



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



**PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DE SABUGO DE MILHO:  
SELETIVIDADE DOS CATALISADORES HZSM-5 E H $\beta$  PARA A  
PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS**

**Amanda Carla Ribeiro da Silva**

**Uberlândia - MG**

**2020**



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



**PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DE SABUGO DE MILHO:  
SELETIVIDADE DOS CATALISADORES HZSM-5 E H $\beta$  PARA A  
PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS**

Amanda Carla Ribeiro da Silva

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

**Uberlândia - MG**

**2020**

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S586 Silva, Amanda Carla Ribeiro da, 1992-  
2020 Pirólise rápida catalítica de sabugo de milho: seletividade dos catalisadores HZSM-5 e HBeta para a produção de hidrocarbonetos aromáticos [recurso eletrônico] / Amanda Carla Ribeiro da Silva. - 2020.

Orientador: Carlos Henrique Ataíde.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Pós-graduação em Engenharia Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.293>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. I. Ataíde, Carlos Henrique ,1956-,  
(Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação  
em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.0

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:  
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091  
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074


**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química  
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902  
 Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br


**ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO**

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado, 13/2020, PPGEQ				
Data:	27 de março de 2020	Hora de início:	13:30	Hora de encerramento:	15:45
Matrícula do Discente:	11812EQU001				
Nome do Discente:	Amanda Carla Ribeiro da Silva				
Título do Trabalho:	Pirólise rápida catalítica de sabugo de milho: seletividade para catalisadores HZMS-5 e HBETA para produção de hidrocarbonetos aromáticos				
Área de concentração:	Desenvolvimento de processos químicos				
Linha de pesquisa:	Processos de Separação				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Desenvolvimento do processo de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado em leito de jorro				

Reuniu-se na sala 1K228, Campus Santa Mônica, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Zuy Maria Magriotis - DEG/UFLA; Cássia Regina Cardoso - DEA/UFTM; Wender Santana Carvalho e Carlos Henrique Ataíde - PPGEQ/UFU, orientador da candidata. Ressalta-se que a Profa. Dra. Zuy Maria Magriotis participou da defesa por meio de videoconferência desde a cidade de Lavras/MG e a Profa. Dra. Cássia Regina Cardoso desde a cidade de Uberaba/MG. Os demais membros da banca e a aluna participaram *in loco*.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Carlos Henrique Ataíde, Professor(a) do Magistério Superior**, em 27/03/2020, às 15:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

Documento assinado eletronicamente por **Zuy Maria Magriotis, Usuário Externo**, em 27/03/2020, às



15:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **CÁSSIA REGINA CARDOSO, Usuário Externo**, em 27/03/2020, às 15:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Wender Santana Carvalho, Usuário Externo**, em 27/03/2020, às 15:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1961251** e o código CRC **FEDAEB8D**.

*Dedico este trabalho aos meus pais, Carlos e Valdete, e a minha irmã Gabriela.*

*“Let us remember:  
one book, one pen,  
one child, and one teacher  
can change the world.”*

**Malala Yousafzai**

---

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar um mundo repleto de possibilidades, por sonhar comigo e por ter me concedido coragem e persistência para superar obstáculos.

À minha família, meus pais Carlos e Valdete, e à minha irmã Gabriela, pelo carinho, pelo apoio incondicional e por serem os meus maiores incentivadores.

Ao Prof. Carlos Henrique Ataíde pela orientação científica e contribuição para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos queridos amigos de laboratório, Fernando, Thaís, Jéssica, Anderson, Daniel, Letícia, Ana, João Mauro, José Alair, Giovani, Vinícius, Raíssa, Janaína e Argileu, pela companhia, pelo agradável convívio e pela grande ajuda prestada durante a realização deste trabalho.

Aos demais amigos e familiares que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPq) pela concessão da bolsa.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia e aos técnicos e servidores por toda a ajuda ao longo do mestrado.

---

---

# SUMÁRIO

---

---

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas .....	v
Lista de Símbolos.....	vii
Resumo.....	viii
Abstract .....	ix
<b>CAPÍTULO 1:</b> Introdução .....	1
<b>CAPÍTULO 2:</b> Revisão Bibliográfica .....	5
2.1 Biomassa .....	5
2.1.1 Composição da biomassa .....	6
2.1.2 Sabugo de milho .....	12
2.2 Processos de conversão térmica .....	14
2.3 Pirólise .....	16
2.4 Pirólise rápida.....	19
2.4.1 Produtos da pirólise rápida.....	20
2.4.2 Propriedades do bio-óleo .....	23
2.4.3 Características do bio-óleo.....	23
2.4.4 Aplicações do bio-óleo .....	25
2.4.5 <i>Upgrading</i> do bio-óleo.....	26
2.4.6 Efeito dos parâmetros de reação na pirólise rápida de biomassa .....	27
2.4.7 Reatores para pirólise rápida .....	31
2.5 Pirólise analítica ou micropirólise .....	35
2.6 Pirólise catalítica .....	37

2.7 Análise Térmica .....	43
2.7.1 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG) .....	43
2.7.2 Modelos cinéticos de degradação térmica .....	45
2.7.3 Modelos de reação global e de energia de ativação distribuída .....	46
2.7.4 Modelo de reações paralelas e independentes.....	52
<b>CAPÍTULO 3: Material e Métodos.....</b>	<b>55</b>
3.1 Material utilizado.....	56
3.1.1 Sabugo de milho .....	56
3.1.2 Catalisadores .....	57
3.1.3 Areia .....	57
3.2. Caracterização da biomassa .....	58
3.2.1 Densidades .....	58
3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	60
3.2.3 Poder calorífico .....	61
3.2.4 Análise imediata .....	61
3.2.5 Análise elementar .....	63
3.2.6 Composição química das fibras lignocelulósicas .....	64
3.2.7 Análises termogravimétricas .....	64
3.3 Pirólise analítica .....	66
3.3.1 Micropirólise acoplada a GC/MS .....	66
3.3.2 Micropirólise catalítica .....	68
3.3.3 Planejamento de experimentos (Fatorial 3 <sup>k</sup> ) .....	69
3.4 Pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante .....	72
3.4.1 Unidade experimental.....	72
3.4.2 Procedimento experimental.....	74
3.4.3 Caracterização do bio-óleo.....	76
3.4.4 Caracterização do carvão .....	77

<b>CAPÍTULO 4: Resultados e Discussão</b> .....	79
4.1 Caracterização da biomassa .....	79
4.1.1 Densidades aparente, real e <i>bulk</i> .....	79
4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	80
4.1.3 Poder calorífico .....	81
4.1.4 Análise imediata .....	82
4.1.5 Análise elementar .....	84
4.1.6 Composição química .....	87
4.1.7 Análises termogravimétricas .....	89
4.1.7.1 Cinética de degradação térmica .....	89
4.1.7.2 Modelos cinéticos.....	92
4.2 Pirólise analítica .....	103
4.2.1 Efeito da temperatura na pirólise analítica do sabugo de milho .....	103
4.2.2 Efeito da presença de catalisadores na pirólise analítica do sabugo de milho	105
4.2.3 Análise estatística do planejamento de experimentos .....	109
4.3 Pirólise rápida em reator contínuo de leito fluidizado borbulhante .....	113
4.3.1 Ensaio na unidade experimental .....	113
4.3.2 Caracterização do bio-óleo.....	115
4.3.3 Caracterização do resíduo sólido da pirólise.....	123
<b>CAPÍTULO 5: Conclusões e Sugestões</b> .....	128
5.1 Conclusões .....	128
5.1.1 Caracterização do sabugo de milho .....	128
5.1.2 Pirólise analítica .....	129
5.1.3 Pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante .....	130
5.2 Sugestões para trabalhos futuros .....	131

<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>132</b>
<b>Apêndice A .....</b>	<b>161</b>
<b>Apêndice B .....</b>	<b>167</b>
<b>Apêndice C .....</b>	<b>175</b>
<b>Apêndice D .....</b>	<b>180</b>
<b>Apêndice E .....</b>	<b>203</b>
<b>Apêndice F.....</b>	<b>206</b>

---



---

## LISTA DE FIGURAS

---



---

Figura 2.1 - Componentes majoritários da biomassa lignocelulósica.....	7
Figura 2.2 - Biomassas empregadas no processo de pirólise. ....	8
Figura 2.3 - Esquema estrutural simplificado da parede celular do material lignocelulósico....	8
Figura 2.4 - Estrutura química da celulose.....	9
Figura 2.5 - Estrutura química fundamental dos principais componentes das hemiceluloses. ....	10
Figura 2.6 - Principais álcoois precursores da estrutura da lignina. ....	11
Figura 2.7 - Produção mundial de milho em 2018-2019, em milhões de toneladas.....	13
Figura 2.8 - Componentes do sabugo de milho. ....	14
Figura 2.9 - Processos e principais produtos da conversão térmica de biomassa. ....	15
Figura 2.10 - Principais produtos obtidos no processo de pirólise: (a) gases, (b) bio-óleo e (c) finos de carvão ( <i>char</i> ). ....	17
Figura 2.11 - Representação das reações de pirólise. ....	17
Figura 2.12 - Esquema simplificado do processo de pirólise.....	18
Figura 2.13 - <i>Layout</i> simplificado de uma planta de pirólise rápida em leito fluidizado. ....	20
Figura 2.14 - Aplicações do bio-óleo.....	26
Figura 2.15 - Reatores: (a) leito fluidizado com reciclo de gás, (b) cone rotativo, (c) ablativo e (d) rosca sem fim. ....	33
Figura 2.16 - Esquema de um sistema Py-GC/MS.....	36
Figura 2.17 - Representação das reações associadas ao <i>upgrading</i> catalítico.....	38
Figura 2.18 - (a) Unidade básica da zeólita; (b) unidades básicas na estrutura da zeólita com o cátion de compensação M <sup>+</sup> . ....	40
Figura 2.19 - Sistema de canais da zeólita ZSM-5: visão lateral (a) dos canais retilíneos e (b) dos canais sinuosos. ....	42
Figura 2.20 - Sistema de canais da zeólita β. ....	43
Figura 3.1 - Organograma das análises realizadas.....	55

