores que permitem o contato direto entre o sólido a ser pirolisado e o meio de aquecimento. O leito de jorro destaca-se como um reator potencial, uma vez que o movimento uniforme e cíclico das partículas em seu interior proporciona um bom contato fluido-sólido, garantindo elevadas taxas de transferência de calor e massa.

Diante das vantagens discutidas no Capítulo II sobre a transformação de resíduos em bioenergia ou bioprodutos através da pirólise rápida, nesta etapa foi concebida uma unidade experimental de pirólise rápida em leito de jorro, cujos detalhes estruturais estão esboçados no Apêndice C. Empregando-se o conhecimento desenvolvido no Capítulo IV referente ao comportamento fluidodinâmico da mistura de areia e biomassa no reator, nesta etapa foram executados testes exploratórios de funcionamento e implementação que possibilitaram a operação estável da unidade, após ajustes nos sistemas de alimentação de sólidos, de aquecimento e de recuperação dos produtos pirolíticos.

O desempenho da unidade concebida foi analisado por comparação com os resultados obtidos através da pirólise analítica (Capítulo III). A diferença entre a composição dos vapores da pirólise analítica e dos compostos presentes no bio-óleo recuperado na unidade foram utilizados para a proposição de estratégias para minimizar a ocorrência de reações secundárias durante o processo em escala de bancada e melhorar a eficiência do sistema de condensação da unidade.

VI.1. Procedimento experimental

A pirólise em leito de jorro do resíduo de malte foi realizada em uma unidade experimental em escala de bancada conforme ilustrado na Figura VI.1. Inicialmente

adicionou-se ao reator 200 g de areia (material inerte) e em seguida o leito foi posto em regime de jorro sob escoamento de nitrogênio a uma vazão de 4 m³/h, com auxílio de dois rotâmetros.

Posteriormente, o sistema foi aquecido até 550°C. Esta temperatura foi selecionada com base nos resultados obtidos da pirólise analítica, em conjunto com recomendações da literatura (OLIVEIRA, 2015; CARVALHO, 2016).

Ao longo do experimento, a temperatura foi monitorada e registrada através de termopares *chromel-alumel* de tipo K, em três diferentes posições dentro do reator. A pressão no interior do reator foi monitorada através de um transdutor de pressão, localizado na base do equipamento. Esta medida auxilia na identificação de obstrução da tubulação ou vazamentos no decorrer do teste.

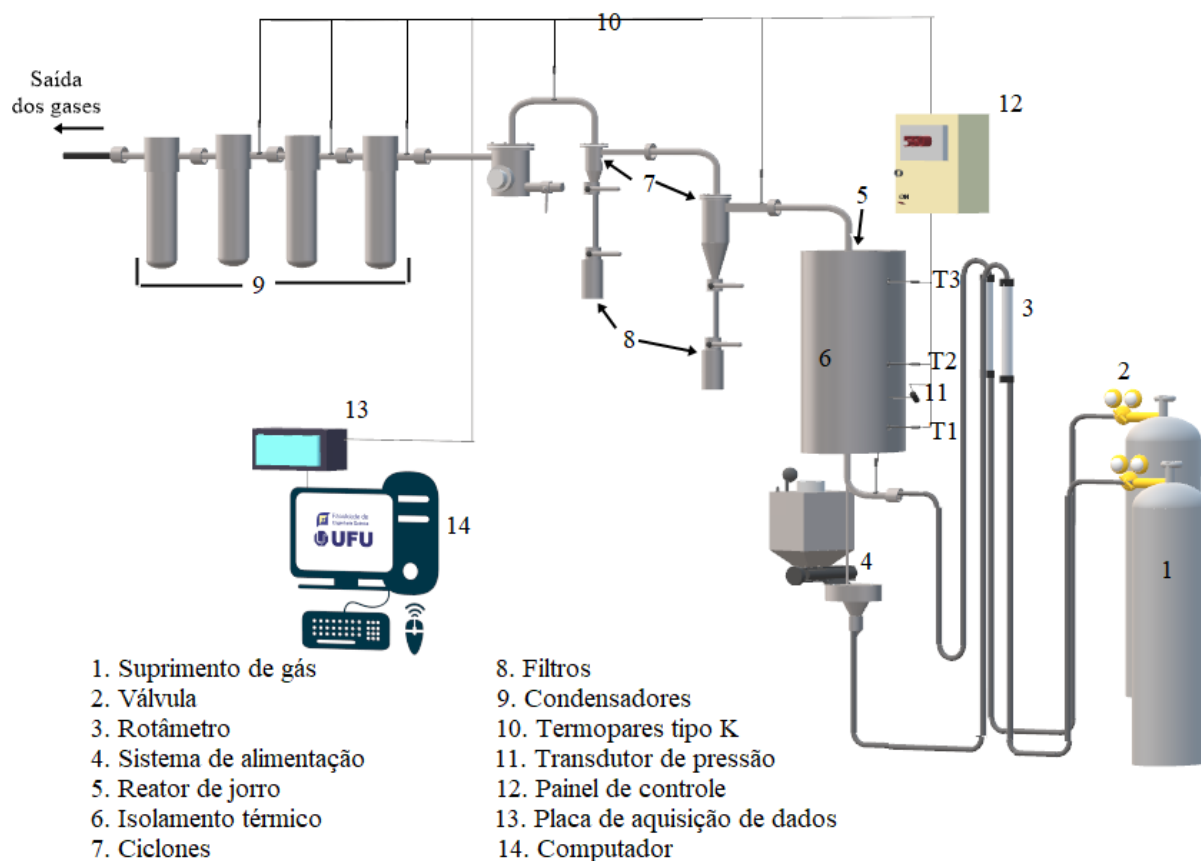
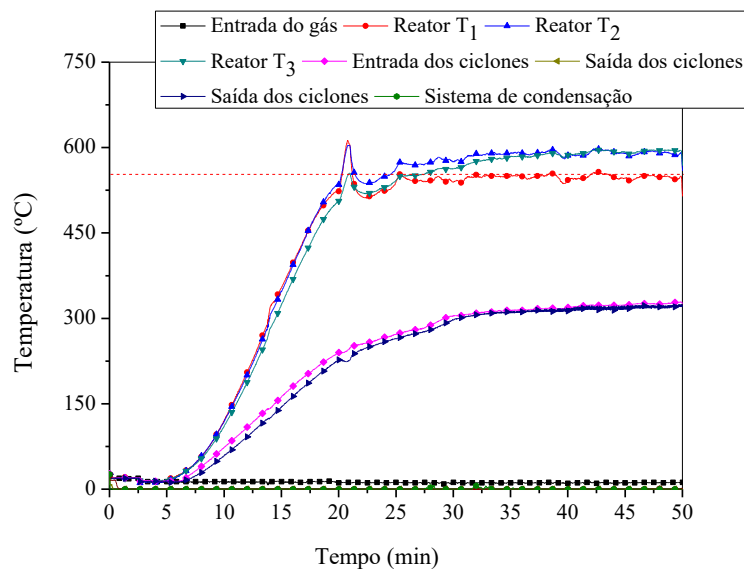


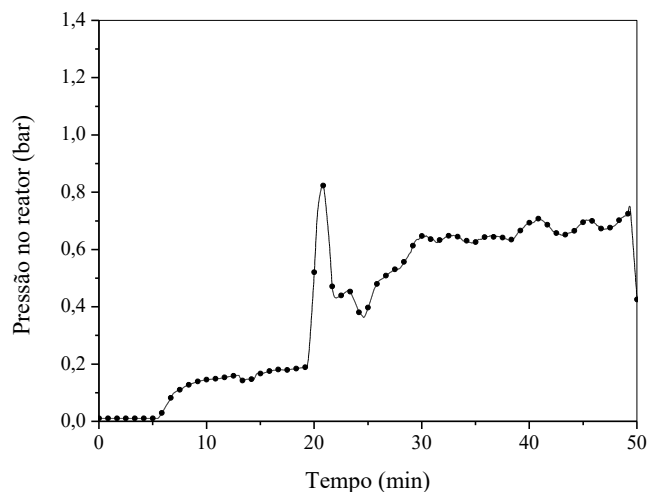
Figura VI.1: Esquema da unidade experimental

A biomassa, previamente seca em estufa 80°C por 24 h, foi alimentada ao reator a 530 g/h através de um dispositivo pneumático. Esta temperatura de secagem foi adotada para minimizar as perdas de materiais voláteis com baixo ponto de ebulição/vaporização (OLIVEIRA, 2015).

Na Figura VI.10 é apresentado o comportamento da temperatura do sistema em diferentes posições ao longo do tempo de experimento. A alimentação da biomassa ocorreu após cerca de vinte minutos de aquecimento com o reator, ou seja, após alcançada a temperatura de reação.



(a)



(b)

Figura VI.2: Variáveis monitoradas durante a pirólise em leito de jorro: (a) temperatura em diferentes posições e (b) pressão no reator.

Considerando-se que o tempo de residência dos voláteis no reator é igual ao tempo de residência do gás de arraste (N_2), este foi calculado conforme a Eq. (V.1) (OLIVEIRA, 2015):

$$t_{r, \text{voláteis}} = \frac{V_{\text{exp}}}{Q_{N_2}} \quad (\text{VI.1})$$

em que V_{exp} é o volume do sistema de reação e Q_{N_2} é a vazão de nitrogênio.

Considerando as condições de operação em que a carga de areia no reator foi de 200 g, excluindo o volume de vazios, haja vista que a porosidade de leito fixo somente com areia foi $\varepsilon = 0,40$ (Figura IV.4), tem-se que o volume inicial de areia foi $V_{\text{areia}} = 6,17 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$.

Considerando que ocorre expansão deste volume em 20 e 50% durante o regime de jorro, tem-se que o volume de reação (V_{exp}) varia de 7,40 a $9,26 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$. Logo o tempo de residência dos voláteis no reator esteve entre 0,7 e 0,8 s, dentro da faixa empregada para pirólise rápida de 0,5 a 2s (FERNANDEZ-AKARREGI *et al.*, 2013; OLIVEIRA, 2015).

A corrente gasosa efluente do reator passava por um sistema de retenção do carvão, composto por dois ciclones *Standard* de alta eficiência conectados em série. Nos dutos de *underflow* de cada ciclone há filtros para coleta do carvão regulada por válvulas, que minimizam a queda de pressão no reator no momento da coleta.

O produto condensado foi recuperado através de quatro *cold traps* em série arrefecidos com gelo e armazenado na geladeira para minimizar o envelhecimento. A temperatura da corrente gasosa na entrada e saída do sistema de retenção do carvão e em cada condensador do sistema de condensação foi monitorada durante o experimento através de termopares *cromel-alumel* de tipo J.

Os percentuais de rendimento em massa do carvão, líquido e gases da pirólise foram determinados conforme as Equações (VI.2), (VI.3) e (VI.4), respectivamente.

$$\% \text{ bio-óleo} = \frac{m_{\text{bio-óleo}}}{m_{\text{biom}}} \times 100 \quad (\text{VI.2})$$

$$\% \text{ carvão} = \frac{m_{\text{char}}}{m_{\text{biom}}} \times 100 \quad (\text{VI.3})$$

$$\% \text{ gás} = 100 - (\% \text{ bio-óleo} + \% \text{ carvão}) \quad (\text{VI.4})$$

em que:

- m_{biom} é a quantidade de biomassa efetivamente pirolisada, ou seja, aquela adicionada ao silo de alimentação subtraída da biomassa restante nesse silo após o experimento;
- m_{char} é a massa de carvão recuperado nos filtros de coleta mais a massa de carvão não elutriado misturado à areia no interior do reator. Esta quantidade foi contabilizada pela diferença entre a massa da mistura de areia e carvão retirada do reator a qual era colocada 4h em mufla a 700°C e a massa da areia após a calcinação;

- $m_{\text{bio-óleo}}$ é a massa de bio-óleo e corresponde à soma das diferenças entre a massa final e inicial de cada condensador.

VI.2. Caracterização dos produtos obtidos

Através da execução do procedimento descrito no item anterior, foram recuperados dois produtos: a fração condensável e a fração sólida, como mostrado na Figura VI.3.



Figura VI.3: Produtos obtidos na pirólise rápida do bagaço de malte em leito de jorro.

VI.2.1. Bio-óleo

Espectrometria de massa - cromatografia gasosa (GC-MS)

A identificação dos compostos presentes na fração orgânica leve do bio-óleo produzido foi feita por cromatografia gasosa e espectrometria de massa (Shimadzu GC MS-QP2010 Plus) no Laboratório de Processos Catalíticos da Faculdade de Engenharia Química da UFU.

O fracionamento do bio-óleo dos quatro condensadores foi realizado conforme a metodologia proposta por Chen *et al.* (2016). Inicialmente, procedeu-se a extração da fase solúvel em água. Para isso, aproximadamente 1,25 g de bio-óleo foi adicionado a 10 g de água destilada em tubo de centrífuga. A mistura foi agitada e centrifugada a 7500 rpm em uma centrífuga Eppendorf por 40 min. Após a centrifugação, duas fases – uma alaranjada clara, solúvel em água; e uma escura, viscosa e insolúvel em água – foram formadas e separadas por decantação.

Em seguida, a fração orgânica leve foi recuperada através de extração com diclorometano. Para isso, adicionou-se diclorometano e a amostra foi agitada e centrifugada a

7500 rpm por 40 min. Após esta etapa, uma fração insolúvel no diclorometano foi decantada e coletada. Essa etapa foi repetida mais duas vezes para a fração insolúvel totalizando 18 g de diclorometano.

Após o fracionamento, a fração solubilizada no diclorometano foi filtrada em filtro de seringa e mantida refrigerada até o momento das análises químicas.

Para as análises de GC-MS, utilizou-se uma coluna cromatográfica RTX -1701 (60mX0,25mmX0,25µm) com tempo de corte do solvente de 7 min. O forno do cromatógrafo foi programado para manter a temperatura em 45°C durante 4 minutos e depois aumentá-la para 270°C a 3°C/min. Mantendo esta temperatura durante 10 min.

A temperatura do injetor foi de 250°C, e a proporção de separação do injetor foi ajustada para 50:1. O hélio foi usado como gás de arraste com vazão de 1,56 mL/min. O espectrômetro operou no modo de impacto eletrônico (EI) com intervalo de massa de 30-300 m/z. A fonte de íons e a temperatura da interface foram mantidas a 235°C com um tempo de execução total de 92 min.

As atribuições dos principais picos foram feitas por dados de tempo de retenção (TR) usando a versão NIST 08 com índice de similaridade mínimo de 80%.

Teor de sólidos no bio-óleo

O teor de sólidos no bio-óleo foi feito conforme metodologia proposta por Oasmaa e Peacocke (2001). Para tanto, uma amostra de 5g de bio-óleo foi dissolvida em 100 mL de uma mistura de metanol/diclorometano 1:1. Em seguida, o líquido foi filtrado (meio filtrante com diâmetro de poro 1µm). Após a filtração, deixou-se por 15 min e então foi submetido à secagem em estufa por 30min. Resfriado em dessecador e pesado.

VI.2.2. Carvão

A caracterização do produto sólido foi feita através de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura empregando a metodologia descrita no tópico VI.1.2.1.

VI.3. Resultados e Discussão

A pirólise rápida em leito de jorro foi executada a 550°C e os rendimentos de bio-óleo, carvão e gases formados foram quantificados e estão apresentados na Figura VI.4 em comparação com outros trabalhos encontrados na literatura.

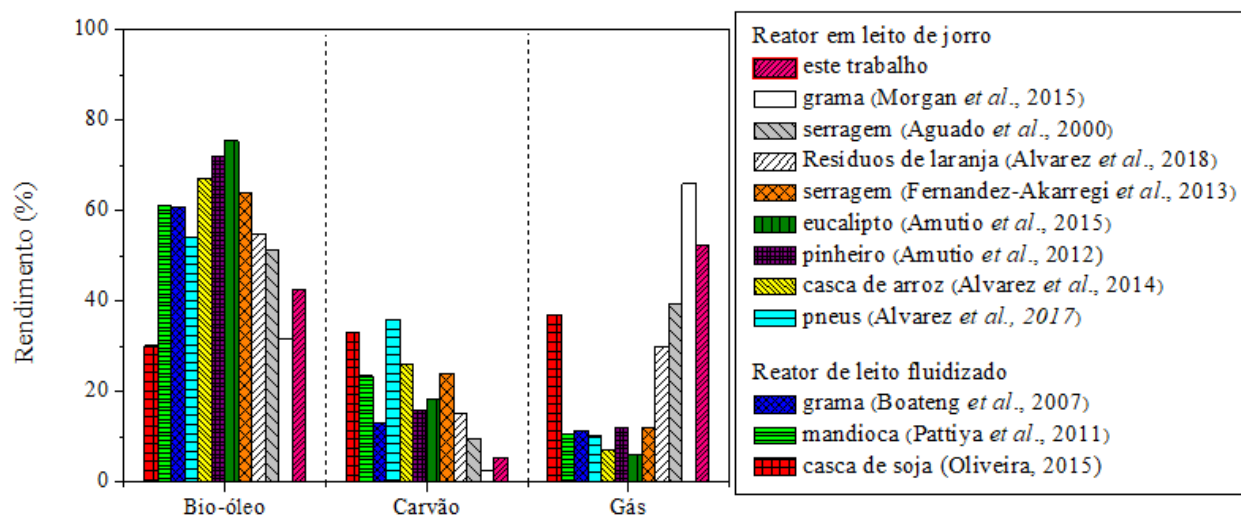


Figura VI.4: Rendimento dos produtos da pirólise de bagaço de malte em leito de jorro a 550°C em comparação com valores encontrados na literatura.

Da Figura VI.3 pode se constatar que os rendimentos de gás (52,3%), bio-óleo (42,4%) e carvão (5,4%) são consistentes com a performance atingida em outras unidades de pirólise rápida com outras fontes de biomassa.

A priori, o bio-óleo obtido foi solubilizado em diclorometano e analisado por GC/MS, os principais compostos identificados são mostrados na Tabela VI.1.

Compostos oxigenados leves, como o ácido acético e a 1-hidroxi-2-propanona, estiveram entre os vapores pirolíticos e foram recuperados no bio-óleo. O ácido acético é comum em bio-óleo derivado de biomassa lignocelulósica pela degradação da hemicelulose e com ampla demanda de mercado, como exposto no item III.3.4. A 1-hidroxi-2-propanona é formada por reações de fragmentação/desidratação dos carboidratos da biomassa.

Já os furânicos como furfural, 2-furanmetanol e 2-furanona são principalmente provenientes do mecanismo de desidratação e abertura do anel ou ciclização das unidades poliméricas dos carboidratos e também são característicos da pirólise da biomassa com aplicação comercial (LE BRECH *et al.*, 2016; ALVAREZ *et al.*, 2018).

Verificou-se que muitos compostos fenólicos foram produzidos, tais como: fenol, 2-metil-fenol, 4-metil-fenol e 2-metoxi-4-metil-fenol. Bio-óleo rico em compostos fenólicos também foi produzido na pirólise do leito de jorro de resíduos de eucalipto (AMUTIO *et al.*, 2015) e resíduos florestais (AMUTIO *et al.*, 2013). Estes compostos têm ampla aplicação comercial como matéria-prima ou aditivos para diversos processos nas indústrias madeireiras e de processamento de polímeros.

Tabela VI.1: Principais compostos identificados entre produtos de pirólise do bagaço de malte em leito de jorro a 550°C.

(continua)

| T.R. (min) | Composto | %Área | | | Fórmula | MM (g/mol) |
|---------------|-------------------------------------|-------|-------|------|---|---------------|
| | | I | II | III | | |
| 9,4 | ácido acético | — | 3,75 | 2,54 | C ₂ H ₄ O ₂ | 60,1 |
| 20,9 | 2-furanometanol | — | — | 1,68 | C ₅ H ₆ O ₂ | 98,1 |
| 28,3 | 2-metiliminoperidro-1,3-oxazina | — | 10,47 | 8,33 | C ₅ H ₁₀ N ₂ O | 114,1 |
| 29,5 | 3-metil-1,2-ciclopentanodiona | — | 1,72 | 1,2 | C ₆ H ₈ O ₂ | 112,1 |
| 30,8 | fenol | — | 3,32 | 2,86 | C ₆ H ₆ O | 94,1 |
| 33,4 | 2-furoato de metilo | — | 0,79 | — | C ₆ H ₆ O ₃ | 126,1 |
| 34,1 | maltol | — | 2,79 | 1,18 | C ₆ H ₆ O ₃ | 126,1 |
| 35,0 | 4-metil-fenol | — | 4,55 | 3,39 | C ₇ H ₈ O | 108,1 |
| 35,8 | 2-pirrolidinona | — | 1,17 | — | C ₄ H ₇ NO | 85,1 |
| 36,8 | ciclopropil carbinol | — | 3,72 | 1,51 | C ₄ H ₈ O | 72,1 |
| 36,8 | 2-metoxi-4-metil-fenol | — | 0,67 | — | C ₈ H ₁₀ O ₂ | 138,2 |
| 39,2 | 4-etil-fenol | — | 1,56 | 1,12 | C ₈ H ₁₀ O | 122,2 |
| 40,8 | 4-metil-2-oxopentanonitrilo | — | 1,89 | 0,49 | C ₆ H ₉ NO | 111,1 |
| 41,2 | 2,3-anidro-d-galactosano | — | 1,16 | — | C ₆ H ₁₀ O ₅ | 162,1 |
| 41,5 | 2,3-anidro-d-mannosan | — | 2,09 | — | C ₆ H ₈ O ₄ | 144,1 |
| 42,1 | 1,4:3,6-dianidro-a-d-glucopirranose | — | 4,63 | 2,04 | C ₆ H ₈ O ₄ | 144,1 |
| 42,6 | 2-hidroxi-2-nitro-1,3-propanodiol | — | 4,38 | 3,72 | C ₄ H ₉ NO ₅ | 151,1 |
| 43,2 | 2-metoxi-4-vinilfenol | — | 14,37 | 4,33 | C ₉ H ₁₀ O ₂ | 150,2 |
| 45,5 | 2,6-dimetoxi-fenol | — | 0,83 | 0,6 | C ₈ H ₁₀ O ₃ | 154,2 |
| 45,8 | Indole | — | 1,6 | 1,19 | C ₈ H ₇ N | 117,2 |
| 46,7 | di-hidro-4-hidroxi 2-3H-furanona | — | 1,96 | 1,42 | C ₄ H ₆ O ₃ | 102,1 |
| 50,7 | 8-heptadeceno | — | — | 0,79 | C ₁₇ H ₃₄ | 238,5 |
| 51,2 | 2,3,5,8-tetrametil-decano | — | 0,7 | — | C ₁₄ H ₃₀ | 198,4 |
| 51,2 | 3,5,24-trimetil-tetracontano | — | — | 0,8 | C ₄₃ H ₈₈ | 605,2 |
| 53,5 | 1-metildecil-Benzeno | — | — | 0,49 | C ₁₇ H ₂₈ | 232,4 |
| 58,6 | 1,6-anidro-β-d-glucopirranose | — | 2,65 | 5,08 | C ₆ H ₁₀ O ₅ | 162,1 |
| 64,0 | hexadecanenitrila | — | 0,79 | — | C ₁₆ H ₃₁ N | 237,4 |
| 64,0 | pentadecanenitrila | — | — | 0,73 | C ₁₅ H ₂₉ N | 223,4 |

| (continuando) | | | | | | |
|---------------|---|------|------|------|---|-------|
| 66,4 | nonanoato de alilo | 0,75 | – | – | C ₁₂ H ₂₂ O ₂ | 198,3 |
| 66,4 | estearato de alilo | – | 2,06 | 1,66 | C ₂₁ H ₄₀ O ₂ | 324,5 |
| 69,4 | ácido linoleico | – | 0,58 | – | C ₁₈ H ₃₂ O ₂ | 280,4 |
| 70,1 | 1,4-dione-hexahidropirrol[1,2-a]pirazina | 1,16 | – | – | C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₂ | 154,2 |
| 70,9 | L-Phe-D-Pro lactam | 0,82 | – | – | C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O ₂ | 210,3 |
| 71,1 | 55,10-detóxi-2,3,7,8-tetra-hidro-1H-6H-dipirrol[1,2-a:1',2'-d] pirazina | 1,17 | – | – | C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₂ | 250,3 |
| 77,2 | β-Sitosterol | 6,42 | – | – | C ₂₉ H ₅₀ O | 414,7 |
| 85,1 | diidroergotamina | 1,73 | – | – | C ₃₃ H ₃₇ N ₅ O ₅ | 583,7 |

Ainda da Tabela VI.1, observa-se que foram também produzidos alguns ésteres de ácidos graxos, como o nonanoato de alilo, usado como aromatizante e o estearato de alilo, aplicado em composições cosméticas. Dentre os nitrogenados, foram produzidos a 2-pirrolidinona, usada como um precursor na indústria farmacêutica, e nitrilas, que também tem aplicação medicinal.

Além desses, vários hidrocarbonetos de cadeia longa foram identificados, como o 8-heptadeceno, o 2,3,5,8-tetrametil-decano, o 3,5,24-trimetil-tetracontano e o 1-metildecil-benzeno aromático, que podem ser usados como precursores para a síntese de vários produtos.

Na Figura VI.5 são comparadas as composições dos vapores da pirólise analítica e dos compostos presentes no bio-óleo produzido pela pirólise do bagaço de malte no leito de jorro.

Em ambos os casos, a composição dos voláteis compreende principalmente compostos oxigenados. Contudo houve diferença notória dos principais compostos identificados, predominando aldeídos e cetonas entre os vapores da micropirólise, enquanto o bio-óleo produzido em leito de jorro foi rico em compostos fenólicos e nitrogenados. De acordo com a literatura, essa divergência deve estar relacionada à ocorrência de reações secundárias e da configuração do sistema de condensação da unidade (OLIVEIRA, 2015; CARVALHO *et al.*, 2017).

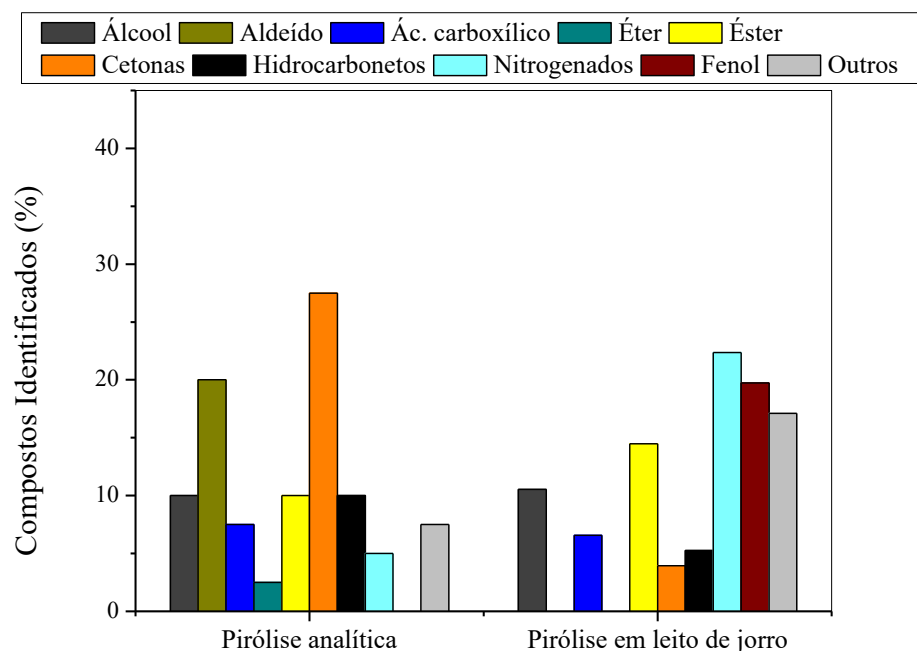


Figura VI.5: Comparação dos produtos da pirólise rápida em leito de jorro e da micropirólise.

Observando a composição dos produtos é difícil assegurar a ocorrência de reações secundárias, pois os mecanismos destas reações e suas interações, não são bem estabelecidos na literatura (SHEN *et al.*, 2015).

As duas principais evidências desta ocorrência relatadas na literatura são: a diminuição do levoglucosan com aumento de compostos leves (furfural, ácido acético e 5-hidroximetil-furfural) que são formados por craqueamento secundário (RONSSE *et al.*, 2012; SHEN *et al.*, 2015) e a ausência de compostos fenólicos monoméricos (fenol, 4-vinilfenol, 2-metoxi-4-vinilfenol etc) devido à formação de oligômeros em reações secundárias da celulose (PATWARDHAN *et al.*, 2011).

No entanto, das Tabelas VI.1 e III.18, pode-se notar que o levoglucosan (1,6-anidro- β -D-glucopirranose) foi identificado no bio-óleo produzido no leito de jorro, porém não estava presente nos vapores da pirólise analítica. Ademais, vários compostos fenólicos foram identificados no bio-óleo da pirólise em jorro (Tabela VI.1), os quais podem ser produtos primários da lignina.

Assim, na investigação da possibilidade de terem ocorrido reações secundárias, notou-se que a massa molar média dos compostos identificados no bio-óleo obtido no reator em leito de jorro foi 1,5 vezes maior do que os compostos presentes nos vapores da pirólise analítica

(Tabelas VI.1 e III.18). Isso pode sugerir a polimerização dos compostos (reações secundárias) devido a um maior tempo de residência dos vapores a alta temperatura.

Apesar do tempo de residência no reator de leito de jorro ser adequado para a pirólise rápida (item VI.1.1; $< 2s$), é inegável que as taxas de aquecimento desenvolvidas no micropirolisador foram superiores às desenvolvidas no reator. Logo, o menor tempo de residência e a pequena espessura da amostra de pirólise analítica minimizam, ou quase eliminam, efeitos de transferência de massa e de reações secundárias. Já no leito de jorro, embora o movimento cíclico favoreça a isothermicidade do reator, pode ser que pequenos gradientes espaciais de temperatura possibilitem estas reações (CARVALHO *et al.*, 2017).

Mas afora o reator, a polimerização do produto pode ocorrer no caminho do reator para o sistema de condensação. Portanto, uma baixa eficiência no sistema de condensação, além de não recuperar compostos mais voláteis, pode contribuir para o aumento do tempo de residência na unidade experimental favorecendo reações secundárias (OLIVEIRA *et al.*, 2014).

Cabe ressaltar ainda que a dependência do transporte de massa e de energia podem afetar a forma como as cadeias moleculares da biomassa são quebradas. Desta forma, é possível ainda que não esteja acontecendo polimerização dos produtos e sim, que os compostos resultantes da reação no leito de jorro sejam naturalmente maiores em relação aos formados na pirólise analítica, devido à severidade da quebra molecular no segundo caso.

Além destes fatores, Carvalho *et al.* (2017) destacaram que o solvente utilizado também pode influenciar a divergência entre os compostos identificados, visto que na pirólise analítica são analisados diretamente os vapores da reação e na pirólise em escala de bancada os compostos são transferidos à fase líquida e então solubilizados para análise. Neste caso, em diclorometano. Logo tais efeitos devem ser considerados.

Procedeu-se ao fracionamento do bio-óleo para análise GC/MS conforme descrito no item VI.1.2.1, pois ele facilita a identificação dos compostos de maior interesse no produto líquido. Como a concentração de compostos individuais no bio-óleo é pequena, a separação de compostos individuais é muito difícil e cara; portanto, a tendência entre os pesquisadores é de investigar aplicações que incluam todo o bio-óleo ou frações facilmente separáveis.

Embora não tenha sido observada qualquer separação de fase na fração líquida coletada, o que sugere baixo teor de água no bio-óleo; a adição de água promove separação do bio-óleo em duas fases: uma fração de fundo, orgânica; e uma fase superior, solúvel em água. A fase aquosa do bio-óleo pode ser aplicada na produção de bioinseticidas.

O uso do diclorometano (ou outro solvente orgânico) completa o fracionamento em duas fases orgânicas: uma de baixo e outra de alto peso molecular.

Na Figura VI.6 são apresentados os cromatogramas obtidos da fração orgânica leve dos produtos recuperados nos quatro condensadores.

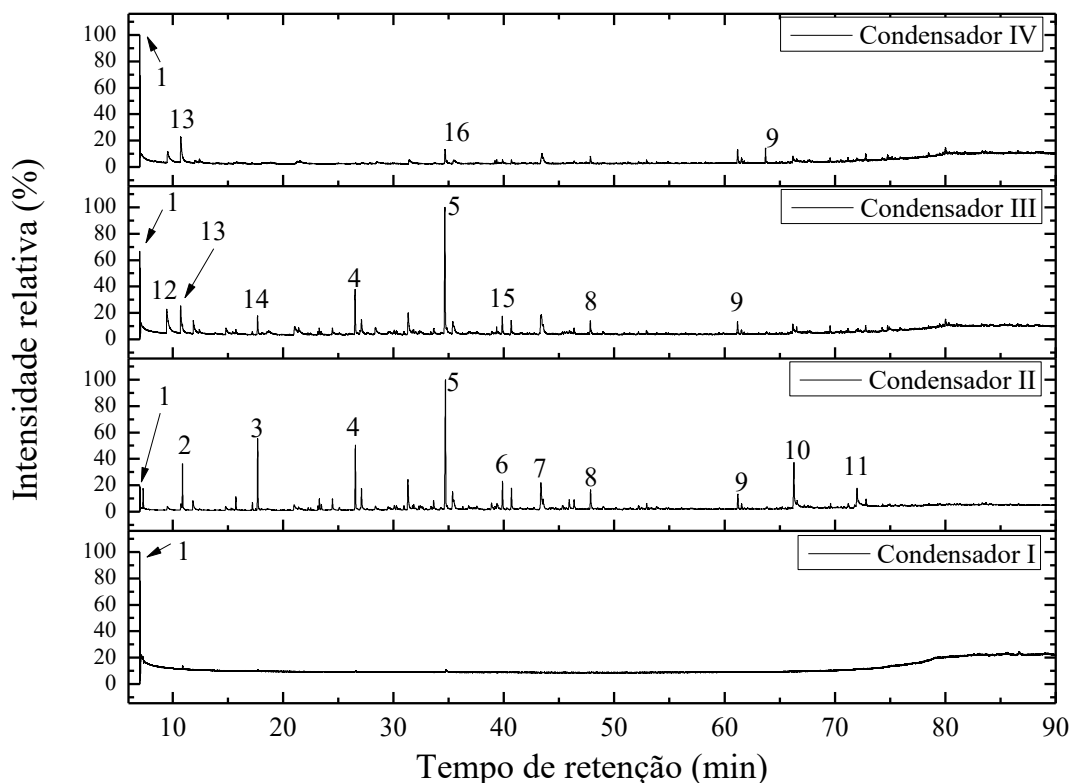


Figura VI.6: Cromatogramas do bio-óleo do bagaço de malte (fase orgânica leve)

Os principais compostos identificados estão apresentados na Tabela VI.2. Nota-se que foram identificados alguns compostos com menor peso molecular, não vistos na análise anterior, e também alguns compostos como o tolueno, os quais foram identificados entre os vapores da pirólise analítica (Tabela III.18).

Na fração orgânica leve houve predominância de compostos aromáticos, seguido por compostos fenólicos e nitrogenados. A aromaticidade observada pode estar relacionada à eliminação de grupos alifáticos ou à condensação de anéis aromáticos (CARDOSO, 2012). Os nitrogenados presentes podem ser provenientes da decomposição de polímeros de *Maillard* gerados entre os carboidratos e aminoácidos presentes na biomassa (MOLDOVEANU, 1998).

O bio-óleo em sua integridade pode ser usado como sorvente de SO_x , fertilizante de nitrogênio ou conservante de madeira, entre outros (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004). Esta fase orgânica leve contém produtos químicos específicos que podem ser separados para

as indústrias alimentícia e farmacêutica. Como é o caso do tolueno, que está presente em uma série de medicamentos ou em alguns hidrocarbonetos de cadeia longa, que também servem como matéria-prima em diversos processos industriais.

Tabela VI.2: Principais componentes do bio-óleo do bagaço de malte (fase orgânica leve).

| T.R. (min) | Nome | MM (g/mol) | Fórmula química |
|---------------|--|---------------|--|
| 7,32 | Benzeno (1) | 78,11 | C ₆ H ₆ |
| 9,46 | Ácido acético (12) | 60,04 | C ₂ H ₄ O ₂ |
| 10,73 | 1-hidroxi-2-propanona (13) | 74,07 | C ₃ H ₆ O ₂ |
| 10,89 | Tolueno (2) | 92,14 | C ₇ H ₈ |
| 15,73 | p-Xyleno | 106,17 | C ₈ H ₁₀ |
| 17,69 | 1,3,5,7-Ciclooctatetraeno (14) | 104,15 | C ₈ H ₈ |
| 17,70 | Biciclo [4.2.0] octa-1,3,5-trieno (3) | 104,15 | C ₈ H ₈ |
| 26,55 | Indeno (4) | 116,16 | C ₉ H ₈ |
| 31,32 | N-fenil-carbamato | 137,4 | C ₇ H ₇ NO ₂ |
| 34,68 | 1-metileno-1H-Indeno (16) | 128,17 | C ₁₀ H ₈ |
| 34,72 | Azuleno (5) | 128,17 | C ₁₀ H ₈ |
| 35,38 | 3-metilfenol | 108,14 | C ₇ H ₈ O |
| 35,48 | 2-metilfenol | 108,14 | C ₇ H ₈ O |
| 39,86 | Biciclo [4.4.1] undeca-1,3,5,7,9-pentaeno (15) | 142,20 | C ₁₁ H ₁₀ |
| 39,89 | 1-metil-naftaleno (6) | 142,20 | C ₁₁ H ₁₀ |
| 43,37 | 2-metoxi-4-vinilfenol (7) | 150,18 | C ₉ H ₁₀ O ₂ |
| 47,87 | Bifenileno (8) | 154,21 | C ₁₂ H ₁₀ |
| 61,55 | Fenantreno (9) | 178,23 | C ₁₄ H ₁₀ |
| 66,29 | n-hexadecanóico (10) | 256,42 | C ₁₆ H ₃₂ O ₂ |
| 71,77 | Ácido erúico (11) | 338,56 | C ₂₂ H ₄₂ O ₂ |

Ainda sobre as reações secundárias do produto no caminho do reator até o sistema de condensação, verificou-se que o bio-óleo produzido na unidade apresentou teor de sólidos de 5%. Este valor é considerado alto, pois na literatura relatam-se valores inferiores a 0,5% (OASMAA e PEACOCKE, 2001). Portanto, além da eficiência do sistema de condensação, este pode ser outro fator de divergência entre os vapores da Pi-GC/MS e o bio-óleo produzido em leito de jorro. As partículas quentes de carvão podem catalisar o craqueamento secundário

dos voláteis, alterando a composição do bio-óleo obtido. Isso exige uma maior eficiência do sistema de retenção de sólidos.