Figura 3.2 - Amostra de sabugo de milho: (a) aspecto físico geral da amostra recebida; (b) amostra com partículas inferiores a 0,25 mm. ....	56
Figura 3.3 - Esquema das análises realizadas para caracterização do sabugo de milho. ....	58
Figura 3.4 - Esquema do capilar de quartzo contendo a biomassa. ....	66
Figura 3.5 - Tubo capilar de quartzo contendo a amostra, inserido na espiral da resistência. .	66
Figura 3.6 - Micropirolisador conectado a um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas. ....	68
Figura 3.7 - Modelo geral de um processo. ....	69
Figura 3.8 - Esquema da unidade de pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante. ....	73
Figura 4.1 - Fotomicrografias de MEV mostrando a morfologia típica das partículas da amostra de sabugo de milho, nas ampliações de: (a) 200 vezes; (b) 1000 vezes. ....	80
Figura 4.2 - Comparação dos resultados de análise imediata do sabugo de milho e valores da literatura para outras biomassas, em base seca. ....	83
Figura 4.3 - Análise elementar do sabugo de milho e de outras biomassas utilizadas em processos de pirólise. ....	85
Figura 4.4 - Diagrama de Van Krevelen para diferentes materiais. ....	87
Figura 4.5 - Composição química das fibras lignocelulósicas de diferentes fontes de biomassa. ....	88
Figura 4.6 - Curvas (a) TG e (b) DTG de decomposição térmica do sabugo de milho em diferentes taxas de aquecimento. ....	90
Figura 4.7 - Regressões lineares para os modelos de (a) Friedman, (b) Flynn-Wall-Ozawa, (c) Miura-Maki. ....	93
Figura 4.8 - Energia de ativação aparente da pirólise do sabugo de milho em função da conversão. ....	97
Figura 4.9 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 5°C/min. ....	98
Figura 4.10 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 10°C/min. ....	98
Figura 4.11 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 15°C/min. ....	99
Figura 4.12 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 20°C/min. ....	99
Figura 4.13 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 25°C/min. ....	99

Figura 4.14 - Efeito da temperatura na pirólise analítica do sabugo de milho.....	103
Figura 4.15 - Efeito da adição de H $\beta$ e da temperatura na pirólise do sabugo de milho. ....	106
Figura 4.16 - Efeito da adição de HZSM-5 e da temperatura na pirólise do sabugo de milho. .....	106
Figura 4.17 - Superfícies de resposta para HZSM-5: efeito da temperatura e da concentração mássica de catalisador em (a) TH (b) TO.....	111
Figura 4.18 - Superfícies de resposta para H $\beta$ : efeito da temperatura e da concentração mássica de catalisador em (a) TH (b) TO.....	111
Figura 4.19 - Efeito da concentração mássica de catalisador sobre o teor de hidrocarbonetos, na pirólise analítica de sabugo de milho a 650°C.....	112
Figura 4.20 - Unidade experimental de pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante. ....	114
Figura 4.21 - (a) Unidade experimental de pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante após modificações; (b) Precipitador eletrostático (1,20 m de altura e 6 in de diâmetro externo). .	114
Figura 4.22 - Bio-óleo da pirólise rápida de sabugo de milho. ....	115
Figura 4.23 - Bio-óleo da pirólise rápida de sabugo de milho coletado no novo precipitador eletrostático.....	121
Figura 4.24 - Comparação entre a composição dos vapores da pirólise analítica e do bio-óleo de sabugo de milho puro obtido a 550°C. ....	122
Figura 4.25 - Resíduo sólido obtido na pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante.....	124
Figura 4.26 - Estrutura morfológica do resíduo sólido da pirólise rápida de sabugo de milho nas ampliações de: (a) 1000x; (b) 5000x. ....	125
Figura 4.27 - Curvas TG para os resíduos sólidos: (a) RS1; (b) RS2.....	127
Figura 4.28 - Resíduo após o teste termogravimétrico com o RS2.....	127
Figura A.1 - Curvas TG e DTG para o sabugo de milho (Teste 1). ....	162
Figura A.2 - Curvas TG e DTG para o sabugo de milho (Teste 2). ....	162
Figura A.3 - Curvas TG e DTG para o sabugo de milho (Teste 3). ....	163
Figura A.4 - Regressões lineares para identificação dos parâmetros cinéticos para o sabugo de milho pelo modelo de Friedman: (a) réplica, (b) tréplica. ....	164
Figura A.5 - Regressões lineares para identificação dos parâmetros cinéticos para o sabugo de milho pelo modelo de Flynn-Wall-Ozawa: (a) réplica, (b) tréplica. ....	164
Figura A.6 - Regressões lineares para identificação dos parâmetros cinéticos para o sabugo de milho pelo modelo de Miura-Maki: (a) réplica, (b) tréplica. ....	164

Figura C.1 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 5°C/min (réplica).....	176
Figura C.2 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 5°C/min (tréplica).....	176
Figura C.3 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 10°C/min (réplica).....	176
Figura C.4 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 10°C/min (tréplica).....	177
Figura C.5 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 15°C/min (réplica).....	177
Figura C.6 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 15°C/min (tréplica).....	177
Figura C.7 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 20°C/min (réplica).....	178
Figura C.8 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 20°C/min (tréplica).....	178
Figura C.9 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 25°C/min (réplica).....	178
Figura C.10 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 25°C/min (tréplica).....	179
Figura E.1 - Distribuição granulométrica da amostra de sabugo de milho. ....	204
Figura E.2 - Classificação para partículas de diferentes tamanhos e densidades. ....	205

---

---

## LISTA DE TABELAS

---

---

Tabela 2.1 - Biomassas empregadas no processo de pirólise.....	7
Tabela 2.2 - Tipos de pirólise e seus respectivos rendimentos dos produtos (em peso).....	18
Tabela 2.3 - Propriedades físicas do bio-óleo e de um óleo combustível pesado. ....	23
Tabela 2.4 - Características do bio-óleo.....	24
Tabela 2.5 - Visão geral das características de alguns reatores de pirólise rápida. ....	34
Tabela 2.6 - Reatores de pirólise, parâmetros operacionais, tipo de biomassa, efeito do catalisador e rendimento dos produtos.....	34
Tabela 2.7 - Zeólitas aplicadas na pirólise rápida catalítica de biomassas. ....	39
Tabela 3.1 - Propriedades físicas dos catalisadores. ....	57
Tabela 3.2 - Modelos cinéticos utilizados para os dados obtidos no ensaio dinâmico. ....	65
Tabela 4.1 - Densidades aparente, real e <i>bulk</i> da amostra de sabugo de milho.....	79
Tabela 4.2 - Poder calorífico superior para diferentes biomassas. ....	81
Tabela 4.3 - Resultados da análise imediata do sabugo de milho, em base seca. ....	82
Tabela 4.4 - Resultados da análise elementar do sabugo de milho.....	84
Tabela 4.5 - Resultados da composição química do sabugo de milho.....	88
Tabela 4.6 - Resultados para o modelo de Friedman. ....	95
Tabela 4.7 - Resultados para o modelo de Flynn-Wall-Ozawa. ....	95
Tabela 4.8 - Resultados para o modelo de Miura-Maki. ....	95
Tabela 4.9 - Valores de referência encontrados na literatura para $E_a$ .....	96
Tabela 4.10 - Resultados do modelo de reações paralelas e independentes para o sabugo de milho: $\beta$ em ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), $E_a$ em (kJ/mol) e $k_0$ dependente da ordem da reação ( $n_i$ ). ....	101
Tabela 4.11 - Coeficientes de determinação e desvios para os ajustes do modelo de reações paralelas e independentes. ....	102

Tabela 4.12 - Porcentagens de área dos principais compostos identificados na pirólise analítica do sabugo de milho em diferentes temperaturas.....	104
Tabela 4.13 - Efeito da temperatura e da concentração mássica de catalisador nos teores de hidrocarbonetos e oxigenados. ....	109
Tabela 4.14 - Rendimento dos produtos da pirólise rápida. ....	115
Tabela 4.15 - Propriedades físico-químicas do bio-óleo do sabugo de milho e de um óleo combustível pesado. ....	116
Tabela 4.16 - Principais compostos identificados no bio-óleo de sabugo de milho.....	119
Tabela 4.17 - Propriedades físico-químicas do bio-óleo do sabugo de milho obtido na unidade de pirólise rápida modificada. ....	121
Tabela 4.18 - Densidade real dos resíduos sólidos. ....	124
Tabela 4.19 - Resultado da composição do resíduo sólido <i>RS1</i> por EDS.....	125
Tabela 4.20 - Composição elementar do resíduo sólido <i>RS2</i> . ....	126
Tabela A.1 - Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para o sabugo de milho...	165
Tabela A.2 - Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn-Wall-Ozawa para o sabugo de milho. ....	165
Tabela A.3 - Resultados obtidos a partir do modelo de Miura-Maki para o sabugo de milho. ....	166
Tabela E.1 - Resultado da análise granulométrica.....	204
Tabela F.1 - Composição do bio-óleo (réplicas). ....	207

---



---

## LISTA DE SÍMBOLOS

---



---

$R^2$	Coefficiente de determinação	[-]
$R$	Constante universal dos gases	[EN <sup>-1</sup> Θ <sup>-1</sup> ]
$\alpha$	Conversão	[-]
$\rho_{ap}$	Densidade aparente	[ML <sup>-3</sup> ]
$\rho_{bulk}$	Densidade <i>bulk</i>	[ML <sup>-3</sup> ]
$\rho_{RS}$	Densidade real do resíduo sólido da pirólise	[ML <sup>-3</sup> ]
$d_{Ci}$	Diâmetro característico do ciclone <i>Stairmand i</i>	[L]
$\bar{D}_S$	Diâmetro médio de Sauter	[L]
$E_a$	Energia de ativação	[EN <sup>-1</sup> ]
$z$	Número de pseudo-componentes	[-]
$m$	Massa da amostra no tempo $t$	[M]
$m_{sol}$	Massa de sólidos	[M]
$m_p$	Massa do picnômetro vazio	[M]
$n$	Ordem da reação	[-]
$H/C$	Razão atômica entre hidrogênio e carbono	[-]
$O/C$	Razão atômica entre oxigênio e carbono	[-]
$\beta$	Taxa de aquecimento	[ΘT <sup>-1</sup> ]
$T$	Temperatura	[Θ]
$t$	Tempo	[T]
TR	Tempo de retenção	[T]
CF	Teor de carbono fixo	[-]
CZ	Teor de cinzas	[-]
MV	Teor de materiais voláteis	[-]
TU	Teor de umidade	[-]
$V_e$	Volume do éter	[L <sup>3</sup> ]
$V_p$	Volume do picnômetro	[L <sup>3</sup> ]

---

---

## RESUMO

O gradual esgotamento dos combustíveis fósseis e a crescente preocupação com o aquecimento global motivaram a busca por fontes de energia renováveis e tecnologias alternativas para a sua geração. Processos de conversão termoquímica de biomassas, como a pirólise, constituem uma estratégia promissora e atraente para o aproveitamento de resíduos agroindustriais e geração de produtos de alto valor agregado. Assim, o objetivo principal deste trabalho foi estudar a pirólise rápida de sabugo de milho, um resíduo abundante e pouco aproveitado. Para avaliar o potencial da aplicação desta biomassa na produção de bio-óleo, foram realizadas as análises de caracterização físico-química. Os teores de materiais voláteis, cinzas e umidade, além do conteúdo de celulose e hemiceluloses, foram similares aos de outras biomassas já utilizadas na pirólise rápida, e apontaram o sabugo de milho como um possível candidato a ser utilizado neste processo. A cinética de decomposição desta biomassa foi investigada a partir dos dados termogravimétricos obtidos experimentalmente nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15, 20 e 25 °C/min. Para a estimativa dos parâmetros cinéticos foram empregados os modelos de reação global e de energia de ativação distribuída, que apresentaram valores médios de energia de ativação aparente variando entre 148,80 e 166,23 kJ/mol, e o modelo de reações paralelas e independentes (RPI), que indicou a ocorrência de três reações cinéticas distintas que correspondem à degradação dos seus principais componentes. Pelo modelo RPI, os valores de energia de ativação estimados para cada componente foram: celulose (156,78–160,80 kJ/mol), hemiceluloses (98,49–101,74 kJ/mol) e lignina (50,25–57,29 kJ/mol). Ensaio de pirólise analítica do sabugo de milho a 450, 550 e 650°C conduziram à formação predominante de compostos oxigenados, incluindo ácidos, cetonas, fenóis, álcoois e furanos, e revelaram a pouca influência da temperatura na sua conversão térmica. O planejamento fatorial  $3^k$  foi empregado em conjunto com a metodologia da superfície de resposta (RSM) para investigar o efeito da temperatura de reação (450, 550 e 650°C) e da concentração mássica de catalisador (1, 3 e 5 mg de catalisador/mg de biomassa) nas variáveis de resposta, teor de hidrocarbonetos e teor de compostos oxigenados, na pirólise analítica do sabugo de milho. Foram utilizadas duas zeólitas ácidas, HZSM-5 e H $\beta$ . Para ambos catalisadores, os níveis mais altos da temperatura de reação e da concentração mássica de catalisador proporcionaram o aumento da seletividade para hidrocarbonetos ao mesmo tempo em que foram eficazes no processo de desoxigenação dos vapores, resultando no maior teor de hidrocarbonetos e menor teor de compostos oxigenados. A operação da unidade experimental de pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante proporcionou os rendimentos de bio-óleo (16,96%), carvão (22,43%) e gases não condensáveis (60,61%). O bio-óleo de sabugo de milho foi caracterizado como uma mistura complexa de compostos orgânicos, rica em fenóis, que são usados na produção de resinas, adesivos, polímeros e na indústria farmacêutica.

**Palavras-chave:** sabugo de milho, resíduo agroindustrial, pirólise analítica, pirólise rápida, leito fluidizado borbulhante, pirólise catalítica, zeólitas.

---

---

## ABSTRACT

The gradual depletion of fossil fuels and the growing concern about global warming motivated the search for renewable energy sources and alternative technologies for their generation. Thermochemical conversion processes applied to biomass, such as pyrolysis, are a promising and attractive strategy for the use of agro-industrial wastes and the generation of higher value-added products. Thus, this work aimed to study the fast pyrolysis of corn cob, an high and little-used waste. For this purpose, the physicochemical characterization analyses were performed to evaluate the potential application of this biomass in the production of bio-oil. The volatile matter, ash and moisture contents, as well as the contents of cellulose and hemicelluloses, were similar to those of other biomasses already used in fast pyrolysis, and pointed out the corncob as a possible candidate for this process. The decomposition kinetics of this biomass was investigated with the thermogravimetric experimental data obtained at the heating rates of 5, 10, 15, 20 and 25 °C/min. The kinetic parameters were estimated by the global reaction models, which presented mean apparent activation energy values ranging from 148.80 to 166.23 kJ/mol, and by the independent parallel reactions model (IPR), which indicated the occurrence of three reactions with distinct kinetics corresponding to the degradation of its main components. In this case, the estimated activation energy values for each component were: cellulose (156.78–160.80 kJ/mol), hemicelluloses (98.49–101.74 kJ/mol) and lignin (50.25–57.29 kJ/mol). Analytical pyrolysis tests were carried out with the pure biomass at 450, 550 and 650°C and the products were predominantly oxygenated compounds, including acids, ketones, phenols, alcohols, and furans, and revealed the little influence of the temperature on their thermal conversion. The 3<sup>k</sup> factorial design was employed along with the response surface methodology (RSM) to investigate the effect of the reaction temperature (450, 550, and 650°C) and catalyst mass concentration (1, 3, and 5 mg of catalyst/mg of biomass) on the response variables, the hydrocarbons content and oxygenated content, in the corn cob analytical pyrolysis. Two acid zeolites were used, HZSM-5 and H $\beta$ . For both catalysts, the highest levels of the reaction temperature and catalyst mass concentration increased hydrocarbons selectivity while being effective in the vapor deoxygenation process, resulting in higher hydrocarbons content and lower oxygenated content. The operation of the fast pyrolysis experimental unit composed of a bubbling fluidized bed reactor provided the yields of bio-oil (16.96%), char (22.43%) and non-condensable gases (60.61%). The corncob bio-oil was characterized as a complex mixture of organic compounds, with a high content of phenolic compounds that are used in the production of resins, adhesives, polymers and as precursors of the pharmaceutical industry.

**Keywords:** corn cob, agro-industrial wastes, analytical pyrolysis, fast pyrolysis, bubbling fluidized bed reactor, catalytic pyrolysis, zeolites.

---

---

# CAPÍTULO 1

---

---

## INTRODUÇÃO



URANTE séculos a principal fonte energética utilizada no mundo era o carvão, tanto vegetal quanto mineral. Em meados do século XX, as fontes de energia disponíveis começaram a se diversificar com o desenvolvimento da indústria petrolífera. A crise do petróleo, em 1970, deixou evidente a forte dependência mundial em relação aos combustíveis fósseis. Visto que as reservas destes recursos são finitas, iniciou-se a busca por fontes alternativas de energia e processos que substituíssem ou mesmo suprimissem o uso do petróleo e de seus derivados.