Outro ponto que deve ser destacado é que o teor de sólidos pode influenciar o transporte e armazenamento do bio-óleo, que se torna mais suscetível ao envelhecimento e à corrosão e entupimento das tubulações.

As mudanças morfológicas ocasionadas pela pirólise sobre a partícula de biomassa foram avaliadas através de imagens de microscopia eletrônica (MEV) obtidas do bagaço de malte seco e do carvão, conforme apresentado na Figura VI.7.

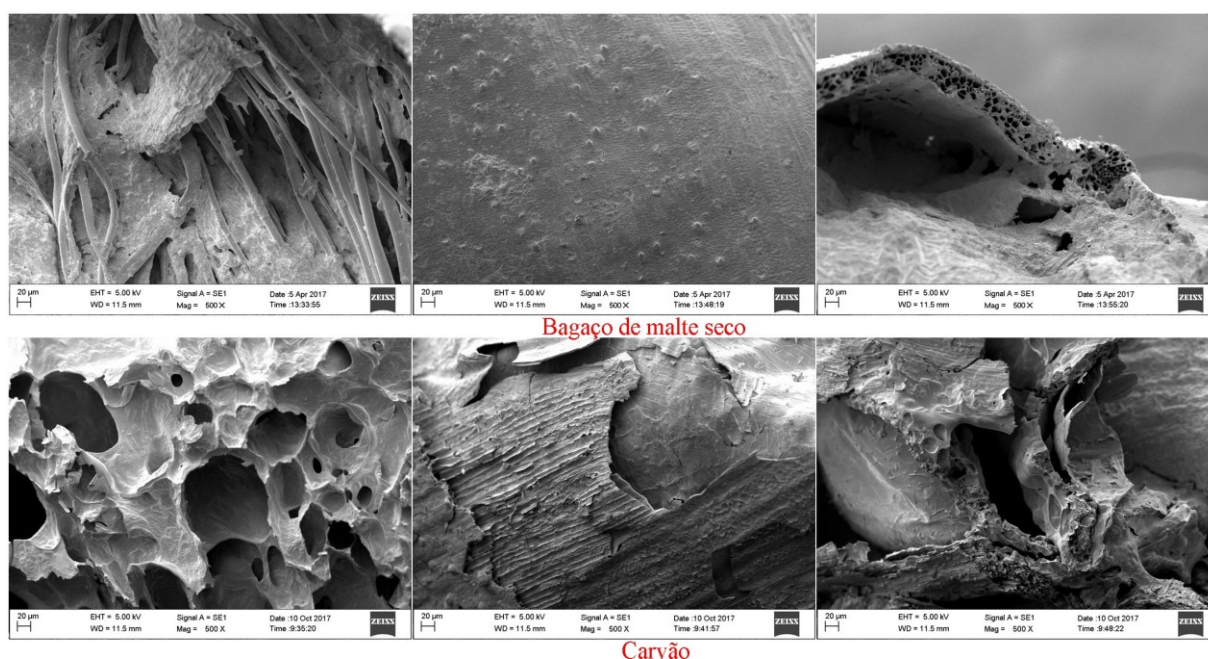


Figura VI.7: Comparação da estrutura morfológica do carvão e do bagaço de malte seco através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Pode ser visto na Figura VI.7 que a biomassa seca apresentou uma estrutura fibrosa longitudinal com superfície aproximadamente lisa. Durante a pirólise, o craqueamento térmico da matriz lignocelulósica e a subsequente liberação de voláteis conduziu à formação de poros na superfície do material, assim o carvão apresentou estrutura mais fragmentada, com macro e megaporos de diâmetro variando entre 6 e 150 µm. As regiões lisas na superfície podem ser fibras carbonizadas, que indicam a fusão da partícula de biomassa seguido pela liberação dos materiais voláteis e formação dos canais (AZARGOHAR *et al.*, 2014; MORIN *et al.*, 2016).

A identificação dos grupos funcionais presentes no carvão foi feita para duas condições amostrais: do carvão coletado nos filtros e outra dos finos de carvão retidos na tubulação. Na Figura VI.8 são apresentados os espectros FTIR do carvão juntamente com o da biomassa para fins de comparação.

Dois espectros distintos caracterizando cada carvão. Em relação à biomassa, a ausência e redução da intensidade de alguns grupos funcionais oxigenados no carvão coletado nos filtros pode sugerir a ocorrência de reações de desidratação e descarboxilação, que ocorrem durante a carbonização da biomassa, além da perda de grupos alifáticos, que pode se relacionar ao ganho do caráter aromático (VARMA e MONDAL, 2018).

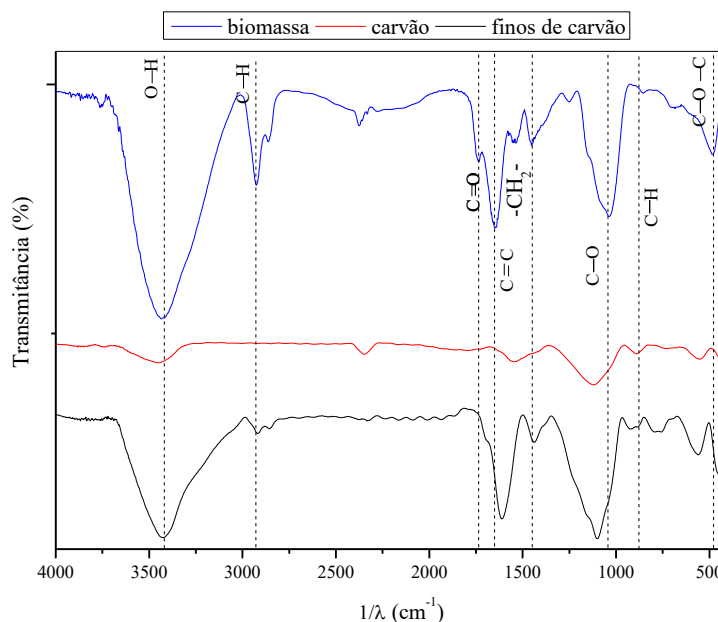
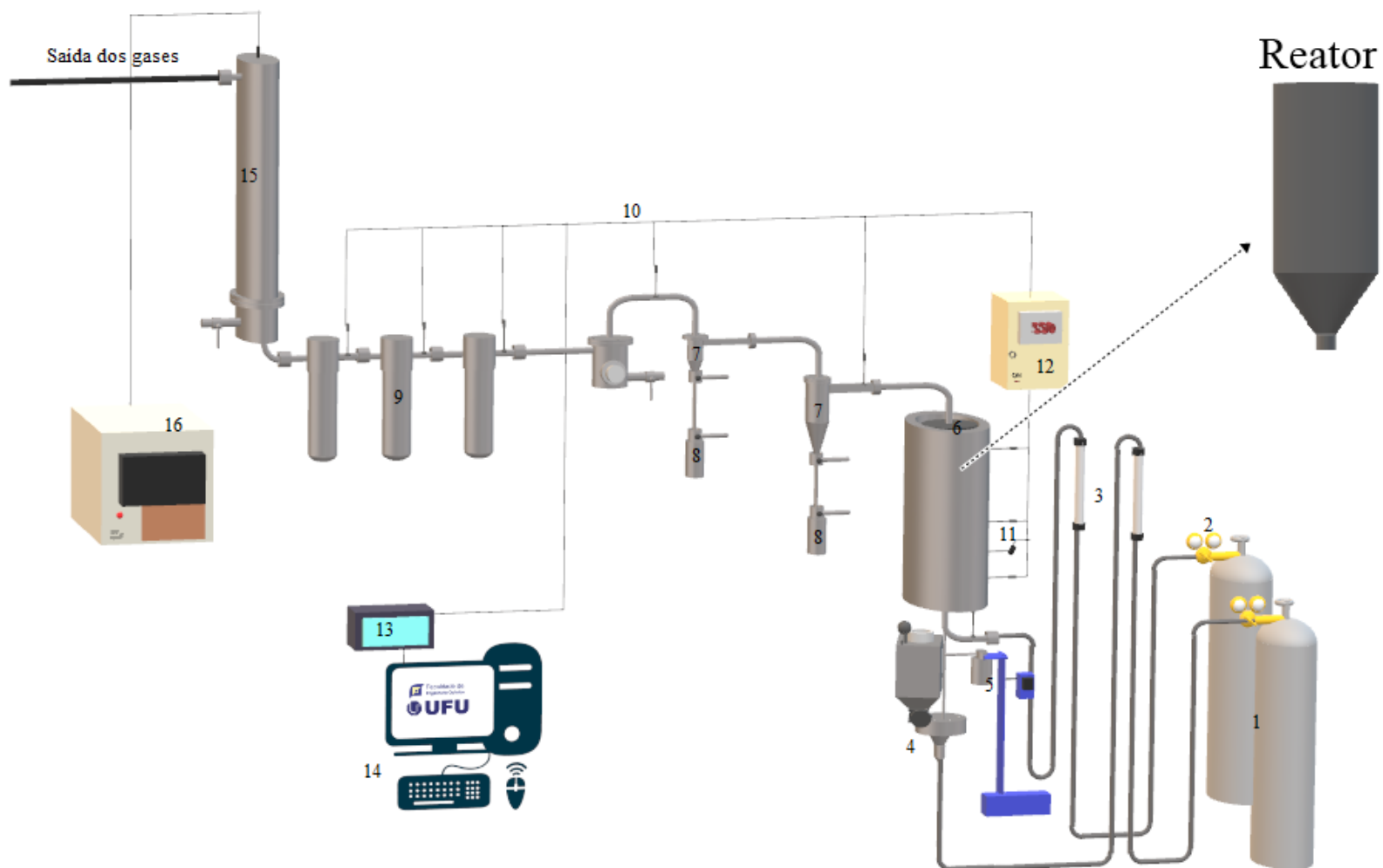


Figura VI.8: Espectro FTIR do bagaço de malte seco e do carvão produzido

A presença dos grupos funcionais oxigenados (carboxila, hidroxila/fenólica, carbonila) nos finos de carvão sugere que este material pode ser aplicado como adsorvente (CHEN *et al.*, 2018). Além disso, a mudança na estrutura química do carvão, evidenciada pelos espectros, pode indicar que tais partículas participaram de processos de degradação secundária no seio da corrente gasosa fluindo no sistema.

Portanto a unidade experimental construída opera em condições aceitáveis comparadas à outras plantas de pirólise em operação relatadas na literatura. O produto líquido obtido pode ser usado como fonte alternativa de produtos químicos de alto valor agregado.

A avaliação da performance da unidade experimental apontou a necessidade de melhorias. Construiu-se um precipitador eletrostático o qual opera com suprimento de energia a partir de uma fonte de alta tensão de 30 kV (Inergiae, modelo APIS1030A, potência 1000 W). Construiu-se ainda um dispositivo que promove a vibração desta tubulação de alimentação da biomassa a fim de evitar entupimento. Portanto a configuração atual da unidade experimental de pirólise em leito de jorro está apresentada na Figura VI.9.



1. suprimento de gás (N₂); 2. válvula de gás; 3. medidor de vazão; 4. sistema de alimentação; 5. dispositivo para vibração do tubo de alimentação de biomassa; 6. reator de jorro; 7. ciclone; 8. filtro; 9. cold traps; 10. termopares tipo K; 11. transdutor de pressão; 12. painel de controle; 13. placa de aquisição de dados; 14. computador; 15. precipitador eletrostático; 16. fonte de alta tensão

Figura VI.9: Configuração da unidade experimental após melhorias nos sistemas de alimentação de biomassa e de condensação de bio-óleo.

CONCLUSÕES

Neste estudo dois resíduos agroindustriais com elevada disponibilidade no Brasil foram caracterizados visando seu reaproveitamento por pirólise rápida. Ambos, coco e malte, puderam ser considerados fontes com bom potencial de aproveitamento, devido às boas propriedades térmicas e ao valor agregado dos compostos identificados entre os vapores pirolíticos.

O bagaço de malte foi selecionado como fonte de biomassa para prosseguimento dos estudos em virtude de características como as propriedades físicas mais adequadas para o regime de jorro, maior teor de voláteis, melhores índices de deposição preditiva, maior reatividade e o maior número de hidrocarbonetos entre os vapores da micropirólise.

Foi avaliada a aplicabilidade da tecnologia de pirólise convencional para aproveitamento do bagaço de malte. Os rendimentos médios de bio-óleo, carvão e gás foram de 55%, 27% e 18%, respectivamente. O carvão produzido em leito fixo apresentou bom potencial para aplicação como combustível devido ao alto PCS (27,1 a 28,3 kJ/g), baixo teor de cinzas (11,5%) e de enxofre ($< 0,6\%$). Portanto ambas as técnicas de pirólise promoveram adição de valor ao bagaço de malte.

O comportamento fluidodinâmico da mistura de bagaço de malte e areia foi estudado com diferentes frações mássicas de biomassa (6% a 80%) e altura estática do leito (6,6 cm a 13,4 cm). A partir dos resultados obtidos, foram quantificados os efeitos da fração mássica e da altura de leito estático nas condições de jorro mínimo, bem como sobre os padrões de segregação axial. Deste modo, foram obtidas equações empíricas para predição destes parâmetros por técnicas de regressão.

Embora tenha sido observado o acúmulo de areia na base do equipamento, para a faixa operacional investigada, o perfil de segregação foi acentuado pelo aumento da carga de material, mas manteve-se com homogeneização aceitável ($I_M \approx 1$), mesmo para misturas ricas em biomassa. As condições utilizadas nos testes de pirólise foram restritas aos menores valores das variáveis x_D e H_o , devido à necessidade de transferência de calor a partir da areia para a biomassa e para não favorecer o acúmulo de carvão antes de sua elutriação.

A pirólise do bagaço de malte em reator de leito de jorro produziu um bio-óleo que pode ser usado como fonte de produtos químicos de alto valor agregado. Vários compostos fenólicos foram produzidos, com ampla aplicação comercial, como matérias-primas ou aditivos na indústria de processamento químico, além de ésteres para aromatizantes e compostos nitrogenados, precursores da indústria farmacêutica; bem como hidrocarbonetos de cadeia longa.

Além disso, a unidade experimental construída operou em condições que produziram rendimentos de gás (52,3%), bio-óleo (42,4%) e carvão (5,4%) aceitáveis, com tempo de residência (entre 0,7 e 0,8 s) adequado comparadas à outras plantas de pirólise em operação relatadas na literatura.

A avaliação da performance da unidade experimental em comparação aos vapores produzidos em experimentos de micropirólise, permitiu a investigação da ocorrência de reações secundárias no sistema. Esta análise apontou a necessidade de melhorias no sistema de recuperação do bio-óleo e na coleta dos finos de carvão. Com base nisso, foi proposta mais uma alteração na configuração da unidade pela inserção de um precipitador eletrostático para melhorar a eficiência de recuperação de bio-óleo.

A pirólise convencional é um processo melhor estabelecido do ponto de vista operacional e, deste modo, conduziu aos maiores rendimentos de produtos. Entretanto, cabe ressaltar que, além de incrementar o contato gás-sólido, a operação em leito de jorro é feita de modo contínuo e, portanto, apresenta vantagens em relação ao leito fixo como, por exemplo, a maior carga de processamento. Apesar das melhorias operacionais que ainda podem ser alcançadas pelo sistema com reator de jorro, o estudo realizado avançou no sentido de viabilizar a técnica para tratamento de resíduos lignocelulósicos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade a este estudo, são sugeridas as seguintes investigações:

- Efetuar a caracterização dos produtos da pirólise em leito de jorro através de teor de acidez, reologia, poder calorífico e estabilidade para nortear estratégias de melhoramento da qualidade do bio-óleo.
- Avaliar aplicação de técnicas híbridas de pirólise envolvendo o reator em leito de jorro
- Estudar a inserção de um tubo *draft* para reduzir a vazão de gás
- Avaliar a aplicação da catálise *ex situ* para aumento da quantidade de hidrocarbonetos formados
- Avaliar a reciclagem da fração gasosa para aumento do rendimento energético produzido.
- Avaliar o consumo energético da unidade experimental de pirólise rápida em leito de jorro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOYADE, A. O.; CARRIER, M.; MEYER, E. L.; KNOETZE, J. H.; GÖRGENS, J. F. Model fitting kinetic analysis and characterisation of the devolatilization of coal blends with corn and sugarcane residues. **Thermochimica acta**, 530, 95-106. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.12.007>
- AÇIKALIN, K.; KARACA, F. Fixed-bed pyrolysis of walnut shell: Parameter effects on yields and characterization of products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 125, 234-242. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.03.018>
- AGRIZZI, T. (2018). **Produção de bio-óleo a partir da pirólise de casca de coco em leito fixo**. (Mestrado em Energia) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo. 2018. 95f. <http://repositorio.ufes.br/handle/10/8464>
- AGUADO, R.; OLAZAR, M.; SAN JOSÉ, M. J.; AGUIRRE, G.; BILBAO, J. Pyrolysis of sawdust in a conical spouted bed reactor. Yields and product composition. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 39(6), 1925-1933. 2000. <https://doi.org/10.1021/ie990309v>
- AL-HASHEMI, H. M. B.; AL-AMOUDI, O. S. B. A review on the angle of repose of granular materials. **Powder Technology**. v 330, p. 397-417. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.02.003>
- ALIYU, S.; BALA, M. Brewer's spent grain: a review of its potentials and applications. **African Journal of Biotechnology**, 10(3), 324-331. 2011. <https://doi.org/10.5897/AJB10.006>
- 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 gás-óleo em craqueamento catalítico**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. Rio de Janeiro, 2008. xviii,149f;il. <http://www.tpqb.eq.ufRJ.br/download/bio-oleo-a-partir-da-pirolise-rapida.pdf>
- ALVARENGA, L. M.; XAVIER, T. P.; BARROZO, M. A. S.; BACELOS, M. S.; LIRA, T. S. Analysis of Reaction Kinetics of Carton Packaging Pyrolysis. **Procedia Engineering**, 42, 113-122. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.401>
- ALVARENGA, L. M.; XAVIER, T. P.; BARROZO, M. A. S.; BACELOS, M. S.; LIRA, T. S. Determination of activation energy of pyrolysis of carton packaging wastes and its pure components using thermogravimetry. **Waste Management**. 53, 68-75. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.04.015>
- ALVAREZ, J.; AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; BARBARIAS, I.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Sewage sludge valorization by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Chemical Engineering Journal**, 273, 173-183. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.047>
- ALVAREZ, J.; HOOSHDARAN, B.; CORTAZAR, M.; AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; FREIRE, F. B.; OLAZAR, M. Valorization of citrus wastes by fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Fuel**, 224, 111-120. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.028>