Segundo a *International Energy Agency* (IEA, 2018), em 2016, cerca de 80% da matriz energética mundial era baseada em fontes não renováveis (petróleo e seus derivados, gás natural e carvão). No Brasil, embora a matriz energética também demonstre a elevada importância dos combustíveis fósseis, atualmente as fontes renováveis já representam quase a metade de toda a matriz do país (EPE, 2019). As emissões de CO<sub>2</sub> e de outros gases do efeito estufa, produzidas durante a queima dos combustíveis fósseis, são as principais responsáveis pelas mudanças climáticas.

Assim, o gradual esgotamento dos recursos fósseis, a crescente preocupação com os impactos ambientais associados ao aquecimento global e o aumento da demanda mundial de energia, resultado do rápido crescimento da população mundial, contribuíram para as pesquisas e desenvolvimento de novas tecnologias para a geração de energias limpas e renováveis (PARASCANU *et al.*, 2017; SCHROEDER, 2009). Diante deste cenário, o uso de biomassas como fonte alternativa de energia tem ganhado atenção e relevância internacional (LI *et al.*, 2018).

O termo energia de biomassa refere-se a qualquer fonte de energia térmica produzida a partir de materiais orgânicos não fósseis (FIELD, 2008). Biomassas lignocelulósicas são constituídas majoritariamente de celulose, hemiceluloses e lignina, e em menor quantidade

por extrativos, materiais inorgânicos e água, em proporções que variam de acordo com a origem e o tipo de biomassa (CARRIER *et al.*, 2013).

A biomassa e os resíduos representam cerca de 10% do suprimento total de energia primária no mundo (IEA, 2017). Resíduos agrícolas, de madeira, industriais e municipais, constituem algumas das fontes de biomassa e na maioria das vezes estão disponíveis em grandes quantidades e com baixo ou nenhum valor de mercado (ABNISA *et al.*, 2011; MCKENDRY, 2002a; EASTERLY e BURNHAM, 1996). Desta forma, o aproveitamento de biomassas residuais para fins energéticos e também para a obtenção de produtos químicos é interessante tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico, à medida que favorece o surgimento de um novo mercado para esses resíduos.

A cultura do milho é uma das mais amplamente cultivadas no mundo e um dos principais cereais cultivados no Brasil, com quase 18 milhões ha de área plantada. Em nível mundial, o Brasil ocupa a terceira posição entre os países produtores de milho (FAO, 2017; USDA, 2019). Como consequência, uma grande quantidade de sabugos de milho é gerada, embora apenas uma pequena parcela seja utilizada para produzir produtos químicos de valor agregado mais elevado. Muitos estudos reportados na literatura abordam o potencial da aplicação do sabugo de milho em processos de pirólise (MULLEN *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2009; IOANNIDOU *et al.*, 2009; CAO, 2004; LIN *et al.*, 1995).

Dentre os diversos processos termoquímicos disponíveis para a conversão de biomassas em combustíveis, a pirólise rápida se destaca como uma alternativa promissora e relativamente simples, em que a biomassa é convertida, na ausência total ou parcial de oxigênio, em um produto líquido (bio-óleo), gases não condensáveis e um produto sólido (*char*) (BRIDGWATER, 2012).

Os princípios do processo de pirólise rápida incluem temperatura de reação em torno de 500°C, taxas de aquecimento muito altas, curto tempo de residência e rápido resfriamento dos vapores de pirólise (LU *et al.*, 2009). Há milhares de anos o processo de pirólise vem sendo aplicado para a produção de carvão e produtos químicos. No entanto, apenas nos últimos 40 anos foram feitos avanços no processo de pirólise rápida para a produção de líquidos (BRIDGWATER, 2018). O bio-óleo oferece as vantagens de um produto líquido, que pode ser facilmente armazenado e transportado. Além disso, constitui um produto renovável,

biodegradável e que não contribui para o aumento dos níveis de CO<sub>2</sub> na atmosfera (ZHENG *et al.*, 2008; CZERNIK e BRIDGWATER, 2004).

A composição química do bio-óleo é determinada por diversos fatores, incluindo a natureza da biomassa, as condições de reação e a tecnologia empregada para a conversão (MONTROYA *et al.*, 2015). A escolha da matéria-prima que será utilizada no processo de pirólise rápida depende da sua disponibilidade e características físico-químicas, uma vez que a diferente constituição de cada material faz com que ele tenha uma característica específica ao ser pirolisado, em razão da proporção dos seus componentes (PARASCANU *et al.*, 2017; CARVALHO *et al.*, 2014). A caracterização da matéria-prima, portanto, é fundamental não apenas para prever seu comportamento ao ser convertida em combustíveis ou produtos químicos, mas também para selecionar a tecnologia de pirólise rápida mais apropriada (BORÉL *et al.*, 2018).

Para um melhor entendimento do processo de pirólise são realizadas as análises termogravimétricas, que permitem compreender o comportamento térmico da biomassa durante a sua decomposição. Além disso, o conhecimento da cinética de decomposição permite obter informações sobre a conversão da biomassa e os parâmetros cinéticos durante o processo de termoconversão (IONASHIRO, 2005).

Os produtos da decomposição térmica podem ser estudados via pirólise analítica. Esta técnica permite a identificação dos principais compostos formados nas reações de pirólise e fornece informações preliminares para o desenvolvimento do processo de produção de bio-óleo (OLIVEIRA *et al.*, 2015). Permite também investigar a influência de catalisadores na produção de hidrocarbonetos e outros produtos químicos de interesse antes que os experimentos em equipamentos em larga escala sejam realizados (MULLEN e BOATENG, 2010). A composição dos vapores de pirólise analítica é comumente distinta da composição do bio-óleo produzido em sistemas de leito fluidizado, em função, por exemplo, da ocorrência de reações secundárias no processo de fluidização. Na micropirólise, o tempo de residência dos vapores é muito reduzido, garantindo a mínima ocorrência de reações secundárias (PATWARDHAN *et al.*, 2011).

O bio-óleo obtido no processo de pirólise é uma mistura complexa cuja composição inclui água, centenas de compostos orgânicos oxigenados e uma pequena quantidade de cinzas (GARCIA-PEREZ *et al.*, 2007). Embora seja uma fonte alternativa de energia

promissora, seu baixo poder calorífico (16–19 MJ/kg), elevada acidez (pH 2–3), elevada viscosidade e corrosividade, características relacionadas ao seu elevado conteúdo de compostos oxigenados, limitam sua aplicação direta como combustíveis para o transporte (LU *et al.*, 2009; MOHAN *et al.*, 2006). Diferentes catalisadores podem ser utilizados na pirólise para o *upgrade* da qualidade do bio-óleo por meio de reações de desoxigenação. Neste processo, as três principais rotas de reação (desidratação, descarboxilação e descarbonilação) removem o oxigênio dos vapores através da formação de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e CO (RAHMAN *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2009).

Por meio da pirólise catalítica, bio-óleo e produtos químicos de alta qualidade são produzidos a partir de biomassas combinadas com catalisadores capazes de desoxigenar o bio-óleo e aprimorar suas propriedades como combustível. Nos últimos anos, várias zeólitas, incluindo HZSM-5 e H $\beta$ , vêm sendo extensivamente estudadas para pirólise catalítica e se mostraram eficazes em promover reações de craqueamento, resultando em compostos altamente desoxigenados e ricos em hidrocarbonetos, e em um bio-óleo mais estável. A depender da força ácida dos sítios ativos e do tamanho dos poros, as zeólitas possuem maior capacidade de desoxigenação e podem promover o aumento do rendimento de compostos aromáticos (RAHMAN *et al.*, 2018; MIHALCIK *et al.*, 2011).

Tendo em vista os aspectos abordados anteriormente, como forma de contribuir para aproveitamento de resíduos agroindustriais por meio da pirólise, o objetivo geral deste trabalho foi estudar o processo de pirólise rápida do sabugo de milho, tendo como objetivos específicos:

- Avaliar o potencial da aplicação do sabugo de milho na pirólise rápida por meio da sua caracterização físico-química.
- Estudar a cinética de decomposição do sabugo de milho empregando modelos de reação global, energia de ativação distribuída e reações paralelas e independentes.
- Estudar a pirólise analítica do sabugo de milho e investigar o aprimoramento dos produtos voláteis com o uso de catalisadores (HZSM-5 e H $\beta$ ).
- Analisar o efeito da temperatura e da concentração mássica de catalisador na produção de hidrocarbonetos e de compostos oxigenados, por meio de um planejamento fatorial 3<sup>k</sup>.
- Pirolisar em reator de leito fluidizado borbulhante a amostra de sabugo de milho e realizar a análise qualitativa do bio-óleo e do resíduo sólido obtido.

---

---

## CAPÍTULO 2

---

---

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA



ESTE capítulo, a revisão da literatura apresenta as principais características da biomassa; os processos de termoconversão, em especial a pirólise rápida e a pirólise analítica; o emprego de catalisadores na pirólise rápida de biomassas e as análises termogravimétricas.

#### 2.1 Biomassa

O termo biomassa refere-se a toda matéria orgânica, de origem vegetal ou animal, utilizada com a finalidade de produzir energia. Por meio da fotossíntese, as plantas absorvem a energia do sol e convertem CO<sub>2</sub> e água em nutrientes. Assim, a biomassa pode ser considerada como a matéria orgânica na qual a energia proveniente da luz solar está armazenada nas ligações químicas. Quando as ligações entre as moléculas adjacentes de carbono, hidrogênio e oxigênio são quebradas, a energia química armazenada é liberada (DHYANI e BHASKAR, 2019; MCKENDRY, 2002a).

Como resultado do rápido crescimento populacional e conseqüente aumento na demanda por energia, a busca por fontes alternativas tem se tornado uma questão importante quando se trata do fornecimento de energia nos dias atuais e no futuro. Esta situação, combinada com o gradual esgotamento das reservas de recursos fósseis e com os impactos ambientais provocados pelo seu uso, impulsionaram também os estudos relacionados à conversão de biomassa em energia (PARASCANU *et al.*, 2017). Neste sentido, a biomassa é vista como uma possível substituta aos combustíveis fósseis uma vez que poderia suprir parte da demanda energética de maneira sustentável (OKELLO *et al.*, 2013).

Existem inúmeros tipos de fontes de biomassa disponíveis e com potencial para serem aplicadas na produção de combustíveis e produtos químicos, incluindo resíduos florestais (madeira, principalmente), resíduos agrícolas (resultantes da colheita e do

processamento de alimentos) e agropecuários (esterco de animais), rejeitos industriais e municipais, plantas aquáticas e algas, e muitos outros materiais (VIRMOND *et al.*, 2013). A biomassa como matéria-prima para combustão direta apresenta como vantagem o fato de possuir elevada reatividade. No entanto, quando comparada aos combustíveis fósseis sólidos, a biomassa contém menos carbono e mais oxigênio e possui baixo poder calorífico (DEMIRBAS, 2004).

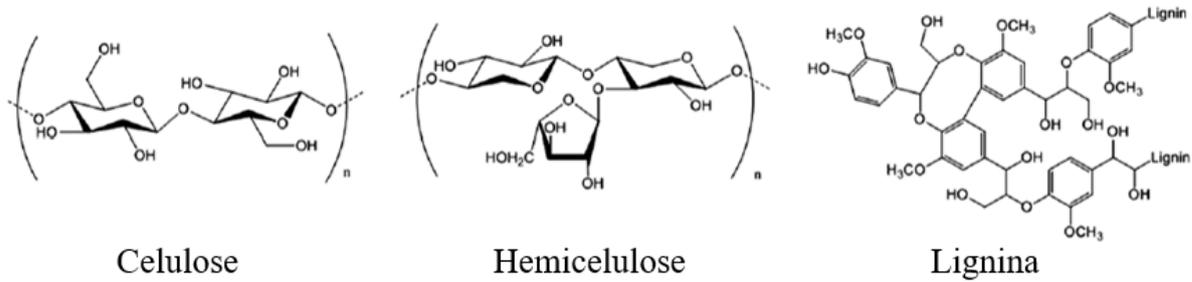
A biomassa é uma fonte renovável que pode ser usada não somente para a produção de calor, energia e combustíveis, mas também para a obtenção de produtos químicos valiosos, ainda hoje produzidos basicamente a partir do petróleo (DHYANI e BHASKAR, 2019; GUEDES *et al.*, 2018). Embora o combustível produzido a partir da biomassa lignocelulósica, por rotas bioquímicas ou termoquímicas, possua menor conteúdo energético, ele constitui um produto com teores de nitrogênio, enxofre e cinzas insignificantes em comparação com o petróleo bruto. Assim, durante a sua combustão, as emissões de SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e fuligem são reduzidas (DHYANI e BHASKAR, 2019). Além disso, a biomassa consome durante o crescimento da planta, através da fotossíntese, a mesma quantidade de CO<sub>2</sub> que é liberada para a atmosfera durante a combustão (DEMIRBAS, 2004). Assim, o processo não contribui efetivamente para o efeito estufa, uma vez que o ciclo de crescimento e combustão é autossustentável.

Diante disso, identificar fontes adequadas de biomassa que possam fornecer alternativas para a produção de energia, visando substituir as fontes convencionais, derivadas de combustíveis fósseis, é fundamental. Apesar das vantagens do emprego da biomassa, existe ainda certa resistência em substituir em larga escala as matérias-primas derivadas do petróleo. Em se tratando dos processos de conversão termoquímica da biomassa, a carência de tecnologias de conversão bem estabelecidas é agravada pela falta de infraestrutura durante a colheita, condicionamento e transporte dos resíduos (SANTOS, 2011).

### **2.1.1 Composição da biomassa**

A biomassa lignocelulósica é formada por paredes celulares que são estruturas complexas, rígidas e fibrosas, constituídas majoritariamente por celulose, hemiceluloses e lignina, e em menor quantidade por extrativos (proteínas, açúcares simples, lipídeos, amido) e uma fração mineral (RITTER, 2008). Os principais componentes da biomassa lignocelulósica são apresentados na Figura 2.1.

Figura 2.1 - Componentes majoritários da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado (BROWN e WANG, 2017).

A composição e as proporções destes componentes variam de acordo com a espécie vegetal, além de serem influenciadas por fatores biológicos como diferenças genéticas dentro de uma mesma espécie e condições de crescimento. Suas diferentes estruturas químicas proporcionam reatividades distintas, tornando a composição relativa de celulose, hemiceluloses e lignina presentes na biomassa, um fator crucial para o processo de pirólise (CARRIER *et al.*, 2011).

Cada material exibe uma característica particular quando é pirolizado devido à proporção dos componentes que o constitui. Os produtos da pirólise da biomassa são uma combinação complexa dos produtos da pirólise individual dos seus componentes, cada um com suas próprias características cinéticas (MOHAN *et al.*, 2006). A Tabela 2.1 apresenta a composição aproximada de alguns materiais lignocelulósicos e a Figura 2.2 ilustra algumas biomassas comumente empregadas no processo de pirólise.

Tabela 2.1 - Biomassas empregadas no processo de pirólise.

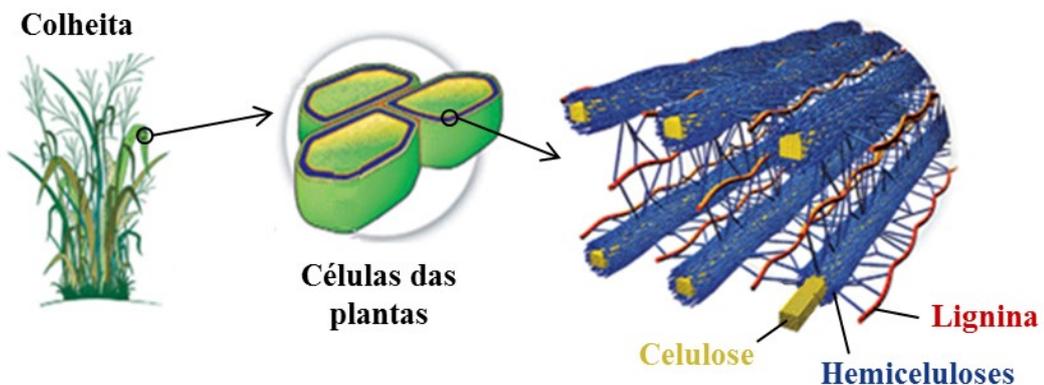
Resíduos lignocelulósicos	Celulose (%)	Hemiceluloses (%)	Lignina (%)	Extrativos (%)	Cinzas (%)	Referência
Palha de arroz	37,0	16,5	13,6	13,1	19,8	QU <i>et al.</i> , 2011
Palha de milho	42,7	23,2	17,5	9,8	6,8	QU <i>et al.</i> , 2011
Casca de amêndoa	50,7	28,9	20,4	2,5	–	Demirbas, 2004
Madeira de faia	45,3	31,2	21,9	1,6	–	Demirbas, 2004
Casca de avelã	26,8	30,4	42,9	3,3	–	Demirbas, 2004

Figura 2.2 - Biomassas empregadas no processo de pirólise.



Os componentes das fibras lignocelulósicas estão fortemente ligados entre si e a pirólise é uma reação térmica que tem como objetivo quebrar essas ligações (CARDOSO, 2012). A estrutura simplificada da parede celular do material lignocelulósico é apresentada na Figura 2.3.

Figura 2.3 - Esquema estrutural simplificado da parede celular do material lignocelulósico.

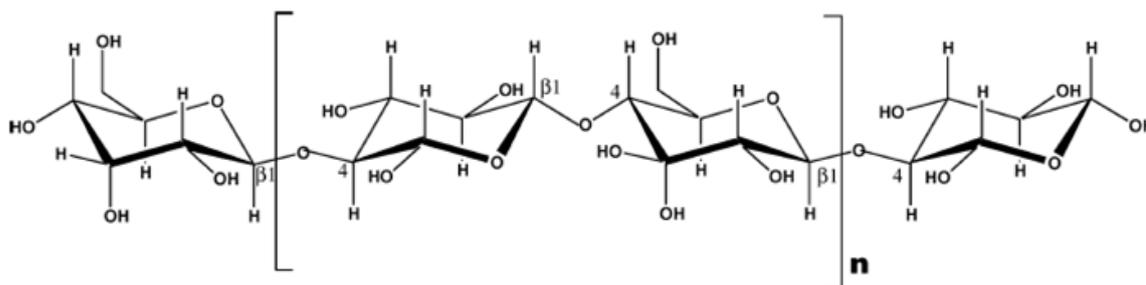


Fonte: Adaptado (RITTER, 2008).