- ALVAREZ, J.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Fuel**, 128, 162-169. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.074>
- ALVAREZ, J.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; MKHIZE, N. M.; DANON, B.; VAN DER GRYP, P.; OLAZAR, M. Evaluation of the properties of tyre pyrolysis oils obtained in a conical spouted bed reactor. **Energy**, 128, 463-474. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.163>
- AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; ALVAREZ, J.; MOREIRA, R.; DUARTE, G.; NUNES, J.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Flash pyrolysis of forestry residues from the Portuguese Central Inland Region within the framework of the BioREFINA-Ter project. **Bioresource technology**, 129, 512-518. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.11.114>
- AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; ALVAREZ, J.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Fast pyrolysis of eucalyptus waste in a conical spouted bed reactor. **Bioresource technology**, 194, 225-232. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.030>
- AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; ARTETXE, M.; ELORDI, G.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Resources, Conservation and Recycling**, 59, 23-31. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.04.002>
- ANDRADE, A. M.; PASSOS, P. R. A.; MARQUES, L. G. C.; OLIVEIRA, L. B.; VIDAURRE, G. B.; ROCHA, J. D. S. Pirólise de Resíduos do Coco-da-baía (*Cocos Nucifera* Linn) e Análise do Carvão Vegetal. **Revista Árvore**. Viçosa-MG. v.28. n.5. 2004. p.707-714. <https://doi.org/10.1590/S0100-67622004000500010>
- ANDRADE, L. A. **Aproveitamento do caroço de manga: um estudo de viabilidade da pirólise usando energia solar**. 2015. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15239>
- ANDRADE, L. A.; BARROZO, M. A. S.; VIEIRA, L. G. M. Thermo-chemical behavior and product formation during pyrolysis of mango seed shell. **Industrial Crops and Products**, 85, 174-180. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.004>
- ANDRADE, L. A.; BATISTA, F. R. X.; LIRA, T. S.; BARROZO, M. A. S.; VIEIRA, L. G. M. Characterization and product formation during the catalytic and non-catalytic pyrolysis of the green microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. **Renewable Energy**, 119, 731-740. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.12.056>
- APAYDIN-VAROL, E.; UZUN, B. B.; ÖNAL, E.; PÜTÜN, A. E. Synthetic fuel production from cottonseed: fast pyrolysis and a TGA/FT-IR/MS study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 105, 83-90. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.006>
- AQSHA, A.; TIJANI, M. M.; MOGHTADERI, B.; MAHINPEY, N. Catalytic pyrolysis of straw biomasses (wheat, flax, oat and barley) and the comparison of their product yields. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 125, 201-208. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.03.022>
- ARNI, A. S. Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel. **Renewable Energy**, 124, p. 197-201. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.060>
- ARTETXE, M.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; BARBARIAS, I.; ARREGI, A.; AGUADO, R.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Styrene recovery from polystyrene by flash pyrolysis in a

- conical spouted bed reactor. **Waste management**, 45, 126-133. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.05.034>
- ASIF, M. Minimum fluidization velocities of binary-solid mixtures model comparison. **International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering**, 4, 243-247. 2010. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1086089>
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 8112: carvão vegetal: análise imediata: método de ensaio**. Rio de Janeiro, 1986, 5 p.
- ASTM D3172-13, **Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, www.astm.org.
- ASTM E1534-93(2013), **Standard Test Method for Determination of Ash Content of Particulate Wood Fuels**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, www.astm.org.
- ASTM E871-82(2013), **Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, www.astm.org.
- ASTM E872-82(2013), **Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, www.astm.org.
- AZARGOHAR, R.; NANDA, S.; KOZINSKI, J. A.; DALAI, A. K.; SUTARTO, R. Effects of temperature on the physicochemical characteristics of fast pyrolysis bio-chars derived from Canadian waste biomass. **Fuel**, 125, 90-100. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.083>
- BACELOS, M. S. **Análise do comportamento da fluidodinâmica do leito de jorro com misturas de tamanho de partículas**. 2006. 140 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006. <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/3844>
- BAI, D.; MASUDA, Y.; NAKAGAWA, N.; KATO, K. Hydrodynamic behavior of a binary solids fluidized bed. **Journal of chemical engineering of Japan**, 29(2), 211-216. 1996. <https://doi.org/10.1252/jcej.29.211>
- BALAT, M.; BALAT, M.; KIRTAY, E.; BALAT, H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. **Energy Conversion and Management**, 50(12), 3147-3157. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.08.014>
- BARCELOS, K. M. **Análise do potencial do leito de jorro como reator para pirólise da casca de coco: estudo experimental e simulação via CFD**. 2016. Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade Federal do Espírito Santo. <http://repositorio.ufes.br/handle/10/5355>
- BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory**. Academic Press. Elsevier. 2010. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374988-8.00002-7>
- BECIDAN, M.; SKREIBERG, Ø. HUSTAD, J. E. Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 78(1), 207-213. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.07.002>
- BEN, H.; RAGAUSKAS, A. J. Comparison for the compositions of fast and slow pyrolysis oils by NMR characterization. **Bioresource technology**, 147, 577-584. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.151>

- BENEVIDES, L.C. **Pirólise do bagaço de laranja: Análise cinética dos estágios de secagem e devolatização**. Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade Federal do Espírito Santo. 2015. <http://repositorio.ufes.br/handle/10/1864>
- BENSIDHOM, G., BEN HASSEN-TRABELSI, A., ALPER, K., SGHAIRON, M., ZAAFOURI, K., TRABELSI, I. Pyrolysis of Date palm waste in a fixed-bed reactor: Characterization of pyrolytic products. **Bioresource Technology**, 247, 363–369. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.066>
- BIAGINI, E.; FANTEI, A.; TOGNOTTI, L. Effect of the heating rate on the devolatilization of biomass residues. **Thermochimica Acta**, 472(1-2), 55-63. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.03.015>
- BISWAS, B.; PANDEY, N.; BISHT, Y.; SINGH, R.; KUMAR, J.; BHASKAR, T. Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. **Bioresource technology**, 237, 57-63. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.046>
- BOATENG, A. A.; DAUGAARD, D. E.; GOLDBERG, N. M.; HICKS, K. B. Bench-scale fluidized-bed pyrolysis of switchgrass for bio-oil production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 46(7), 1891-1897. 2007. <https://doi.org/10.1021/ie0614529>
- BOK, J. P.; CHOI, H. S.; CHOI, J. W.; CHOI, Y. S. Fast pyrolysis of Miscanthus sinensis in fluidized bed reactors: characteristics of product yields and biocrude oil quality. **Energy**, 60, 44-52. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.08.024>
- BOLLAS, G. M. Design and Initial Testing of a Spouted-Bed Reactor for Biomass Catalytic Pyrolysis. In: **AIChE Annual Meeting**. University of Connecticut, 2011. <https://www.aiche.org/conferences/aiche-annual-meeting/2011/proceeding/paper/629ai-design-and-initial-testing-spouted-bed-reactor-biomass-catalytic-pyrolysis>
- BORTOLOTTI, C.T.; SANTOS, K.G.; FRANCISQUETTI, M.C.C.; DUARTE, C.R.; BARROZO, M.A.S. Hydrodynamic study of a mixture of West Indian Cherry Residue and Soybean Grains in a spouted bed. **Canadian Journal of Chemical Engineering**. v. 91(11). 2013. p. 1871-1880. <https://doi.org/10.1002/cjce.21870>
- BRASIL. Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. 2. ed. Brasília, 2002. 243 p.
- BROWN, R. C. Introduction to Thermochemical Processing of Biomass into Fuels, Chemicals, and Power. In: **Thermochemical processing of biomass: conversion into fuels, chemicals, and power**. Editor, Robert C. Brown. John Wiley & Sons. 2011. <https://doi.org/10.1002/9781119990840.ch1>
- BUFFINGTON, J. The economic potential of brewer's spent grain (BSG) as a biomass feedstock. **Advances in Chemical Engineering and Science**, 4(03), 308. 2014. <https://doi.org/10.4236/aces.2014.43034>
- BUSTAMANTE-GARCÍA, V.; CARRILLO-PARRA, A.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, H.; RAMÍREZ-LOZANO, R. G.; CORRAL-RIVAS, J. J.; GARZA-OCAÑAS, F. Evaluation of a charcoal production process from forest residues of Quercus sideroxyla Humb., & Bonpl. in a Brazilian beehive kiln. **Industrial crops and products**, 42, 169-174. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.034>
- BUTLER, E.; DEVLIN, G.; MEIER, D.; MCDONNELL, K. Characterisation of spruce, salix, miscanthus and wheat straw for pyrolysis applications. **Bioresource technology**, 131, 202-209. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.013>

- CAI, J.; CHEN, Y. A new iterative linear integral isoconversional method for the determination of the activation energy varying with the conversion degree. **Journal of Computational Chemistry**. v. 30. p. 1986–1991. 2009. <https://doi.org/10.1002/jcc.21195>
- CAI, J.; CHEN, Y. Iterative linear integral isoconversional method: Theory and application. **Bioresource Technology**. v. 103(1). p. 309-312. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.008>
- CAI, J.; XU, D.; DONG, Z.; YU, X.; YANG, Y.; BANKS, S. W.; BRIDGWATER, A. V. Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 82, Part 3, p. 2705-2715. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.113>
- CARDOSO, C. R. **Efeito da temperatura e da adição de sais inorgânicos na pirólise analítica de resíduo de tabaco**. 2012. 216 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15062>
- CARDOSO, C.R.; OLIVEIRA, T.J.P.; SANTANA JUNIOR, J.A.; ATAÍDE, C.H. Physical characterization of sweet sorghum bagasse, tobacco residue, soy hull and fiber sorghum bagasse particles: Density, particle size and shape distributions. **Powder Technology**. v. 245. p. 105-114. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.04.029>
- CARVALHO, W. S. **Pirólise rápida do bagaço de sorgo sacarino: influência da temperatura, de aditivos e de catalisadores**. 2016. 230 f. Tese (Doutorado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15093>
- CARVALHO, W. S.; JÚNIOR, J. A. S.; OLIVEIRA, T. J. P.; ATAÍDE, C. H. Fast pyrolysis of sweet sorghum bagasse in a fluidized bed reactor: Product characterization and comparison with vapors generated in analytical pyrolysis. **Energy**, 131, 186-197. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.058>
- CARVALHO, W. S.; OLIVEIRA, T. J.; CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Thermogravimetric analysis and analytical pyrolysis of a variety of lignocellulosic sorghum. **Chemical Engineering Research and Design**, 95, 337-345. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.11.010>
- CASONI, A. I.; BIDEGAIN, M.; CUBITTO, M.; A. CURVETTO, N.; VOLPE, M. A. Pyrolysis of sunflower seed hulls for obtaining bio-oils. **Bioresource Technology**. v. 177. p. 406-409. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.105>
- CELAYA, A. M.; LADE, A. T.; GOLDFARB, J. L. Co-combustion of brewer's spent grains and Illinois No. 6 coal: Impact of blend ratio on pyrolysis and oxidation behavior. **Fuel Processing Technology**, 129, 39-51. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.08.004>
- CEYLAN, S.; TOPÇU, Y. Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**. v. 156. 2014. p. 182-188. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.040>
- CHANNIWALA, S.A.; PARIKH, P.P.. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, v. 81(8). 2002. p. 1051-1063. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00131-4)
- CHEN, B.; ZHOU, D.; ZHU, L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. **Environmental science & technology**, 42(14), 5137-5143. 2008. <https://doi.org/10.1021/es8002684>

- CHEN, D.; LIU, D.; ZHANG, H.; CHEN, Y.; LI, Q. Bamboo pyrolysis using TG–FTIR and a lab-scale reactor: Analysis of pyrolysis behavior, product properties, and carbon and energy yields. **Fuel**, v. 148, p. 79-86. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.092>
- CHEN, D.; ZHOU, J.; ZHANG, Q. Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo. **Bioresource Technology**, 169, 313-319. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.009>
- CHEN, J.; FAN, X.; JIANG, B.; MU, L.; YAO, P.; YIN, H.; SONG, X. Pyrolysis of oil-plant wastes in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and products characterization. **Bioresource technology**, 192, 592-602. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.108>
- CHEN, W.; MCCLELLAND, D. J.; AZARPIRA, A.; RALPH, J.; LUO, Z.; HUBER, G. W. Low temperature hydrogenation of pyrolytic lignin over Ru/TiO₂: 2D HSQC and ¹³C NMR study of reactants and products. **Green Chemistry**, 18(1), 271-281. 2016. <https://doi.org/10.1039/C5GC02286J>
- CHEN, W.Y.; KUO, H.P. Surface Coating of Group B Iron Powders in a Spouted Bed. **Procedia Engineering**, v. 102, p. 1144-1149. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.01.238>
- CHEN, X.; MA, X.; PENG, X.; LIN, Y.; YAO, Z. Conversion of sweet potato waste to solid fuel via hydrothermal carbonization. **Bioresource technology**, 249, 900-907. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.096>
- CHEN, Z.; HU, M.; ZHU, X.; GUO, D.; LIU, S.; HU, Z.; XIAO, B.; WANG, J.; LAGHARI, M. Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 192. 2015. p. 441-450. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.062>
- CHEN, Z.; ZHU, Q.; WANG, X.; XIAO, B.; LIU, S. Pyrolysis behaviors and kinetic studies on Eucalyptus residues using thermogravimetric analysis. **Energy Conversion and Management**, 105, 251-259. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.07.077>
- CHINCHÓN, J. S.; LÓPEZ-SOLER, A.; TRAVERIA, A.; VAQUER, R. X-ray fluorescence analysis of samples with elemental sulphur. Effect of sulphur sublimation. **X-Ray Spectrometry**, 17(6), 217-218. 1988. <https://doi.org/10.1002/xrs.1300170604>
- COLLAZZO, G. C.; BROETTO, C. C.; PERONDI, D.; JUNGES, J.; DETTMER, A.; DORNELLES FILHO, A. A.; FOLETTO, E.L.; GODINHO, M. A detailed non-isothermal kinetic study of elephant grass pyrolysis from different models. **Applied Thermal Engineering**, 110, 1200-1211. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.09.012>
- COMBARROS, M.; FEISE, H. J.; ZETZENER, H.; KWADE, A. Segregation of particulate solids: Experiments and DEM simulations. **Particuology**, 12, 25-32. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2013.04.005>
- COOPER, C. D.; ALLEY, F.C. **Air pollution control: a design approach**. Long Grove, Ill.: Waveland, c2002. xx, 738 p. : ill. ; 24 cm
- CORRADINI, E.; DE MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. Mechanical and morphological characterization of starch/zein blends plasticized with glycerol. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v.101, n.6, p. 4133-4139, 2006. <https://doi.org/10.1002/app.23570>

- CORRADINI, E.; ROSA, M. F.; MACEDO, B. P.; PALADIN, P. D.; MATTOSO, L. H. C. Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde. **Revista Brasileira de Fruticultura**. v.31. n.3. p. 837-846. 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-29452009000300030>
- CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; OLIVARES GÓMEZ, E. S. **Biomassa para energia**. – Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2008. 736p. ISBN: 8526807838
- CORTEZ, L.A.B.; PEREZ, J.M.M.; ROCHA, J.D.; JORDAN, R.A.; MESA. H.R.M. Processamento de Casca e Fibra de Coco Verde por Carbonização para Agregação de Valor. **BioEng**, Campinas, v.3 n.1, p.021-030, 2009. <https://doi.org/10.18011/bioeng2009v3n1p21-30>
- CROMBIE, K.; MAŠEK, O.; SOHI, S. P.; BROWNSORT, P.; CROSS, A. The effect of pyrolysis conditions on biochar stability as determined by three methods. **Gcb Bioenergy**, 5(2), 122-131. 2013. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12030>
- CUI, H; GRACE, JR. Spouting of biomass particles: a review. **Bioresource Technology**. v. 99. Ed. 10. p. 4008-4020. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.048>
- CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy & fuels**, 18(2), 590-598. 2004. <https://doi.org/10.1021/ef034067u>
- DAI, J; CUI, H.; GRACE, J. R. Biomass feeding for thermochemical reactors, **Progress in Energy and Combustion Science**, 38(5). p. 716-736. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.04.002>
- DEMIRBAS, A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 72(2), 243–248. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.07.003>
- DI BLASI, C. Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 47(1). p. 43-64. 1998. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(98\)00079-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(98)00079-5)
- DI BLASI, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 34(1). p. 47-90. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2006.12.001>
- DI BLASI, C. Modelling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 19. p. 71–104. 1993. [https://doi.org/10.1016/0360-1285\(93\)90022-7](https://doi.org/10.1016/0360-1285(93)90022-7)
- DÍAZ, C. J. G. **Understanding Biomass Pyrolysis Kinetics: Improved Modeling Based on Comprehensive Thermokinetic Analysis**. (PhD Thesis). Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona (Spain). 2007. <http://hdl.handle.net/2117/93764>
- DONG, K.; WANG, C.; YU, A. Voronoi analysis of the packings of non-spherical particles. **Chemical Engineering Science**. v 153. p. 330-343. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.07.013>
- DOUMER, M. E.; ARÍZAGA, G. G. C. D.; SILVA, A.; YAMAMOTO, C.; NOVOTNY, E. H.; SANTOS, J. M.; SANTOS, L. O.; WISNIEWSKI JUNIOR, A.; ANDRADE, J. B.; MANGRICH, A. S. Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 113, 434-443. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.03.006>

- DU, S.; SUN, Y.; GAMLIEL, D. P.; VALLA, J. A.; BOLLAS, G. M. Catalytic pyrolysis of miscanthus× giganteus in a spouted bed reactor. **Bioresource technology**, 169, 188-197. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.06.104>
- DU, W.; ZHANG, L.; ZHANG, B.; BAO, S.; XU, J.; WEI, W.; BAO, X. Flow regime transition and hydrodynamics of spouted beds with binary mixtures. **Powder Technology**. v. 281. p. 138-150. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.04.077>
- EL-SAYED, S. A.; MOSTAFA, M.E. Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG). **Energy Conversion and Management**. v. 85. p. 165-172. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.05.068>
- ERKIAGA, A.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Influence of operating conditions on the steam gasification of biomass in a conical spouted bed reactor. **Chemical Engineering Journal**. v. 237. p. 259-267. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.018>
- FABBRI, D.; TORRI, C. Linking pyrolysis and anaerobic digestion (Py-AD) for the conversion of lignocellulosic biomass. **Current Opinion in Biotechnology**, 38, 167-173. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2016.02.004>
- FĂRCAȘ, A. C.; SOCACI, S. A.; DULF, F. V.; TOFANĂ, M.; MUDURA, E.; DIACONEASA, Z. Volatile profile, fatty acids composition and total phenolics content of brewers' spent grain by-product with potential use in the development of new functional foods. **Journal of Cereal Science**, 64, 34-42. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2015.04.003>
- FARIAS, F. O. M. **Caracterização de biomassas brasileiras para fins de aproveitamento energético**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual De Campinas. Campinas, SP: [s.n.], 2012. <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/266820>
- FERNANDEZ, A.; SAFFE, A.; PEREYRA, R.; MAZZA, G.; RODRIGUEZ, R. Kinetic study of regional agro-industrial wastes pyrolysis using non-isothermal TGA analysis. **Applied Thermal Engineering**, 106, 1157-1164. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.06.084>
- FERNÁNDEZ, R. G.; GARCÍA, C. P.; LAVÍN, A. G.; HERAS, J. L. B.; PIS, J. J. Influence of physical properties of solid biomass fuels on the design and cost of storage installations. **Waste Management**. v. 33(5). p. 1151-1157. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.033>
- FERNANDEZ-AKARREGI, A. R.; MAKIBAR, J.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; OLAZAR, M. Design and operation of a conical spouted bed reactor pilot plant (25 kg/h) for biomass fast pyrolysis. **Fuel Processing Technology**. v. 112. 2013. p. 48-56. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.02.022>
- 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**. 2012. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15194>
- FIGUEIREDO, A. L. **Pirólise termoquímica de pós da fibra de coco seco em um reator de cilindro rotativo para produção de bio-óleo**. 2011. 127 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Universidade

- Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/12952>
- FIGUEIREDO, R. A. **Caracterização dos produtos da pirólise da casca de castanha de caju = influência da taxa de aquecimento e da temperatura**. 2011. 107 p. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP. <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/263006>.
- FONTES, L. A. O. **Desenvolvimento de uma unidade pirolítica com reator de cilindro rotativo: obtenção de bio-óleo**. 2011. 123 f. Tese (Doutorado em Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
<http://repositorio.ufrn.br:8080/jspui/handle/123456789/13011>
- GAMLIEL, D. P.; DU, S.; BOLLAS, G. M.; VALLA, J. A. Investigation of in situ and ex situ catalytic pyrolysis of miscanthus × giganteus using a PyGC–MS microsystem and comparison with a bench-scale spouted-bed reactor. **Bioresource Technology**, 191, 187-196. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.129>
- GARCÍA, M. Á. G.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; TORO, J. C. O. Thermal stability and dynamic analysis of the acetic anhydride hydrolysis reaction. **Chemical Engineering Science**, 142, 269-276. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.12.003>
- GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; ÁLVAREZ, A.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Study of biomass combustion wastes. **Fuel**, 148, 152-159. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.079>
- GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. **Bioresource Technology**. v. 139. 2013. p. 1-4.a. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.197>
- GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Spanish biofuels heating value estimation. Part I: Ultimate analysis data. **Fuel**. v. 117. Part B. p. 1130-1138. b. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.048>
- GARCIA-MARAVAR, A.; SALVACHÚA, D.; MARTÍNEZ, M.J.; DIAZ, L.F.; ZAMORANO, M. Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees. **Waste Management**. v. 33(11). p. 2245-2249. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.07.010>
- GARCIA-NUNEZ, J. A.; PELAEZ-SAMANIEGO, M. R.; GARCIA-PEREZ, M. E.; FONTS, I.; ABREGO, J.; WESTERHOF, R. J.; GARCIA-PEREZ, M. Historical developments of pyrolysis reactors: a review. **Energy & fuels**, 31(6), 5751-5775. 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00641>
- GONÇALVES, E. V.; MONTEIRO, C. V. B.; CANESIN, E. A.; SEIXAS, F. L. Pirólise do bagaço de cana em reator de leito fixo: influência das condições operacionais na distribuição dos produtos. In: **Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2016,. Resumos. Campinas, GALOÁ, 2018. Disponível em: <https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2016/papers/pirolise-do-bagaco-de-cana-em-reator-de-leito-fixe%3A-influencia-das-condicoes-operacionais-na-distribuicao-dos-produtos?lang=pt-br> . Acesso em: 17 set. 2018.
- GONÇALVES, G. C.; FRANZ, R.; NAKAMURA, P. K.; VEIT, M. T.; FIAMETTI, K. G.; SILVA, G. M. C. Estudo da pirólise do bagaço de malte para a obtenção de bio-óleo e carvão. In: **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014** [= Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2, p. 8228-8236.]. São Paulo:

- Blucher, 2015. ISSN 2359-1757, <https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-1113-20927-174593>
- GOOTY, A. T.; LI, D.; BRIENS, C.; BERRUTI, F. Fractional condensation of bio-oil vapors produced from birch bark pyrolysis. **Separation and Purification Technology**, 124, 81-88. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.01.003>
- GUERRERO, M.; RUIZ, M. P.; MILLERA, Á.; ALZUETA, M. U.; BILBAO, R. Characterization of biomass chars formed under different devolatilization conditions: differences between rice husk and eucalyptus. **Energy & Fuels**, 22(2), 1275-1284. 2008. <https://doi.org/10.1021/ef7005589>
- GUPTA, M.; ABU-GHANNAM, N.; GALLAGHAR, E. Barley for brewing: Characteristic changes during malting, brewing and applications of its by-products. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, 9(3), 318-328. 2010. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00112.x>
- HERNÁNDEZ-MENA, L. E. **Estudo Experimental da Pirólise Lenta de Bambu (Dendrocalamus giganteus Munro) e Caracterização do Carvão Vegetal**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas – Campinas, SP: [s.n.], 2014. <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/265886>
- INYANG, M.; GAO, B.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; DING, W.; ZIMMERMAN, A. R. Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, 101(22), 8868-8872. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.088>
- JOHANSSON, A. K. I.; SANDSTRÖM, L.; BEN, H.; PILATH, H.; DEUTCH, S.; WIINIKKA, H.; ÖHRMAN, O. G. Fractional condensation of pyrolysis vapors produced from Nordic feedstocks in cyclone pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 123, 244-254. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.11.020>
- JORDAN, R. A.; CORTEZ, L. A. B.; PEREZ, J. M. M.; MESA, H. M.; ROCHA, J. D. Operacionalização de uma planta de pirólise rápida de biomassa com reator de leito fluidizado. **Engenharia na agricultura/Engineering in Agriculture**, 18(6), 472-479. 2010. <https://doi.org/10.13083/1414-3984.v18n06a02>
- KABIR, G.; HAMEED, B. H. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 70, 945-967. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.001>
- KAHYAOGLU, L. N.; SAHIN, S.; SUMNU, G. Spouted bed and microwave-assisted spouted bed drying of parboiled wheat. **Food and Bioproducts Processing**, 90(2), 301-308. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2011.06.003>
- KARIMI, H.; DEHKORDI, A. M. Prediction of equilibrium mixing state in binary particle spouted beds: Effects of solids density and diameter differences, gas velocity, and bed aspect ratio. **Advanced Powder Technology**, 26(5), 1371-1382. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2015.07.013>
- KIANI, M.; RAHIMI, M. R.; HOSSEINI, S. H.; AHMADI, G. Mixing and segregation of solid particles in a conical spouted bed: Effect of particle size and density. **Particuology**, 32, 132-140. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2016.06.006>
- KIM, S. W. Prediction of product distribution in fine biomass pyrolysis in fluidized beds based on proximate analysis. **Bioresource Technology**, v. 175. 2015. p. 275-283. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.107>

- KIMURA, L. M. **Uma contribuição à pirólise de biomassa: avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa**. 2009. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15138>
- KLEINHANS, M. G.; MARKIES, H.; DE VET, S. J.; POSTEMA, F. N. Static and dynamic angles of repose in loose granular materials under reduced gravity. **Journal of Geophysical Research: Planets**, 116(E11). 2011. <https://doi.org/10.1029/2011JE003865>
- KOÇKAR, Ö. M., ONAY, Ö., PÜTÜN, A. E., PÜTÜN, E. Fixed-Bed Pyrolysis of Hazelnut Shell: A Study on Mass Transfer Limitations on Product Yields and Characterization of the Pyrolysis Oil. (2000). **Energy Sources**, 22(10), 913–924. 2000. <https://doi.org/10.1080/00908310051128291>
- KROHL, D. R. **Pirólise rápida de folhas de bananeira em reator de leito fluidizado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) –Universidade da Região de Joinville – Joinville: UNIVILLE, 2014. 76 f.: il.; 30 cm. http://univille.edu.br/account/mep/VirtualDisk.html?action=readFile&file=Dissertacao_Diego_Ricardo_Krohl.pdf¤t=/Dissertacoes/Turma_VI
- KUTLUOGLU, E.; GRACE, J. R.; MURCHIE, K. W.; CAVANAGH, P. H. Particle segregation in spouted beds. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 61(3), 308-316. 1983. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450610309>
- LARACHI, F.; GRANDJEAN, B.; CHAOUKI, P.A J. Mixing and circulation of solids in spouted beds: particle tracking and Monte Carlo emulation of the gross flow pattern. **Chemical Engineering Science**. v. 58(8). p. 1497-1507. 2003. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00676-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00676-0)
- LE BRECH, Y.; JIA, L.; CISSÉ, S.; MAUVIEL, G.; BROSSE, N.; DUFOUR, A. Mechanisms of biomass pyrolysis studied by combining a fixed bed reactor with advanced gas analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 117, 334-346. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.10.013>
- LEÃO, R. M. **Tratamento superficial de fibra de coco e aplicação em materiais compósitos como reforço do polipropileno**. 2012. XV, 74 f., il. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) — Universidade de Brasília, Brasília, 2012. <http://repositorio.unb.br/handle/10482/11071>
- LI, C.; ASTON, J. E.; LACEY, J. A.; THOMPSON, V. S.; THOMPSON, D. N. Impact of feedstock quality and variation on biochemical and thermochemical conversion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 65, 525-536. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.06.063>
- LIYANAGE, C. D.; PIERIS, M. A physico-chemical analysis of coconut shell powder. *Procedia Chemistry*, 16, 222-228. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2015.12.045>
- LOMELÍ-RAMÍREZ, M. G.; KESTUR, S. G.; MANRÍQUEZ-GONZÁLEZ, R.; IWAKIRI, S.; DE MUNIZ, G. B.; FLORES-SAHAGUN, T. S. Bio-composites of cassava starch-green coconut fiber: Part II—Structure and properties. **Carbohydrate polymers**, 102, 576-583. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.11.020>
- LOPES, C. S. **Estudo da alimentação de sólidos em sistemas de transporte pneumático**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos – São Carlos, UFSCar, 2011. 127 f. <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/3904>

- LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J. Gaseificação e pirólise para conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. **Biocombustíveis - Vol. 2**. Editora: Interciência. 2012. p.411 a 440.
- LOURENÇO, R. O. **Identificação e monitoramento de regimes de escoamento em leito de jorro**. 2006. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15145>
- LU, H.; IP, E.; SCOTT, J.; FOSTER, P.; VICKERS, M.; BAXTER, L. L. Effects of particle shape and size on devolatilization of biomass particle. **Fuel**. v. 89(5). p. 1156-1168. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.10.023>
- LU, Q.; YANG, X. C.; DONG, C. Q.; ZHANG, Z. F.; ZHANG, X. M.; ZHU, X. F. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 92(2), 430-438. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.08.006>
- LYNCH, K. M.; STEFFEN, E. J.; ARENDT, E. K. Brewers' spent grain: a review with an emphasis on food and health. **Journal of the Institute of Brewing**, 122(4), 553-568. 2016. <https://doi.org/10.1002/jib.363>
- MA, Z.; CHEN, D.; GU, J.; BAO, B.; ZHANG, Q. Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods. **Energy Conversion and Management**, 89, 251-259. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.09.074>
- MA, Z.; SUN, Q.; YE, J.; YAO, Q.; ZHAO, C. Study on the thermal degradation behaviors and kinetics of alkali lignin for production of phenolic-rich bio-oil using TGA-FTIR and Py-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 117, 116-124. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.12.007>
- MACEDO, L. A. (2012). **Influência da composição da biomassa no rendimento em condensáveis do processo de torrefação**. 2012. xi, 49 f., il. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) — Universidade de Brasília, Brasília, 2012. <http://repositorio.unb.br/handle/10482/13150>
- MAHMOOD, A.S.N.; BRAMMER, J.G.; HORNUNG, A.; STEELE, A.; POULSTON, S. The intermediate pyrolysis and catalytic steam reforming of brewers spent grain. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 103, 328-342, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.09.009>
- MAKIBAR, J.; FERNANDEZ-AKARREGI, A. R.; AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; OLAZAR, M. Performance of a conical spouted bed pilot plant for bio-oil production by poplar flash pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, 137, 283-289. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.03.011>
- MARCUSSO, E. F.; MÜLLER, C. V. A cerveja no brasil: O ministério da agricultura informando e esclarecendo. Ministério da Agricultura, 2017. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/pastapublicacoes-DIPOV/a-cerveja-no-brasil-28-08.pdf>
- MARQUES, I.I.D.R., BACELOS, M.S. Analysis of conical spouted bed fluid dynamics using carton mixtures. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**. 70. p. 37-47. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.05.009>
- MARTI ROSSELLO, T., LI, J.; LUE, L. Kinetic analysis of biomass pyrolysis with a peak temperature method. In The 25th European Biomass Conference and Exhibition. 2017

- MATHUR, K. B.; EPSTEIN, N. **Spouted Beds**. Academic Press Inc (London) LTD. 1974. 304p.
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion tec. **Bioresource technology**, v. 83, n. 1, p. 37-46, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)
- MELLIN, P.; YANG, W.; YU, X. Comprehensive Secondary Pyrolysis in Fluidized-bed Fast Pyrolysis of Biomass, a Fluid Dynamics Based Modelling Effort. **Energy Procedia**. v. 66. p. 281-284. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.02.057>
- MENDES, F. L. **Estudo de pirólise catalítica de biomassa em escala piloto para melhoramento da qualidade do bio-óleo**. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química. 2011. 142p. http://www.bdt.d.uerj.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=6517
- MESA-PÉREZ, J. M.; CORTEZ, L. A.; MARÍN-MESA, H. R.; ROCHA, J. D.; PELÁEZ-SAMANIEGO, M. R.; CASCAROSA, E. A statistical analysis of the auto thermal fast pyrolysis of elephant grass in fluidized bed reactor based on produced charcoal. **Applied Thermal Engineering**, 65(1-2), 322-329. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.12.072>
- MESA-PÉREZ, J.M. **Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado: critérios para sua otimização**. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Agrícola, UNICAMP, Campinas, 2004. <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/257207>
- METTLER, M.S.; VLACHOS, D.G.; DAUENHAUER, P.J. Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels. **Energy & Environmental Science**. v. 5. 2012. p. 7797–7809. <https://doi.org/10.1039/c2ee21679e>
- MISHRA, G.; BHASKAR, T. Non isothermal model free kinetics for pyrolysis of rice straw. **Bioresource Technology**. v. 169. 2014. p. 614-621. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.045>
- MOLDOVEANU, S. C. Analytical pyrolysis of plant materials. In: *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, Chapter 16, Elsevier, 20, p. 441-470. 1998. [https://doi.org/10.1016/S0167-9244\(98\)80037-1](https://doi.org/10.1016/S0167-9244(98)80037-1)
- MONTOYA, J.I.; VALDÉS, C.; CHEJNE, F.; GÓMEZ, C.A.; BLANCO, A.; MARRUGO, G.; OSORIO, J.; CASTILLO, E.; ARISTÓBULO, J.; ACERO, J. Bio-oil production from Colombian bagasse by fast pyrolysis in a fluidized bed: An experimental study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 112. p. 379-387. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.11.007>
- MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. de F.; MARCONCINI, J. M. **Procedimento para análise lignocelulósica**. (Embrapa Agroindústria Tropical. Documentos, 236). Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2011. 54 p. <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/42211/1/DOC11003.pdf>
- MORGAN, T. J., TURN, S. Q., GEORGE, A. Fast Pyrolysis Behavior of Banagrass as a Function of Temperature and Volatiles Residence Time in a Fluidized Bed Reactor. **PloS one**, 10(8), e0136511. 2015. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0136511>
- MORIN, M.; PÉCATE, S.; HÉMATI, M.; KARA, Y. Pyrolysis of biomass in a batch fluidized bed reactor: Effect of the pyrolysis conditions and the nature of the biomass on the physicochemical properties and the reactivity of char. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, 122, 511-523. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.10.002>

- MUSSATTO, S. I.; FERNANDES, M.; ROCHA, G. J.; ÓRFÃO, J. J.; TEIXEIRA, J. A.; ROBERTO, I. C. Production, characterization and application of activated carbon from brewer's spent grain lignin. **Bioresource technology**, 101(7), 2450-2457. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.025>
- MUSSATTO, S. I.; MONCADA, J.; ROBERTO, I. C.; CARDONA, C. A. Techno-economic analysis for brewer's spent grains use on a biorefinery concept: the Brazilian case. **Bioresource technology**, 148, 302-310. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.046>
- MUSSI, L. P.; GUIMARÃES, A. O.; FERREIRA, K. S.; PEREIRA, N. R. Spouted bed drying of jambolão (*Syzygium cumini*) residue: Drying kinetics and effect on the antioxidant activity, anthocyanins and nutrients contents. **LWT - Food Science and Technology**. v. 61. Ed. 1. 2015. p. 80-88. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.11.040>
- MUTHUKUMARAPPAN, K., SIVASASTRI, A., KARUNANITHY, C.. Characterisation of Biochar and Biooil Produced from Different Feedstocks. **Tarım Makinaları Bilimi Dergisi**, 7(4). 2011. p.351-354. Disponível em.: <http://dergipark.gov.tr/download/article-file/118925>. Acessado em 17 set 2018.
- NIELSEN, H. P.; FRANDSEN, F. J.; DAM-JOHANSEN, K.; BAXTER, L. L. The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers. **Progress in energy and combustion science**, 26(3), 283-298. 2000. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(00\)00003-4](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(00)00003-4)
- NIGAM, P. S. (2017). An overview: Recycling of solid barley waste generated as a by-product in distillery and brewery. **Waste Management**, 62, 255-261. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.018>
- NIKSIAR, A.; FARAMARZI, A. H. SOHRABI, M. Kinetic study of polyethylene terephthalate (PET) pyrolysis in a spouted bed reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 113. 2015. p. 419-425. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.03.002>
- NIKSIAR, A.; NASERNEJAD, B. Activated carbon preparation from pistachio shell pyrolysis and gasification in a spouted bed reactor. **Biomass and Bioenergy**, 106, 43-50. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.08.017>
- NSAFUL, F.; COLLARD, F. X.; CARRIER, M.; GÖRGENS, J. F.; KNOETZE, J. H. Lignocellulose pyrolysis with condensable volatiles quantification by thermogravimetric analysis—Thermal desorption/gas chromatography–mass spectrometry method. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 116, 86-95. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.10.002>
- OASMAA A.; PEACOCKE, C. **A Guide to Physical Property Characterization of Biomass-Derived Fast Pyrolysis Liquids**. Espoo: VTT Technical Research Center of Finland; 2001.
- OH, S.; JUNG, S.; KIM, J. Co-production of furfural and acetic acid from corncob using ZnCl₂ through fast pyrolysis in a fluidized bed reactor. **Bioresource Technology**. v. 144. p. 172-178. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.077>
- OHRA-AHO, T.; NIEMI, P.; AURA, A. M.; ORLANDI, M.; POUTANEN, K.; BUCHERT, J.; TAMMINEN, T. Structure of Brewer's Spent Grain Lignin and Its Interactions with Gut Microbiota in Vitro. **J. Agric. Food Chem.**, 64(4), 812-820. 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b05535>