## Celulose

A celulose ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub>, principal componente da parede celular dos vegetais (38–50%), é um polissacarídeo de alto peso molecular que consiste de uma longa cadeia linear de repetidas unidades de D-glicose (~10.000) unidas por ligações glicosídicas β-1,4 que, por sua vez, tendem a se degradar a elevadas temperaturas (HAMEED *et al.*, 2019; WANG e LUO, 2017; BASU, 2010; RITTER, 2008; MOHAN *et al.*, 2006). Fibras de celulose fornecem resistência aos vegetais e são compostas por um grande número de microfibras ordenadas paralelamente e ligadas entre si por pontes de hidrogênio. As microfibras formam uma estrutura cristalina que impede a entrada de água e de outros solventes. A Figura 2.4 representa a estrutura polimérica da celulose, formada por monômeros de glicose.

Figura 2.4 - Estrutura química da celulose.



Fonte: Adaptado (MOHAN *et al.*, 2006).

A degradação majoritária da celulose ocorre em torno de 240–390°C. Inicialmente, a celulose é decomposta formando celulose ativada. Em seguida, dois mecanismos simultâneos ocorrem, a despolimerização e a fragmentação. São produzidos levoglucosan e anidroaçúcares (VAMVUKA *et al.*, 2003). Outros açúcares, tais como levoglucosenona e 1,4:3,6-dianidro-α-d-glucopiranosse, podem ser produzidos tanto pela pirólise primária da celulose, quanto pela pirólise secundária do levoglucosan (KAWAMOTO e MURAYAMA, 2003). Furfural, 5-hidroximetilfurfural, hidroxiacetona e acetaldeído são compostos relativamente abundantes nos produtos da pirólise rápida da celulose (WANG e LUO, 2017).

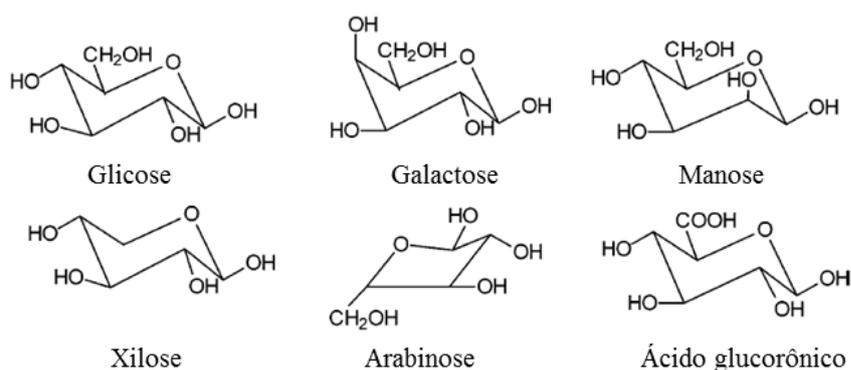
## Hemiceluloses

As hemiceluloses ( $C_5H_8O_4$ )<sub>n</sub> constituem de 23 a 32% (massa) da biomassa lignocelulósica e distribuem-se transversalmente em camadas ao longo da parede celular,

constituindo um retículo entre celulose e lignina em toda a estrutura da biomassa (HAMEED, *et al.*, 2019; WANG e LUO, 2017; DI BLASI e LANZETTA, 1997).

Enquanto a celulose é constituída apenas de glicose em sua estrutura, as hemiceluloses possuem uma composição heteropolissacarídica, ou seja, uma mistura de vários monossacarídeos polimerizados. As hemiceluloses apresentam ramificações com cadeias laterais curtas ao longo da cadeia polimérica principal, consistindo de diferentes açúcares como glicose, manose, galactose, xilose e arabinose, e ácido glucorônico (SÁNCHEZ, 2009; MOHAN *et al.*, 2006). Possuem estruturas complexas, baixo grau de polimerização (~100–200) e peso molecular inferior se comparado ao da celulose (MOHAN *et al.*, 2006). A Figura 2.5 apresenta alguns dos principais componentes das hemiceluloses.

Figura 2.5 - Estrutura química fundamental dos principais componentes das hemiceluloses.



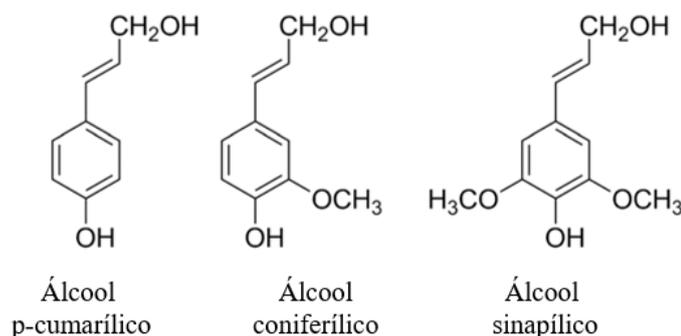
Fonte: Adaptado (MOHAN *et al.*, 2006).

A degradação das hemiceluloses ocorre entre 160 e 360°C e fornece produtos similares aos obtidos na pirólise da celulose. Sendo assim, os mecanismos empregados para descrever a decomposição da celulose também se aplicam para a decomposição das hemiceluloses (SANTOS, 2011; VAMVUKA *et al.*, 2003). Os principais produtos formados na sua degradação são açúcares monoméricos, ácido acético e furfural (SÁNCHEZ, 2009; GARROTE *et al.*, 1999).

## Lignina

A lignina é um heteropolímero amorfo, que não possui uma estrutura química completamente conhecida, não solúvel em água e que é formado por três unidades diferentes de fenilpropano, que exibem a estrutura do cumaril, coniferil (guaiacil) e sinapílico (siringil), como mostra a Figura 2.6. Constitui de 15 a 25% (massa) da biomassa lignocelulósica.

Figura 2.6 - Principais álcoois precursores da estrutura da lignina.



Fonte: Adaptado (BROWN e WANG, 2017).

A lignina possui estrutura polifenólica altamente ramificada, suas cadeias se distribuem em todas as direções e formam uma estrutura macromolecular tridimensional, diferentemente da estrutura linear da cadeia da celulose. Atua como aglutinante para a aglomeração de componentes celulósicos fibrosos, proporcionando suporte estrutural e impermeabilidade, de forma a produzir uma barreira impenetrável na parede celular da planta, importante para a proteção contra a rápida destruição microbiana ou fúngica das fibras (HAMEED *et al.*, 2019; WANG e LUO, 2017; MOHAN *et al.*, 2006; FENGEL e WEGENER, 1989).

A degradação da lignina ocorre de forma gradual entre 200 e 850°C (VAMVUKA *et al.*, 2003). Os produtos da pirólise da lignina são quase que exclusivamente fenóis, sendo estes mais complexos do que os fenóis produzidos na pirólise da celulose e hemiceluloses.

### Outros subcomponentes da biomassa

Além dos três principais macrocomponentes, a biomassa também é composta por uma pequena quantidade de extrativos. Estes compostos possuem baixo peso molecular e pertencem aos componentes não estruturais, isto é, não constituem as paredes celulares ou camadas de células. Atuam como intermediários no metabolismo, como reservas de energia e também na defesa contra ataques de microrganismos e insetos. Os extrativos orgânicos podem ser extraídos por solventes polares (água, cloreto de metileno, álcool) ou apolares (tolueno, hexano). Exemplos de extrativos incluem gorduras, ceras, resinas, proteínas, açúcares simples, amidos, pigmentos e óleos essenciais (WANG e LUO, 2017; MOHAN *et al.*, 2006).

A biomassa apresenta também um pequeno conteúdo mineral, constituído de matéria inorgânica encontrada entre as cadeias carbônicas e que ao final do processo de pirólise resulta nas cinzas. Segundo Wang e Luo (2017), os principais sais inorgânicos das plantas, e que acabam nas cinzas, apresentam teor e composição que variam de acordo com a biomassa. Os principais elementos inorgânicos presentes na biomassa são potássio, cálcio, sódio, magnésio, silício, fósforo, enxofre, ferro, cobre, alumínio e manganês, e normalmente são encontrados na forma de silicatos, carbonatos e sulfatos (MESA-PÉREZ, 2004).

O efeito das cinzas na conversão termoquímica da biomassa ainda não é totalmente conhecido, embora existam evidências de que estas possuem um efeito catalítico na degradação térmica da biomassa durante a pirólise (VENDERBOSCH e PRINS, 2010). A sílica nas cinzas altera as propriedades térmicas e a estrutura porosa do carvão e, conseqüentemente, a sua reatividade (RAVEENDRAN *et al.*, 1996).