- OLAZAR, M.; AGUADO, R.; SAN JOSÉ, M. J.; ALVAREZ, S.; BILBAO, J. Minimum spouting velocity for the pyrolysis of scrap tyres with sand in conical spouted beds. **Powder Technology**, 165(3), 128-132. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.03.013>
- OLAZAR, M.; SAN JOSÉ, M. J.; IZQUIERDO, M. A.; SALAZAR, A.; BILBAO, O. J. Effect of operating conditions on solid velocity in the spout, annulus and fountain of spouted beds. **Chemical Engineering Science**. v. 56. Ed. 11. p. 3585-3594. 2001. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00022-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00022-7)
- OLAZAR, M.; SAN JOSÉ, M.J.; ZABALA, G.; BILBAO, J. New reactor in jet spouted bed regime for catalytic polymerizations. **Chemical Engineering Science**. v. 49. Ed. 24a. 1994. p. 4579-4588. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(05\)80042-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(05)80042-9)
- OLIVARES GÓMEZ, E. **Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão**. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Agrícola, UNICAMP, Campinas, 2002. <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/257210>
- OLIVARES GÓMEZ, E. **Projeto, construção e avaliação preliminar de um reator de leito fluidizado para gaseificação de bagaço de cana-de-acucar**. 1996. 178f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas, SP. <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/257383>
- OLIVEIRA, F. P. **Obtenção de fertilizante orgânico e bio-produtos a partir da pirólise de cama de frango**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia. 2013.
- OLIVEIRA, T. J. P. **Aspectos fluidodinâmicos de misturas binárias de resíduo de tabaco e areia em leito fluidizado**. 2012. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15192>
- OLIVEIRA, T. J. P. **Pirólise rápida de casca de soja: desenvolvimento do reator de leito fluidizado, análise do bio-óleo produzido e do vapor obtido na pirólise analítica**. 2015. 212 f. Tese (Doutorado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15088>
- OLIVEIRA, T.J.P.; CARDOSO, C.R.; ATAÍDE, C.H. Fast pyrolysis of soybean hulls: analysis of bio-oil produced in a fluidized bed reactor and of vapor obtained in analytical pyrolysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 120, 427-438. 2015. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4600-6>
- OLIVEIRA, T.J.P.; CARDOSO, C.R.; ATAÍDE, C.H. Fast Pyrolysis of Soy Hulls in a Fluidized Bed Reactor: Main Components of the Bio-Oil. **Materials Science Forum**. v. 802. 2014. p. 239-244. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.802.239>
- ONAY, O., KOÇKAR, O. M. Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.). **Biomass and Bioenergy**, 26(3), 289-299. 2004. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(03\)00123-5](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(03)00123-5)
- OUNAS, A.; ABOULKAS, A.; BACAOUI, A.; YAACOUBI, A. Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: Non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. **Bioresource technology**, 102(24), 11234-11238. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.010>
- PALLA, V. K. K.; PAPADIKIS, K.; GU, S. A numerical model for the fractional condensation of pyrolysis vapours. **Biomass and Bioenergy**, 74, 180-192. 2015a. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.01.020>

- PALLA, V. K. K.; PAPADIKIS, K.; GU, S. Computational modelling of the condensation of fast pyrolysis vapours in a quenching column. Part A: Hydrodynamics, heat transfer and design optimisation. **Fuel Processing Technology**, 131, 59-68. 2015b. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.11.007>
- PANDEY, K. K.; PITMAN, A. J. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. **Int. Biodeterior. Biodegradation.**, 52(3), 151-160. 2003. [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(03\)00052-0](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(03)00052-0)
- PAPADIKIS, K.; GU, S.; BRIDGWATER, A. V. Eulerian model for the condensation of pyrolysis vapors in a water condenser. **Energy & Fuels**, 25(4), 1859-1868. 2011. <https://doi.org/10.1021/ef200120b>
- PARK, H. C.; LEE, B. K.; YOO, H. S.; CHOI, H. S. [TC2015] fast pyrolysis characteristics of biomass in a conical spouted bed reactor. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 36(3), 685-689. 2017. <https://doi.org/10.1002/ep.12476>
- PASANGULAPATI, V.; RAMACHANDRIYA, K. D.; KUMAR, A.; WILKINS, M. R.; JONES, C. L. ; HUHNKE, R. L. Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. **Bioresource Technology**. v. 114. 2012. p. 663-669. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.036>
- PATTIYA, A. Bio-oil production via fast pyrolysis of biomass residues from cassava plants in a fluidised-bed reactor. **Bioresource Technology**. v. 102(2). 2011. p.1959-1967. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.117>
- PATWARDHAN, P. R.; DALLUGE, D. L.; SHANKS, B. H.; BROWN, R. C. Distinguishing primary and secondary reactions of cellulose pyrolysis. *Bioresource technology*, 102(8), 5265-5269. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.018>
- PAVARINI, P.J.; COURY, J.R. Granulation of an insoluble powder in a spouted bed. **Powder Technology**. v. 53. Ed. 2. 1987. p. 97-103. [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(87\)85003-9](https://doi.org/10.1016/0032-5910(87)85003-9)
- PEHLIVAN, E.; ÖZBAY, N.; YARGIÇ, A. S.; ŞAHİN, R. Z. Production and characterization of chars from cherry pulp via pyrolysis. **Journal of environmental management**, 203, 1017-1025. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.002>
- PEREZ, J., MUNOZ-DORADO, J., DE LA RUBIA, T., MARTINEZ, J. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. *International Microbiology*, 5(2), 53-63. 2002. <https://doi.org/10.1007/s10123-002-0062-3>
- PHICHAI, K.; PRAGROBPONDEE, P.; KHUMPART, T.; HIRUNPRADITKOON, S. Prediction Heating Values of Lignocellulosics from Biomass Characteristics. **International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering**. v. 7(7). 834-837.2013. scholar.waset.org/1307-6892/16408
- PINO, G. H.; DE MESQUITA, L. S.; TOREM, M. L.; PINTO, G. A. S. Biosorption of heavy metals by powder of green coconut shell. **Separation Science and Technology**, 41(14), 3141-3153. 2006. <https://doi.org/10.1080/01496390600851640>
- POPESCU, C. M.; POPESCU, M. C.; SINGUREL, G.; VASILE, C.; ARGYROPOULOS, D. S.; WILLFOR, S.; Spectral characterization of eucalyptus wood. **Applied spectroscopy**, v. 61, n. 11, p. 1168-1177, 2007. <https://doi.org/10.1366/000370207782597076>
- PÜTÜN, A. E.; ÖNAL, E.; UZUN, B. B.; ÖZBAY, N. Comparison between the “slow” and “fast” pyrolysis of tobacco residue. **Industrial Crops and Products**, 26(3), 307-314. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.03.011>

- QUAN, C.; GAO, N.; SONG, Q. Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 121, 84-92. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.07.005>
- RAMBO, M.K.D.; SCHMIDT, F.L.; FERREIRA, M.M.C. Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. **Talanta**.v. 144. p. 696-703. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.045>
- RAMÍREZ-GÓMEZ, Á.; GALLEGO, E.; FUENTES, J. M.; GONZÁLEZ-MONTELLANO, C.; AYUGA, F. Values for particle-scale properties of biomass briquettes made from agroforestry residues. **Particuology**, 12, 100-106. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2013.05.007>
- RASRENDRA, C. B.; GIRISUTA, B.; VAN DE BOVENKAMP, H. H.; WINKELMAN, J. G. M.; LEIJENHORST, E. J.; VENDERBOSCH, R. H.; HEERES, H. J. Recovery of acetic acid from an aqueous pyrolysis oil phase by reactive extraction using tri-n-octylamine. **Chemical Engineering Journal**, 176, 244-252. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.082>
- REN, B.; SHAO, Y.; ZHONG, W.; JIN, B.; YUAN, Z. Numerical simulation on the mixing behavior of corn-shaped particles in a spouted bed. **Powder Technology**. v. 234. p. 58-66. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.09.024>
- REN, B.; SHAO, Y.; ZHONG, W.; JIN, B.; YUAN, Z.; LU, Y. Investigation of mixing behaviors in a spouted bed with different density particles using discrete element method. **Powder technology**, 222, 85-94. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.02.003>
- RENDEIRO, G. (Coord.). **Combustão e gasificação de biomassa sólida**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008. 193 p. (Soluções energéticas para a Amazônia). <http://livroaberto.ibict.br/handle/1/863>
- ROCHA, J.D.; PÉREZ, J.M.M.; CORTEZ, L.A.B. **Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa**. Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Alcool”UNIFEI, Itajubá, 12-16 de julho de 2004.
- RONSSSE, F.; BAI, X.; PRINS, W.; BROWN, R. C. Secondary reactions of levoglucosan and char in the fast pyrolysis of cellulose. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, 31(2), 256-260. 2012. <https://doi.org/10.1002/ep.11633>
- RONSSSE, F.; VAN HECKE, S.; DICKINSON, D.; PRINS, W. Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. **Gcb Bioenergy**, 5(2), 104-115. 2013. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12018>
- ROSA, M. D. F., MATTOS, A. L., CRISOSTOMO, L. A., de FIGUEIREDO, M. C. B., BEZERRA, F. C., VERAS, L., & CORREIA, D. Aproveitamento da casca de coco verde. Embrapa Agroindústria Tropical-Capítulo em livro científico (ALICE). 2009
- ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M. S. M.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; SANTAELLA, S. T.; LEITÃO, R. C. Valorização de resíduos da agroindústria. **II Simpósio internacional sobre gerenciamento de resíduos agropecuários e agroindustriais**—II SIGERA, 15. Foz do Iguaçu, PR – Brasil. 2011
- ROSA, M.F; SANTOS, F.J.S.; MONTENEGRO, A.A.T.; ABREU,F.A.P.; CORREIA, D; ARAUJO, F.B.S.; NORÔES, E.R.V. **Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2001. 6 p. (Comunicado Técnico, 54).

- ROUT, T.; PRADHAN, D.; SINGH, R. K.; KUMARI, N. Exhaustive study of products obtained from coconut shell pyrolysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 4(3), 3696-3705. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.02.024>
- RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TANNOS, K.; OLIVARES-GÓMEZ, E. An empirical model to obtain the kinetic parameters of lignocellulosic biomass pyrolysis in an independent parallel reactions scheme. **Fuel Processing Technology**, 140, 222-230. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.09.001>
- RUSS, W.; MORTEL, H.; MEYER-PITTOFF, R. Application of Spent Grains to Increase Porosity in Bricks. **Construction and Building Materials**, 19, 117-126, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2004.05.014>
- SAHIN, S.; SUMNU, G.; TUNABOYU, F. Usage of solar-assisted spouted bed drier in drying of pea. **Food and Bioproducts Processing**. v. 91. Ed. 3. 2013. p. 271-278. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2012.11.006>
- SALDARRIAGA, J. F.; AGUADO, R.; ALTZIBAR, H.; ATXUTEGI, A.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Minimum spouting velocity for conical spouted beds of vegetable waste biomasses. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 60, 509-519. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.11.020>
- SALEHI, E., ABEDI, J., HARDING, T. Bio-oil from Sawdust: Pyrolysis of Sawdust in a Fixed-Bed System. **Energy & Fuels**, 23(7), 3767-3772. 2009. <https://doi.org/10.1021/ef900112b>
- SALIBA, E. de O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILO-VELOSO, D. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciencia Rural**. vol.31. n.5. 2001. p. 917-928. <https://doi.org/10.1590/S0103-84782001000500031>
- SAN JOSÉ, M. J.; ALVAREZ, S.; GARCÍA, I.; PEÑAS, F. J. Conical spouted bed combustor for clean valorization of sludge wastes from paper industry to generate energy. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 92. Ed. 4. 2014. p. 672-678. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.01.008>
- SANNA, A.; LI, S.; LINFORTH, R.; SMART, K. A.; ANDRÉSEN, J. M. Bio-oil and bio-char from low temperature pyrolysis of spent grains using activated alumina. **Bioresource technology**, 102(22), 10695-10703. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.092>
- SANTANA JÚNIOR, J. A. **Efeito catalítico de zeólita ZSM-5 e ácido nióbbico HY-340 na pirólise e hidropirólise de ligninas kraft industriais**. 2018. 116 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/21308>
- SANTOS, K. G.; FRANCISQUETTI, M. C. C., MALAGONI, R. A.; BARROZO, M. A. S. Fluid Dynamic Behavior in a Spouted Bed with Binary Mixtures Differing in Size. **Drying technology**, 33(14), 1746-1757. 2015. <https://doi.org/10.1080/07373937.2015.1036284>
- 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**, 199(1), 109-121. 2012a. <https://doi.org/10.1080/00986445.2011.575906>
- SANTOS, K. G.; LOBATO, F. S.; LIRA, T. S.; MURATA, V. V.; BARROZO, M. A.S. Sensitivity analysis applied to independent parallel reaction model for pyrolysis of bagasse. **Chemical Engineering Research and Design**, 90(11), 1989-1996. 2012b. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.04.007>

- SANTOS, K.G.; CAMPOS, A.V.P.; FERREIRA, L.V.; SANTANA, R.C.; BARROZO, M.A.S. Fluid dynamics of a sand-biomass mixture in a spouted-bed reactor for fast pyrolysis. **Chemical Engineering and Technology**.v. 36(12). p. 2148-2154. 2013. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300356>
- SANTOS. K.G. **Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo**. 2011. 261 f. Tese (Doutorado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15058>
- SBIRRAZZUOLI, N.; VINCENT, L.; MIJA, A.; GUIGO, N. Integral, differential and advanced isoconversional methods: Complex mechanisms and isothermal predicted conversion–time curves. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**. v. 96(2). p. 219-226. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2009.02.002>
- SCHNELLE, K. B. JR.; BROWN, C. A. **Air Pollution Control Technology Handbook**: Karl B. Schnelle, Jr. and Charles A. Brown (Eds.), CRC Press, Boca Raton, EL, 2002, 408 pp.
- SEO, D. K.; PARK, S. S.; HWANG, J.; YU, T. U. Study of the pyrolysis of biomass using thermo-gravimetric analysis (TGA) and concentration measurements of the evolved species. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 89(1), 66-73. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.05.008>
- SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 50. p. 1081-1096. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.193>
- SHEN, D.; JIN, W.; HU, J.; XIAO, R.; LUO, K. An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: structures, pathways and interactions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 51, 761-774. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.054>
- SIEBENEICHLER, E. A. **Características químicas e físicas de carvão de eucalipto (*Eucalyptus cloeziana*)**. 2011. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa. <http://locus.ufv.br/handle/123456789/5485>
- SIENGCHUM, T.; ISENBERG, M.; CHUANG, S. S.C. Fast pyrolysis of coconut biomass – An FTIR study. **Fuel**. v. 105. p. 559-565. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.039>
- SILVEIRA, M. S. **Aproveitamento das cascas de coco verde para produção de briquetes em Salvador-BA**. Monica Silva Silveira – Salvador-BA, 2008. 163 p.; il. Dissertação (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo). – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2008.
- SMETS, K.; SCHREURS, S.; CARLEER, R.; YPERMAN, J. Valorization of raspberry seed cake by flash and slow pyrolysis: Product yield and characterization of the liquid and solid fraction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 107, 289-297. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.03.014>
- SRIHIRUN, T.; CHAYASAKULVIWAT, P. Development of Coconut Shell Briquetted Charcoal: Apparatus and Combustion Characterization. Senior Project, Department of Chemical Engineering, King Mongkut's University of Technology North Bangkok, Thailand, 2010.
- STATISTA. Beer production worldwide from 1998 to 2015 (in billion hectoliters). (2017). Statista GmbH, Hamburg, Germany. <https://www.statista.com/statistics/270275/worldwide-beer-production/> Accessed 20 July 2017

- THEODORE, L. Air pollution control equipment calculations. John Wiley & Sons. 2008. <https://doi.org/10.1002/9780470255773>
- TOMCZAK, F.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; SATYANARAYANA, K. G. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38(7). p. 1710-1721. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.02.004>
- TORRI, I. D. V. **Caracterização de bio-óleos obtidos por pirólise da serragem de Eucalyptus sp.(hardwood) e Picea abies (softwood) utilizando as técnicas de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. 2013. <http://hdl.handle.net/10183/85479>
- TSAL, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, 76(1-2), 230-237. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.11.007>
- TSAMBA, A. J.; YANG, W.; BLASIAK, W. Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells. **Fuel Processing Technology**, 87(6), 523-530. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.12.002>
- UZUN, B. B., PÜTÜN, A. E., PÜTÜN, E. Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions. **Bioresource Technology**, 97(4), 569–576. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.03.026>
- VANREPELEN, K.; VANDERHEYDEN, S.; KUPPENS, T.; SCHREURS, S.; YPERMAN, J.; CARLEER, R. Activated carbon from pyrolysis of brewer's spent grain: production and adsorption properties. **Waste Management & Research**, 32(7), 634-645. 2014. <https://doi.org/10.1177/0734242X14538306>
- VÁRHEGYI, G. **Introduction to kinetic models for biomass pyrolysis**. Nordic PhD course Analytical Techniques in Combustion. NTNU, Trondheim, Norway. 2009. Disponível em: < <http://web.abo.fi/institut/biofuelsGS-2/kursen/Norge/Part%207.pdf> >. Acessado em 02 de julho de 2015.
- VARMA, A. K.; MONDAL, P. Pyrolysis of pine needles: effects of process parameters on products yield and analysis of products. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 131(3), 2057-2072. 2018. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6727-0>
- VENDERBOSCH, R. H.; PRINS, W. Fast Pyrolysis. In: **Thermochemical processing of biomass: conversion into fuels, chemicals, and power**. editor, Robert C. Brown. John Wiley & Sons. 2011. <https://doi.org/10.1002/9781119990840.ch5>
- VIRMOND, E.; DE SENA, R. F.; ALBRECHT, W.; ALTHOFF, C. A.; MOREIRA, R. F.; JOSÉ, H. J. Characterisation of agroindustrial solid residues as biofuels and potential application in thermochemical processes. **Waste Management**, 32(10), 1952-1961. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.014>
- VYAZOVKIN, S. Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature. **Journal of computational chemistry**, 18(3), 393-402. 1997. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199702\)18:3<393::AID-JCC9>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199702)18:3<393::AID-JCC9>3.0.CO;2-P)
- WANG, WEI; ZHANG, J.; YANG, S.; ZHANG, H.; YANG, H.; YUE, G. Experimental study on the angle of repose of pulverized coal. **Particuology**, v. 8(5). p. 482-485. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2010.07.008>

- WEGER, A.; JUNG, R.; STENZEL, F.; HORNING, A. Optimized Energetic Usage of Brewers' Spent Grains. *Chemical Engineering Technology*, 40, 306-312, 2017. <https://doi.org/10.1002/ceat.201600186>
- WESTERHOF, R. J.; BRILMAN, D. W. F.; GARCIA-PEREZ, M.; WANG, Z.; OUDENHOVEN, S. R.; VAN SWAAIJ, W. P.; KERSTEN, S. R. Fractional condensation of biomass pyrolysis vapors. *Energy & fuels*, 25(4), 1817-1829. 2011. <https://doi.org/10.1021/ef2000322>
- 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(1). 2011. p. 1-33. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.01.004>
- WILK, M.; MAGDZIARZ, A. Hydrothermal carbonization, torrefaction and slow pyrolysis of *Miscanthus giganteus*. *Energy*, 140, 1292-1304. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.031>
- WU, D.; WANG, Y.; WANG, Y.; LI, S.; WEI, X. Release of alkali metals during co-firing biomass and coal. *Renewable Energy*, 96, 91-97. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.04.047>
- WU, M.R.; SCHOTT, D.L.; LODEWIJKS, G. Physical properties of solid biomass. *Biomass and Bioenergy*. v. 35(5). p. 2093-2105. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.020>
- XAVIER, T. P. **Contribuições para a pirólise da casca de macadâmia em leito de jorro cônico**. 2016. 162 f. Tese (Doutorado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15095>
- XAVIER, T. P.; LIBARDI, B. P.; LIRA, T. S.; BARROZO, M.A.S. Fluid dynamic analysis for pyrolysis of macadamia shell in a conical spouted bed. *Powder Technology*, 299, 210-216. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.05.034>
- XIONG, S.; ZHUO, J.; ZHANG, B.; YAO, Q. Effect of moisture content on the characterization of products from the pyrolysis of sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. v. 104. p. 632-639. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.05.003>
- XIROS, C.; CHRISTAKOPOULOS, P. Biotechnological potential of brewers spent grain and its recent applications. *Waste Biomass Valorization*, 3(2), 213-232. 2012. <https://doi.org/10.1007/s12649-012-9108-8>
- YAN, Q.; TOGHIANI, H.; YU, F.; CAI, Z.; ZHANG, J. Effects of Pyrolysis Conditions on Yield of Bio-Chars from Pine Chips. *Forest Products Journal*. 61(5). p. 367-371. 2011. <https://doi.org/10.13073/0015-7473-61.5.367>
- YIN, C. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. *Fuel*. v. 90(3). p. 1128-1132. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.11.031>
- YIN, R.; LIU, R.; MEI, Y.; FEI, W.; SUN, X. Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers. *Fuel*, 112, 96-104. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.090>
- YU, J.; SUN, L.; BERRUECO, C.; FIDALGO, B.; PATERSON, N.; MILLAN, M. Influence of temperature and particle size on structural characteristics of chars from Beechwood pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 130, 127-134. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.01.018>