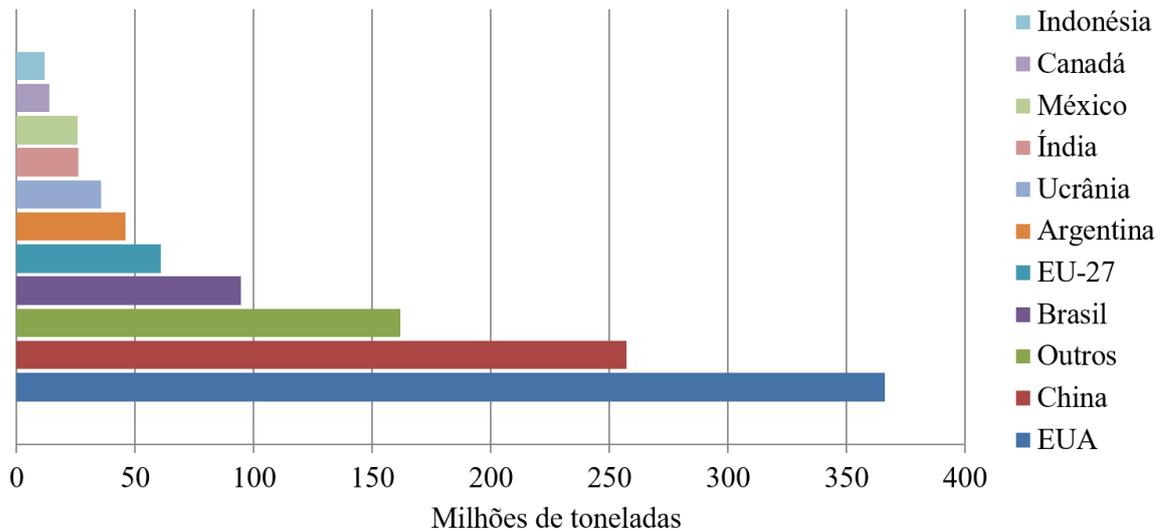
### **2.1.2 Sabugo de milho**

O milho (*Zea mays*) é originário da região andina da América Central e pertence à família *Gramineae*. Cereal básico para a nutrição humana e animal, o milho pode ser cultivado em diversos tipos de solo, clima ou altitude. Sua produtividade depende da fertilidade do solo, de fatores climáticos e do gerenciamento das colheitas. É o principal insumo do setor de criação animal, além de ser utilizado também na alimentação humana, sob a forma de seus derivados, como óleo, fubá, farinha e amido.

Em função das suas diferentes aplicações (alimentação humana, animal, indústria e ainda bioenergia), o milho é uma das culturas mais significativas em todo o mundo. Estima-se que de outubro de 2018 a setembro de 2019 tenham sido produzidas 1099,6 milhões de toneladas de milho em todo o mundo (USDA, 2019). A Figura 2.7 ilustra a produção mundial de milho neste período.

Um dos principais produtos no conjunto da agricultura brasileira, o milho é o terceiro produto agrícola mais produzido, ficando atrás somente da cana de açúcar e da soja. De acordo com a FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*), em 2017, a área plantada com milho no Brasil foi correspondente a 17,39 milhões de hectares. O milho é produzido em praticamente todas as grandes regiões do país, e representa cerca de 40% do atual volume produzido de grãos e 28% da área plantada.

Figura 2.7 - Produção mundial de milho em 2018-2019, em milhões de toneladas.



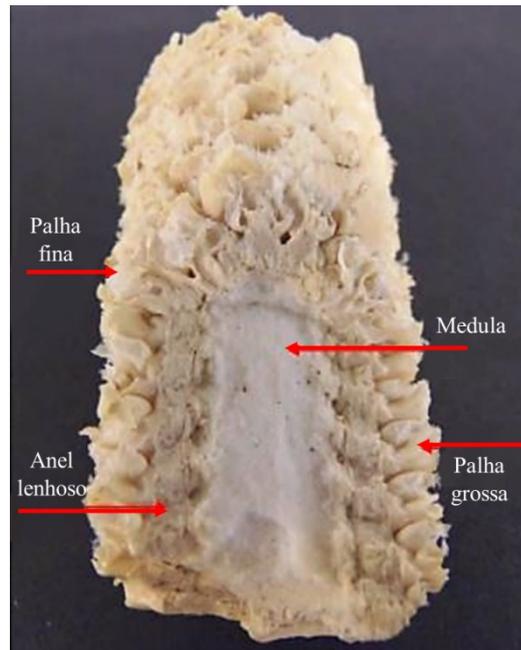
Fonte: Adaptado (USDA, 2019).

E sendo uma das maiores culturas do país, é responsável também pela geração de grande quantidade de resíduos. Um dos maiores problemas atuais na agroindústria é, de maneira geral, a pouca preocupação do setor em relação à geração de resíduos e seu posterior destino e/ou tratamento. Koopmans e Koppejan (1997) mencionam uma produção de 2,2 t de biomassa por tonelada de grãos de milho colhidos, com umidade em torno de 11%, o que equivale a 1,96 t de biomassa em base seca, por tonelada de grãos de milho. Os resíduos do processamento do milho são constituídos basicamente por partes da planta que não possuem uso direto, isto é, palhas, folhas, colmos (caules) e sabugos. Para cada 100 kg de espigas de milho, aproximadamente 18 kg correspondem aos sabugos (AGUIAR, 2010).

O sabugo é a parte central da espiga, onde estão presos os grãos de milho. Estruturalmente, o sabugo de milho é subdividido em quatro partes: palha fina, palha grossa, anel lenhoso e medula (SOUZA *et al.*, 2019), conforme a Figura 2.8.

O sabugo de milho é um dos resíduos da agricultura que ainda não tiveram o seu potencial totalmente explorado. Apesar de bastante abundante, apenas uma pequena parcela destes resíduos agrícolas tem sido usada para a produção de químicos de alto valor agregado, sendo a maioria descartada de forma inadequada, deixada para decomposição nos próprios campos após a colheita dos grãos ou utilizada para geração de energia por meio da combustão direta (JANSEN e LÜBBERSTEDT, 2011; KALIYAN, 2010; LIN *et al.*, 1995).

Figura 2.8 - Componentes do sabugo de milho.



Fonte: Adaptado (SOUZA *et al.*, 2019).

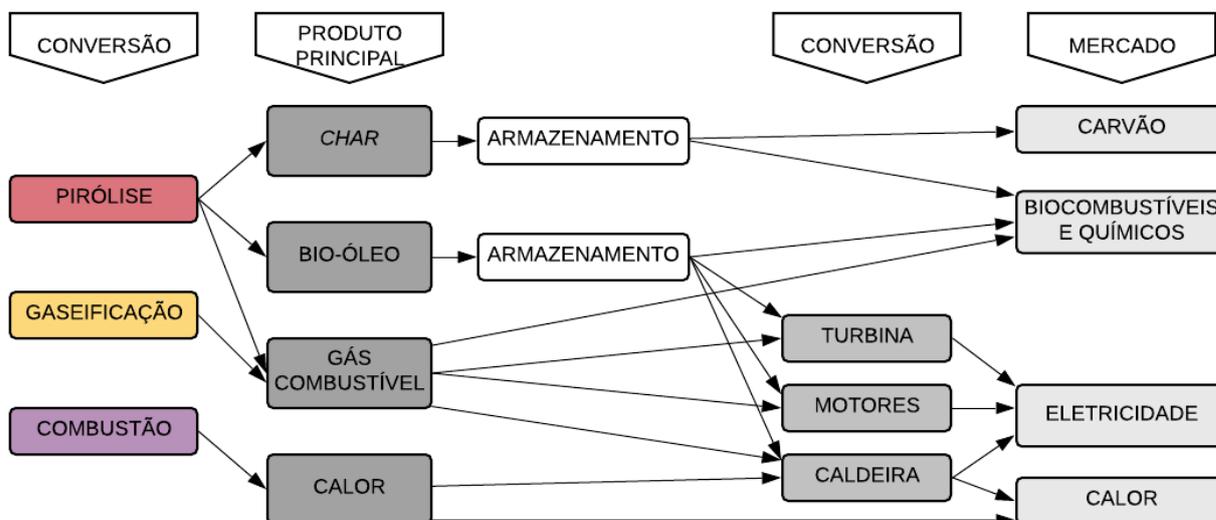
Medidas legais estão sendo tomadas em vários países para proibir a queima de sabugos de milho (WACHIRAPAKORN *et al.*, 2016). Há 70 anos, Lenz (1948) já destacava a importância de utilizar os sabugos de milho como matéria-prima para a indústria química (para a produção do composto químico furfural, por exemplo) e produção de combustíveis de maior qualidade. Uma alternativa para a utilização dos resíduos do processamento do milho, em particular os sabugos, é o emprego desta fonte de biomassa residual em processos de conversão termoquímica, como a pirólise rápida.

## 2.2 Processos de conversão térmica

A biomassa pode ser convertida em energia, combustível ou gases desejáveis por meio de diferentes processos. Enquanto o processamento termoquímico utiliza calor e catalisadores para promover a conversão da biomassa em combustíveis e produtos químicos, o processamento bioquímico emprega enzimas e microrganismos (BROWN e WANG, 2017).

Os processos termoquímicos promovem, de maneira eficiente e economicamente promissora, a conversão da biomassa em energia, usada para diferentes aplicações (GUEDES *et al.*, 2018). Os principais processos termoquímicos disponíveis para a conversão da biomassa são combustão, gaseificação e pirólise, conforme apresentado na Figura 2.9.

Figura 2.9 - Processos e principais produtos da conversão térmica de biomassa.



Fonte: Adaptado (BRIDGWATER, 2012).

Segundo McKendry (2002b), a forma como o produto será utilizado é que determina o tipo mais indicado de processo termoquímico, seguido da composição e da quantidade de biomassa disponível. Ou seja, são os requisitos finais, padrões ambientais, condições econômicas e fatores específicos do projeto que determinam a escolha do processo de conversão termoquímica (BALOCH *et al.*, 2018).