- YUE, Y.; LIN, Q.; IRFAN, M.; CHEN, Q.; ZHAO, X. Characteristics and potential values of bio-oil, syngas and biochar derived from *Salsola collina* pall. in a fixed bed slow pyrolysis system. **Bioresource technology**, 220, 378-383. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.01.018>
- ZHANG, Y.; ZHONG, W.; JIN, B.; XIAO, R. Mixing and Segregation Behavior in a Spout-Fluid Bed: Effect of the Particle Density. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 52 (15). 2013. p. 5489–5497. <https://doi.org/10.1021/ie303577m>
- ZHAO, B.; NARTEY, O. D. Characterization and evaluation of biochars derived from agricultural waste biomasses from Gansu, China. **In of the World Congress on Advances in Civil, Environmental, and Materials Research**. 2014.
- ZHU, H. P.; ZHOU, Z. Y.; YANG, R. Y.; YU, A. B. Discrete particle simulation of particulate systems: a review of major applications and findings. **Chemical Engineering Science**, 63(23), 5728-5770. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.08.006>
- ZHU, Z.; TOOR, S. S.; ROSENDAHL, L.; YU, D.; CHEN, G. Influence of alkali catalyst on product yield and properties via hydrothermal liquefaction of barley straw. **Energy**, 80, 284-292. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.11.071>

APÊNDICE A

ESTUDO DA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA ATRAVÉS DE MÉTODOS ISOCONVERSIONAIS

A estimação de parâmetros cinéticos da decomposição térmica de uma fonte de biomassa pode contribuir para o P&D de reatores para pirólise. Tendo em vista a complexidade dos mecanismos envolvidos nas reações de degradação, para aplicações práticas de engenharia, é razoável utilizar os métodos isoconversionais para estudo cinético, pois permitem obter dados verossímeis de energia de ativação e uma previsão razoável da conversão final do processo sem conhecimento prévio da rota de decomposição nem a ordem dessas reações (SANTOS *et al.*, 2012c).

O método de Kissinger e os métodos isoconversionais de Ozawa, Starink, Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S) e Friedman foram empregados para determinar energia de ativação (E_a) da degradação térmica dos resíduos de coco e de malte a partir dos dados de análise termogravimétrica obtidos no Capítulo III.

A taxa de conversão durante a decomposição térmica da biomassa pode ser descrita como exposto na Eq. (III.13):

$$\frac{dX}{dt} = k(T) \cdot f(X) \quad (\text{III.13})$$

Na Tabela A.1, são apresentadas as equações resultantes da integração da Eq. (III.13) de acordo com cada método isoconversional usado neste trabalho.

Tabela A.1: Modelos isoconversionais empregados.

(continua)

| Método | Equação |
|----------|--|
| Friedman | $\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = \ln f(X) + \ln k_0 - \left[\left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T_x}\right)\right]$ |
| Ozawa | $\ln \beta = -1,0518\left(\frac{E_a}{RT}\right) + \left[\ln\left(\frac{k_0 E_a}{R}\right) - \ln g(x) - 5,3305\right]$ |

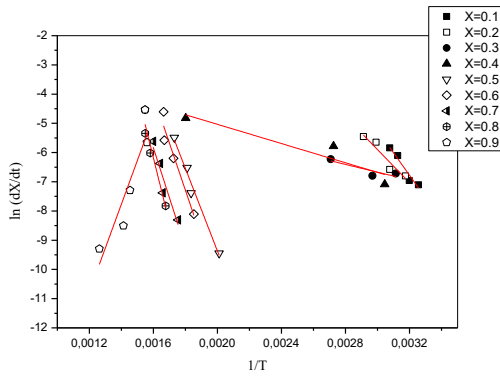
(continuando)

$$\text{K-A-S} \quad \ln\left(\frac{\beta}{T_x^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E_a g(X)}\right) - \frac{E_a R}{1/T_x}$$

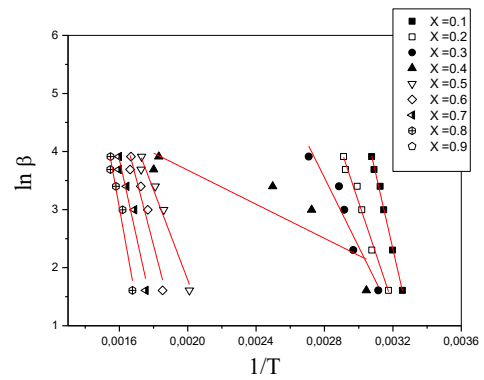
$$\text{Starink} \quad \ln\left(\frac{\beta}{T_x^{1,8}}\right) = -(1,007 - 1,2 \cdot 10^{-5} E_a) \left(\frac{E_a}{RT}\right) + c_2$$

$$\text{Kissinger} \quad \ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = -\left(\frac{E_a}{RT_{\max}}\right) + \left[\ln\left(\frac{k_0 R}{T}\right) - \ln g(x)\right]$$

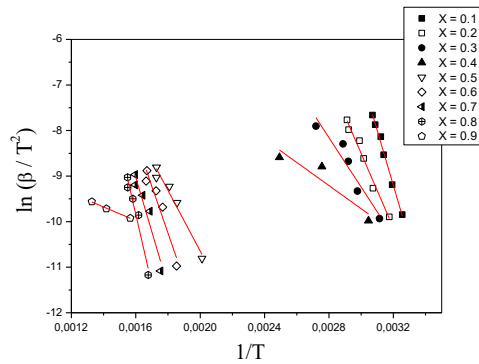
As regressões lineares referentes aos métodos isoconversionais utilizados para para estimar os parâmetros cinéticos da decomposição térmica dos resíduos de coco e de malte na faixa de conversão de 10 a 90% são mostradas nas Figuras A.1 e A.2.



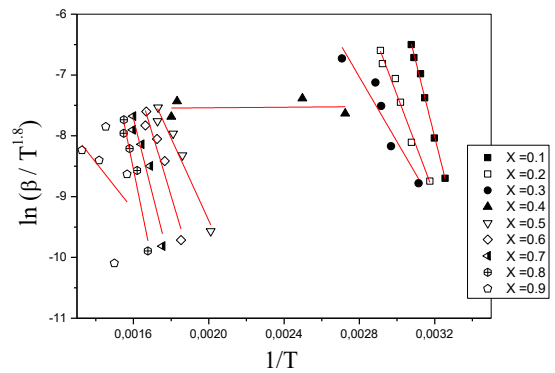
(a)



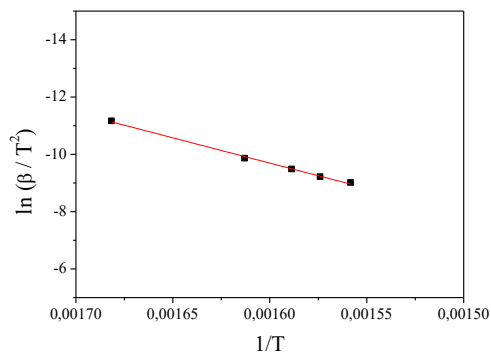
(c)



(b)

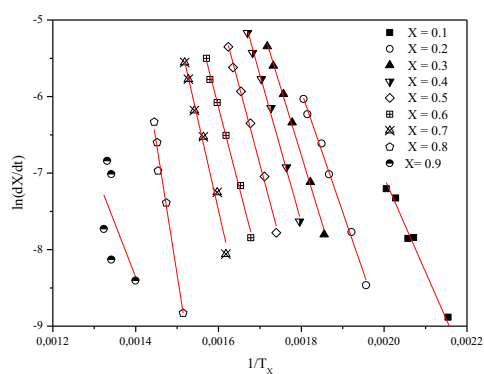


(d)

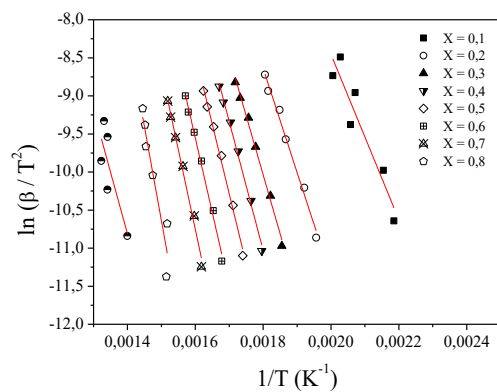


(d)

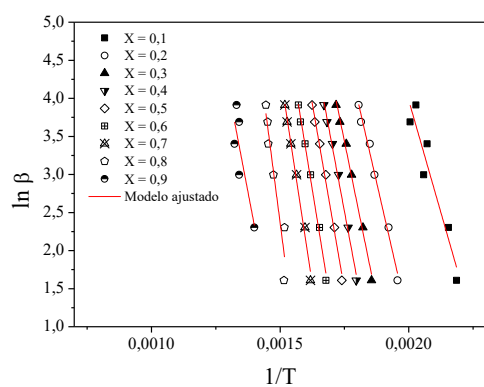
Figura A.1: – Gráficos de Arrhenius para os métodos de: (a) Friedman, (b) K-A-S, (c) Ozawa, (d) Starink e (e) Kissinger para o resíduo de coco.



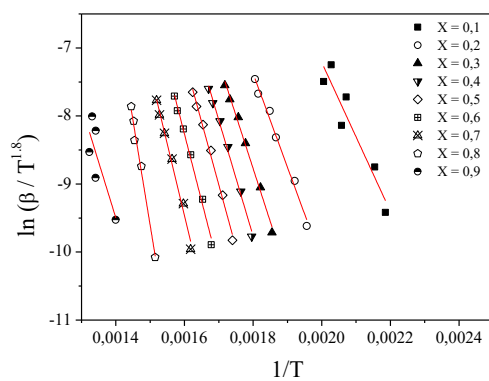
(a)



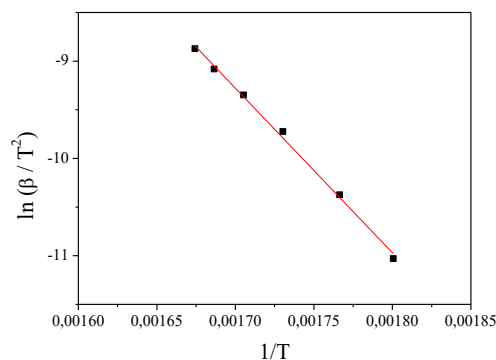
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura A.2: – Gráficos de Arrhenius para os métodos de: (a) Friedman, (b) K-A-S, (c) Ozawa, (d) Starink e (e) Kissinger para o bagaço de malte.

A energia de ativação para cada conversão foi estimada utilizando o coeficiente angular das retas obtidas. Nas Tabelas A.1 e A.2 são apresentados os valores da energia de ativação média considerando apenas os valores significativos ao nível de significância de 5%.

Tabela A.2: Energias de ativação para o resíduo de coco.

| Modelo | Faixa de conversão | E_a (KJ/mol) | R^2 | RMSE |
|-----------|--------------------|--------------------|--------|--------|
| Friedman | 10-20; 50-80 | $55,5 \pm 12,03$; | 0,9048 | 0,1292 |
| | | $144,21 \pm 28,58$ | | |
| K-A-S | 10-30; 50-80 | $82,92 \pm 28,89$ | 0,9392 | 0,0413 |
| Starink | 10-30; 50-80 | $82,89 \pm 28,84$ | 0,9362 | 0,1294 |
| Ozawa | 10-20; 50-80 | $62,23 \pm 23,40$ | 0,7096 | 0,0742 |
| | | $83,34 \pm 19,48$ | | |
| Kissinger | — | 146,34 | 0,9963 | 0,0027 |

Tabela A.3: Energias de ativação para o bagaço de malte.

| Modelo | Faixa de conversão | E_a (KJ/mol) | R^2 | RMSE |
|-----------|--------------------|--------------------|--------|-------|
| Friedman | 10-80 | $170,77 \pm 54,48$ | 0,9900 | 0,033 |
| K-A-S | 10-80 | $145,67 \pm 36,03$ | 0,9624 | 0,103 |
| Starink | 10-80 | $151,47 \pm 49,00$ | 0,9755 | 0,066 |
| Ozawa | 10-80 | $147,71 \pm 35,23$ | 0,9670 | 0,143 |
| Kissinger | — | 140,40 | 0,9964 | 0,010 |

APÊNDICE B

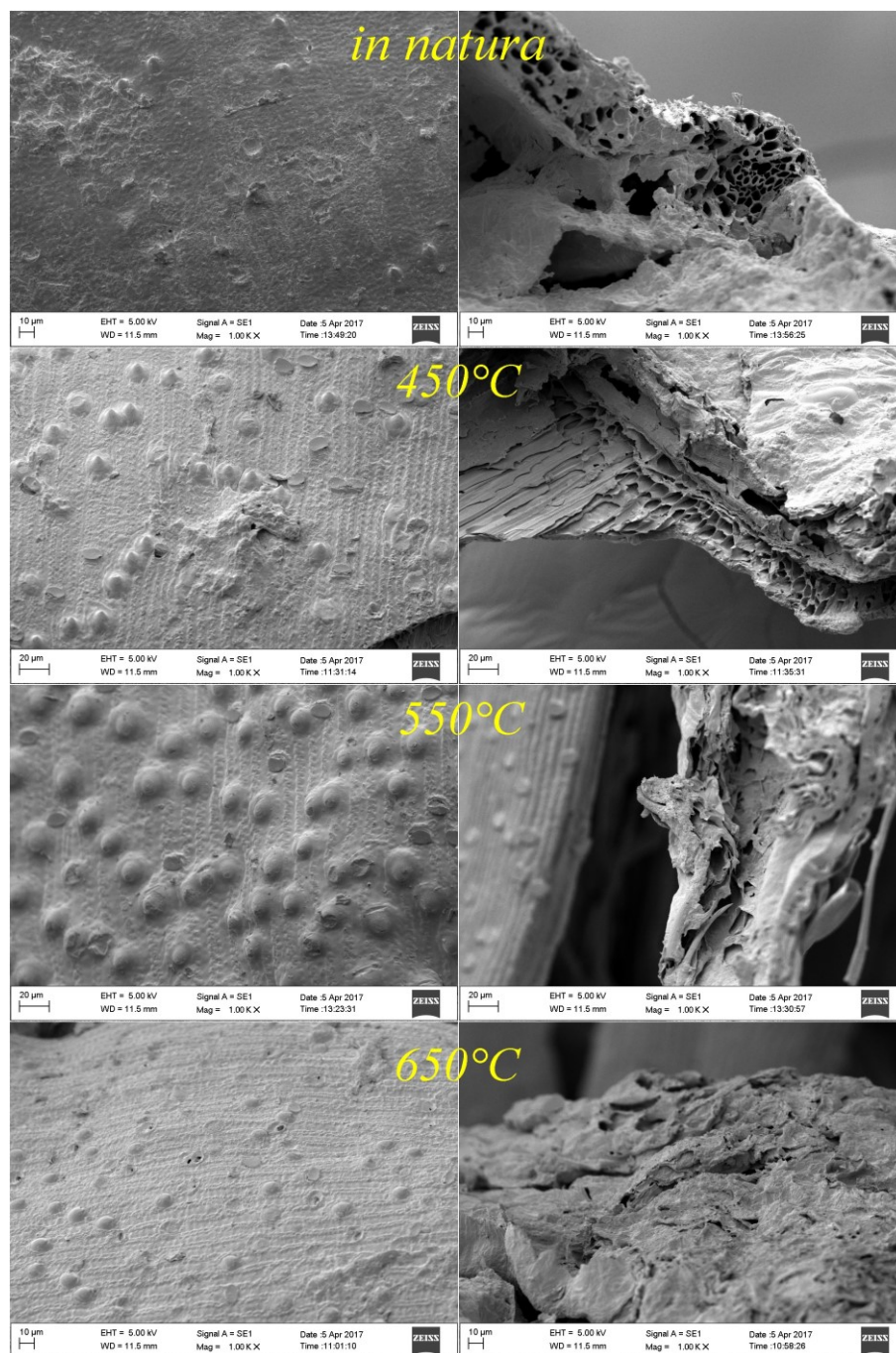


Figura B.1: – Morfologia do carvão produzido sob taxa de aquecimento de 10°C/min.

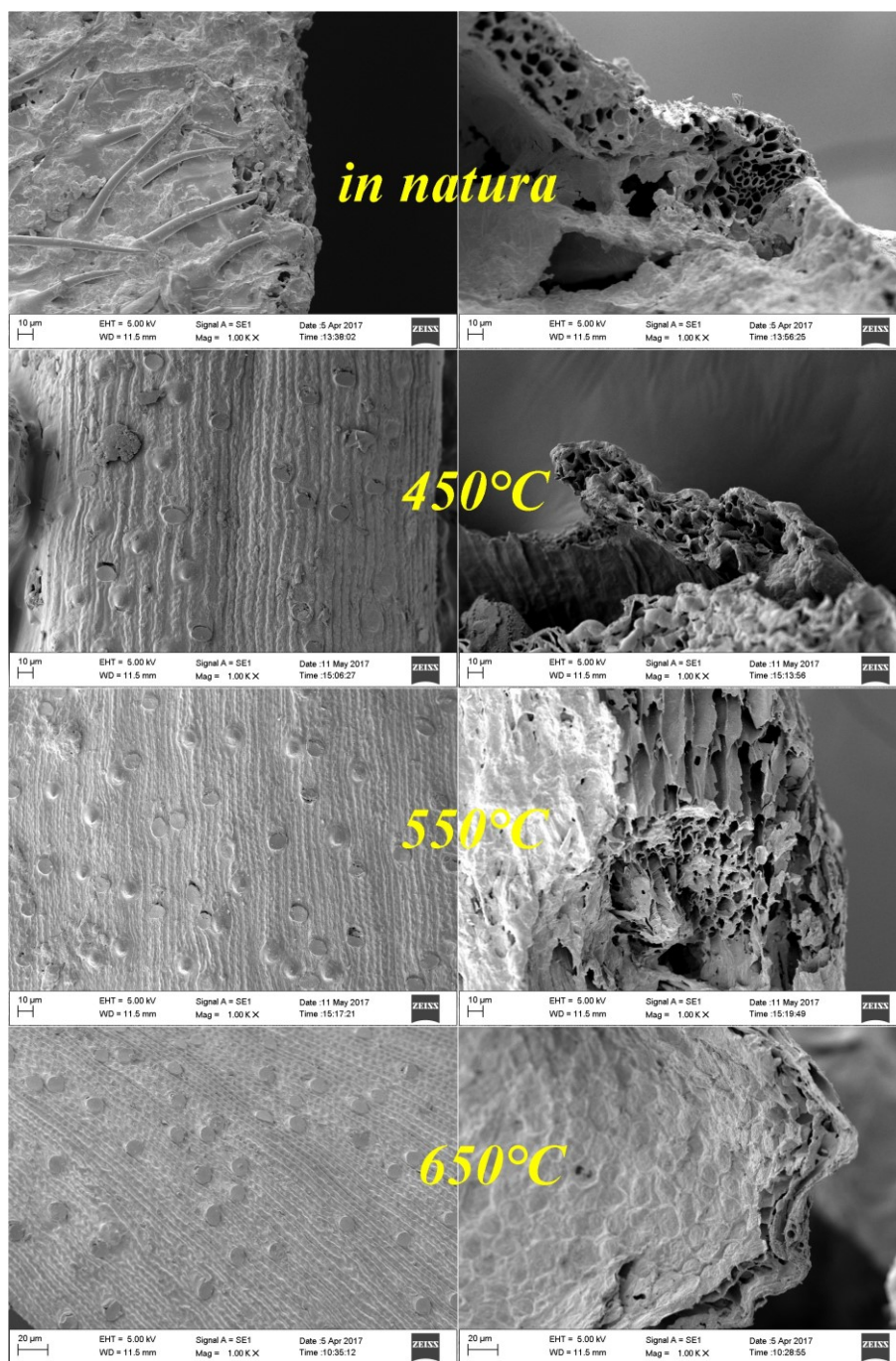


Figura B.2: – Morfologia do carvão produzido sob taxa de aquecimento de 50°C/min.

APÊNDICE C

CONCEPÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL

A unidade experimental de pirólise em leito de jorro utilizada neste trabalho foi construída com base em alterações propostas em uma unidade experimental de pirólise em leito fluidizado utilizada por Oliveira (2015) ilustrada na Figura C.1:

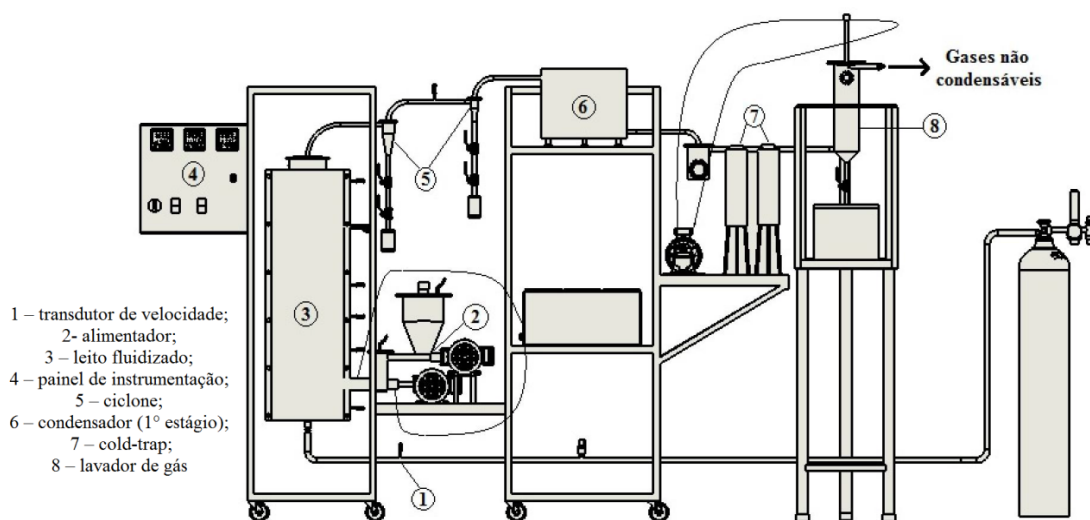
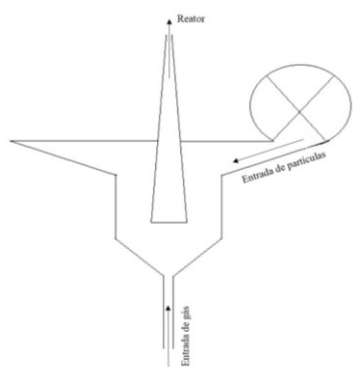


Figura C.1: Unidade experimental de pirólise rápida em leito fluidizado. Fonte: Oliveira (2015)

Na unidade de pirólise em leito de jorro, optou-se pelo sistema de alimentação pneumática. O projeto deste sistema foi feito com a colaboração do prof. Dr. Jânio A. Ribeiro e construído como mostrado na Figura B.2.



(a)



(b)

Figura C.2: Sistema de alimentação de biomassa (a) desenho esquemático (b) dispositivo construído.

Tais dispositivos são associados a vantagens como o baixo custo inicial e a maior flexibilidade de instalação (DAI *et al.*, 2012). Além disso, o aumento potencial de demanda do gás não é absoluto, visto que mesmo em unidades com outros tipos de alimentadores, por vezes é preciso utilizar o escoamento gasoso para facilitar o transporte e evitar o retorno da biomassa para o silo.

Para o sistema de retenção do produto sólido, foram utilizados dois ciclones *Stairmand* em série. A vazão de operação foi definida com base em testes preliminares como aproximadamente $Q = 8,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$. Admitiu-se a massa específica aparente do carvão de aproximadamente $297,2 \text{ kg/m}^3$ (Brito *et al.*, 1982) e as propriedades físicas do nitrogênio a 400°C ($\rho_f = 0,508 \text{ kg/m}^3$ e $\mu = 3,18 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$), devido às perdas de calor no trajeto reator-ciclones. As equações clássicas de projeto foram empregadas e as dimensões dos ciclones construídos são apresentadas na Figura C.3:

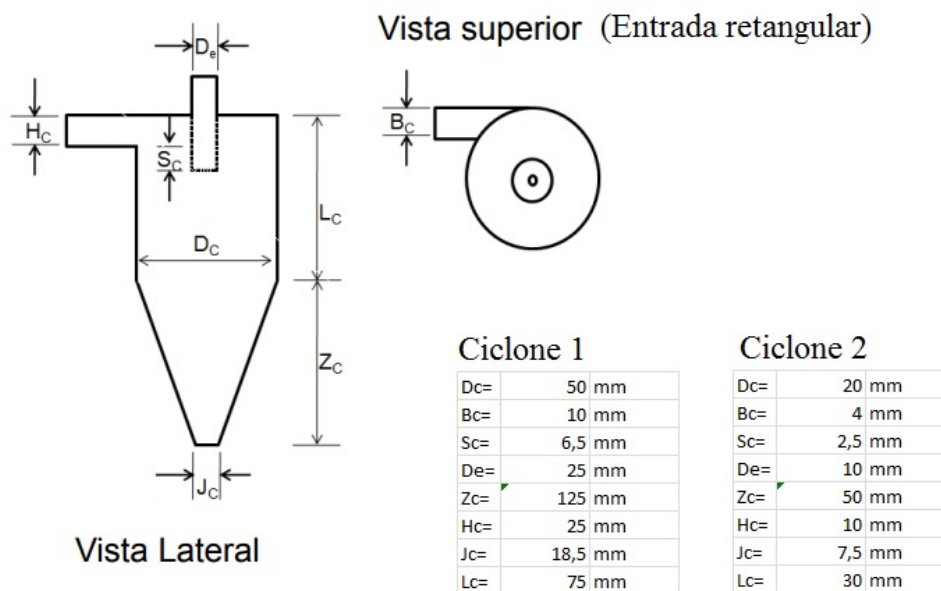


Figura C.3: Detalhes dos ciclone projetados.

O sistema de condensação foi projetado com base os estudos de Oliveira (2015), Westerhof *et al.* (2011) e Gooty *et al.* (2014). Optou-se por utilizar um sistema de condensação composto por três *cold traps* com capacidade de condensado de 1,2 L, capacidade real de 0,6 L e capacidade de refrigerante de 4,6 L com dimensões conforme apresentado na Figura C.4.

No primeiro *cold trap* foi inserida uma resistência tubular ligada a um variac para controle da temperatura a fim de permitir a operação a 70°C , de modo a separar nesse condensador substâncias mais pesadas e obter nos condensadores subsequentes bio-óleo de

composição leve. Em seguida, a corrente gasosa passa pelo sistema formado por três *cold traps*, antes de ser descartado para a atmosfera.

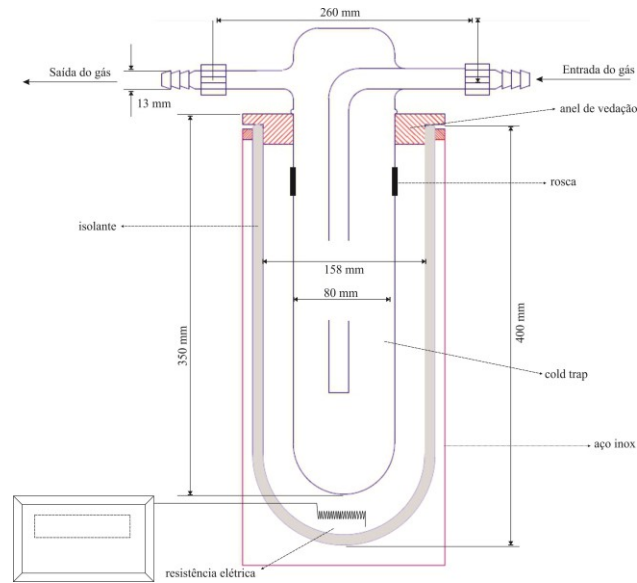


Figura C.4: Detalhes do 1º *cold trap*.

O reator da unidade experimental foi construído conservando as mesmas relações do leito de jorro empregado para o estudo fluidodinâmico do jorro da mistura biomassa/areia. O reator de jorro (Figura C.5) possui uma seção cilíndrica com diâmetro externo de 115 mm e altura de 358 mm e seção cônica com diâmetro de entrada de 18 mm e altura de 80 mm e é aquecido através de três resistências coleira de porcelana (\varnothing 115X90 1900W) e uma resistência funil de mica com 600 W, sendo o controle de temperatura feito através de um controlador (N3000 USB com RS485) localizado no painel elétrico da unidade.



(a)



(b)

Figura C.5: Detalhes do reator de jorro: (a) sistema de aquecimento e (b) isolamento.

A unidade experimental de pirólise em leito de jorro foi então confeccionada em aço inox 304, conforme apresentado na Figura B.6, e conta com dois cilindros de nitrogênio, o que permite a regulação independente da vazão de gás inerte na base do reator e para o alimentador de biomassa pneumático, as quais são monitoradas através de dois rotômetros (Applitech, AP-750Te).

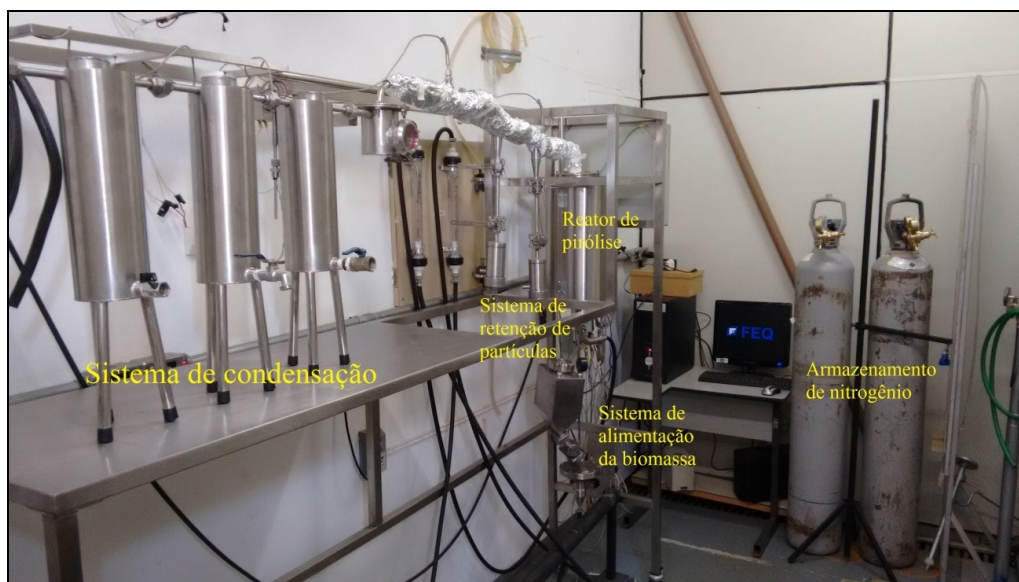


Figura C.6: Unidade experimental de pirólise rápida em leito de jorro.

O alimentador é equipado com manômetro e válvula de segurança para detecção de entupimento da tubulação. No reator foi inserido também um transdutor de pressão (Festo, SPTW-P2R-G14-VD-M12) e nove termopares de isolamento mineral reto com pote (TIM 11), sendo os do reator do tipo duplo KK e os demais do tipo JJ (cromel-alumel) e bainha inconel 600). Os termopares são conectados a um módulo multifunção NI USB-6211 (PN 1 5.794,4515 194710e-031) com alimentação via barramento para aquisição de dados via software NI-DAQMX driver (PN 781477j-01) e cabo USB (PN 192256a-01) de 1 metro conectado a um computador.

Fase de ajustes de operação

Os primeiros passos da operação envolveram a verificação geral para detecção de vazamentos na tubulação, com atenção especial ao sistema de alimentação da biomassa. Em seguida, efetuou-se a calibração deste sistema.

Nos testes de alimentação, verificou-se que o giro da válvula em $\frac{1}{4}$ de volta descarrega uma massa de $4,4 \pm 0,8$ g de bagaço de malte (Figura C.7). Dessa forma a vazão de biomassa

foi regulada cronometrando o tempo para descarga de material promovendo a injeção pulsada de biomassa no reator.

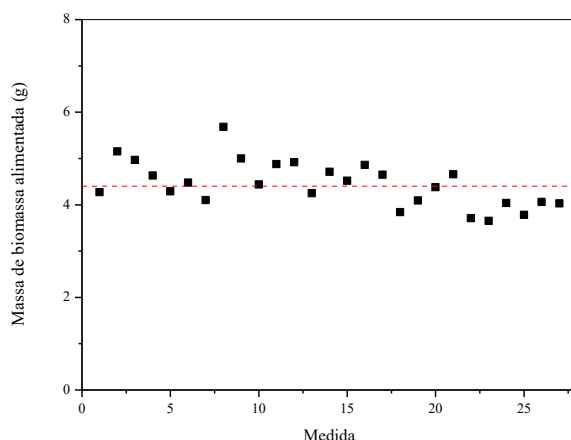


Figura C.7: Calibração do sistema de alimentação da biomassa.

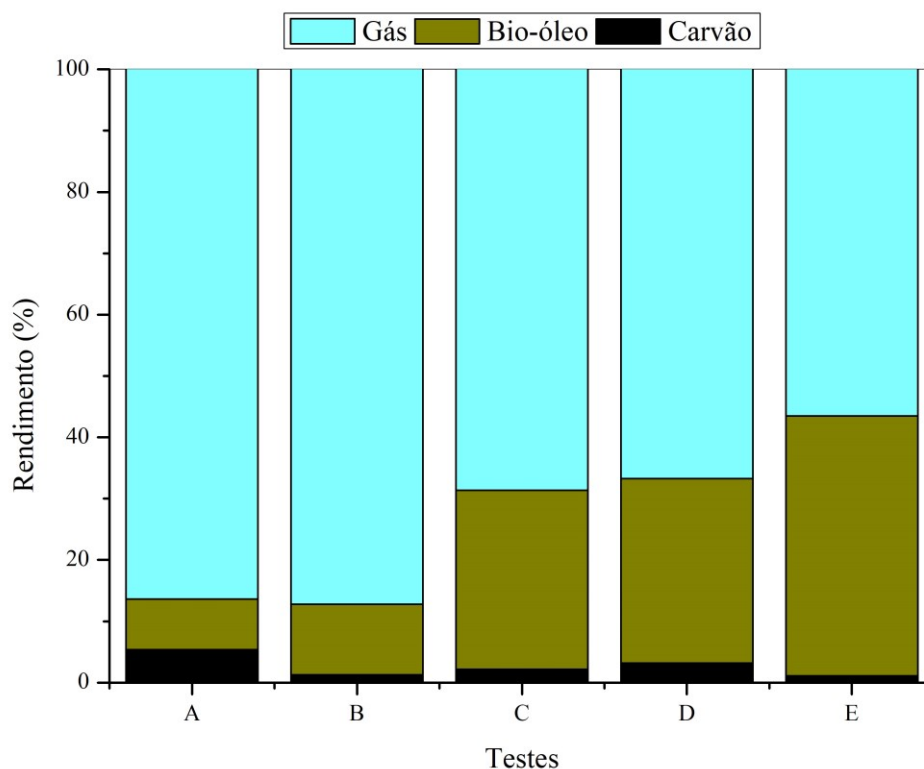
Então foram ajustadas em conjunto a carga de inerte (areia) a ser inserida no reator e a vazão de gás inerte suprida pelos cilindros devido à necessidade constatada de operar na condição de jorro estável no reator bem como o diferencial de pressão ideal para transporte no alimentador devido à conexão entre eles.

Em geral, na literatura recomenda-se a operação com vazão entre 20% superior à vazão de jorro mínimo, sendo que Artetxe *et al.* (2010) verificaram a necessidade de operar com pelo menos 50% mais que Q_{jm} .

Diante do resultado de testes preliminares verificando em conjunto a carga de areia para operação e a alimentação de biomassa, selecionaram-se as condições de 200 g de areia e vazão de gás inerte de 4 m³/h de modo que o leito somente com areia transita entre o jorro estável e o jorro diluído e, ao mesmo tempo, a alimentação da biomassa é feita de forma satisfatória.

Uma vez que a alimentação é feita em pulsos de biomassa para o interior do reator, nessas condições a fração de biomassa adicionada é baixa e está compreendida no cenário de segregação aceitável previamente estudado durante experimentos fluidodinâmicos.

Na Figura C.8 é mostrado o aumento da eficiência do sistema de condensação e recuperação do bio-óleo obtido através da pirólise em leito de jorro utilizando o bagaço de malte como fonte de biomassa.



A e B: Primeiro cold trap a 70°C

C e D: Banho de gelo nos três condensadores

E: Quatro condensadores

Figura C.8: Evolução do desempenho da unidade em função dos ajustes realizados.

A partir dos ensaios que se seguiram empregando a metodologia de condensação fracionada mantendo o primeiro *cold trap* a 70°C verificou-se a dificuldade de recuperação do bio-óleo. Em vista das condições operacionais estabelecidas, o tempo de residência dos voláteis no reator é baixo (vide Capítulo V.1.1), consequentemente o tempo de residência no sistema de condensação também é.

Além disso, os vapores produzidos estão bem diluídos no gás inerte o que constitui um desafio à sua recuperação na fase líquida. Por isso, retirou-se a resistência elétrica do primeiro *cold trap* e adicionou-se mais um condensador empregando banho de gelo em todos eles. A configuração resultante foi então utilizada para pirólise do bagaço de malte e a composição do produto líquido obtido foi comparada com os vapores identificados pela pirólise analítica conforme abordado no Capítulo VI.