A combustão direta de biomassa fornece calor para a produção de vapor e consequente geração de eletricidade (BRIDGWATER, 2000). A combustão consiste em uma reação rápida na qual o carbono e o hidrogênio presentes no combustível reagem com o oxigênio formando gás carbônico, água e liberando calor útil (BASU, 2010).

Embora seja uma tecnologia comercialmente bem desenvolvida, os processos de combustão envolvem algumas desvantagens. Problemas como a queima de combustíveis que possuem elevado teor de umidade, aglomeração e incrustações de cinzas no interior das paredes da fornalha e tubulações, devido à presença de metais alcalinos na biomassa, são alguns dos obstáculos associados a este processo (BROWN, 2011).

Um gás combustível é produzido por gaseificação e pode ser queimado para gerar calor ou ser usado em um motor ou turbina para gerar eletricidade. Neste processo, a biomassa sólida é convertida em gases por meio da oxidação parcial a altas temperaturas. A quantidade de oxigênio presente é cuidadosamente controlada no processo de decomposição da biomassa em gases de síntese. Por ser mais reativa, a biomassa é gaseificada mais

facilmente que o carvão, devido ao seu teor mais elevado de materiais voláteis. Uma das vantagens da gaseificação é a sua flexibilidade de aplicação, que abrange a geração de energia, a produção de hidrogênio e a síntese de combustíveis e produtos químicos (BROWN, 2011; MOHAN *et al.*, 2006).

O processo de gaseificação da biomassa ocorre na faixa de temperaturas de 500–1300°C. Hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e água são produzidos por gaseificação. Hidrocarbonetos também são formados, especialmente nas faixas mais baixas de temperaturas em reatores de leito fluidizado. Materiais particulados, metais alcalinos e pesados, óleos, alcatrão e condensados aquosos são alguns dos produtos indesejáveis da gaseificação (BASU, 2010; KLASS *et al.*, 1998).

A pirólise se distingue da combustão e da gaseificação por ser um processo em que a degradação térmica de um material sólido ocorre formando carvão, bio-óleo e gases não condensáveis, e a depender das condições operacionais do reator, um deles pode ter o rendimento maximizado. O principal objetivo do processo de pirólise é a obtenção de produtos com densidade energética superior e propriedades energéticas melhores do que aquelas da biomassa precursora (KIMURA *et al.*, 2009). Uma visão mais detalhada do processo de pirólise é abordada na seção 2.3.

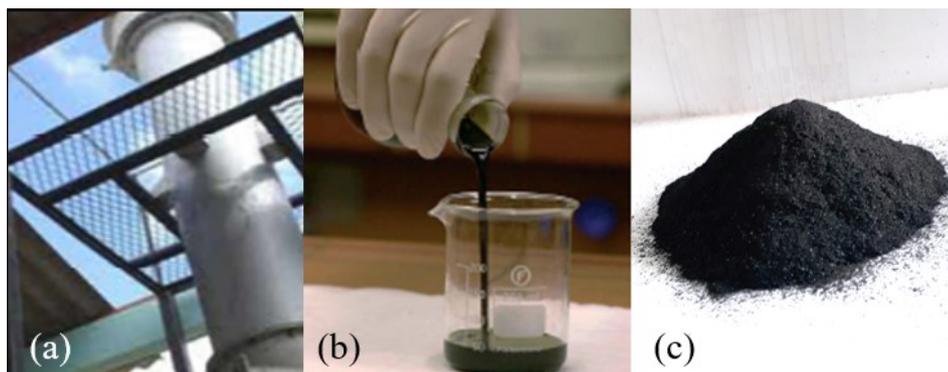
## 2.3 Pirólise

A pirólise consiste na decomposição térmica dos componentes da biomassa, que ocorre na ausência total ou parcial de oxigênio, e produz uma mistura de gases ricos em hidrocarbonetos, um líquido oleoso composto por centenas de compostos orgânicos oxigenados (bio-óleo) e um resíduo sólido rico em carbono (carvão ou *char*), como ilustrado na Figura 2.10 (COLLARD *et al.*, 2014; BRIDGWATER, 2012; DEMIRBAS, 2004). A pirólise ocorre na ausência total de oxigênio, exceto nos casos em que a combustão parcial é permitida para fornecer a energia térmica necessária para este processo (BASU, 2010).

Sob perspectiva macroscópica, a decomposição da biomassa tem início com uma etapa de secagem, em que o aquecimento até 100°C provoca a evaporação da umidade livre. Em seguida, após o estágio inicial de liberação da água ligada e gases de baixo peso molecular (CO e CO<sub>2</sub>), ocorre a pirólise primária, em que as macromoléculas da biomassa se decompõem em carvão, gases condensáveis (vapores e precursores do líquido pirolítico) e

gases não condensáveis. Por fim, ocorre a pirólise secundária, caracterizada pela quebra secundária das moléculas dos gases condensáveis mediante reações de isomerização, condensação ou polimerização em carvão adicional e gases não condensáveis (BORÉL, 2018).

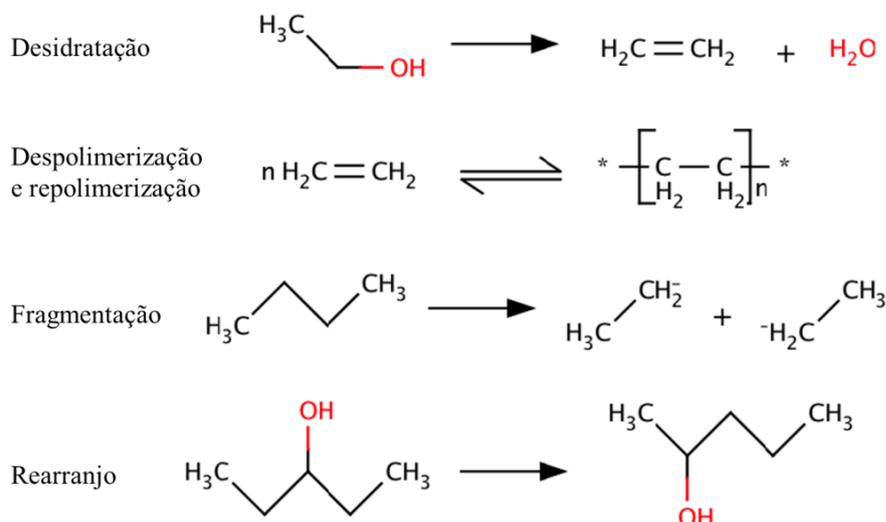
Figura 2.10 - Principais produtos obtidos no processo de pirólise: (a) gases, (b) bio-óleo e (c) finos de carvão (*char*).



Fonte: Adaptado (SANTOS, 2011; VENDERBOSCH e PRINS, 2010).

As reações pirolíticas são complexas e não totalmente compreendidas devido à faixa de temperaturas de reação e à composição complexa da biomassa, mas geralmente é identificada a ocorrência simultânea de reações de desidratação, despolimerização, repolimerização, fragmentação, rearranjo e condensação (DICKERSON e SORIA, 2013), como representado na Figura 2.11.

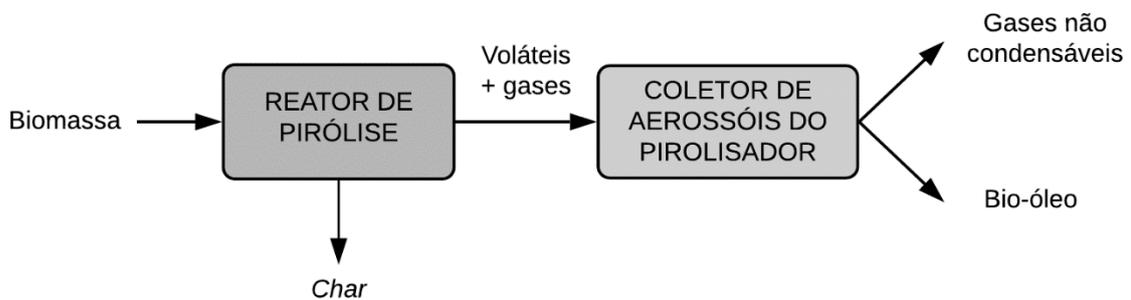
Figura 2.11 - Representação das reações de pirólise.



Fonte: Adaptado (DICKERSON e SORIA, 2013).

Três produtos são sempre produzidos na pirólise, mas as proporções podem ser variadas em uma ampla faixa pelo ajuste dos parâmetros do processo. Temperaturas de processo mais baixas e tempos de residência mais longos favorecem a produção de carvão. Altas temperaturas e tempos de residência mais longos aumentam a conversão de biomassa em gás, enquanto temperaturas intermediárias e tempos de residência de vapor mais curtos são condições ótimas para a produção de líquidos (BRIDGWATER, 2012). A Figura 2.12 ilustra o processo de pirólise e seus produtos.

Figura 2.12 - Esquema simplificado do processo de pirólise.



A definição dos parâmetros operacionais (temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência dos vapores) configura diferentes tipos de pirólise, e conseqüentemente, diferentes rendimentos dos produtos são obtidos, como pode ser observado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Tipos de pirólise e seus respectivos rendimentos dos produtos (em peso).

Tipo	Condições	Rendimento		
		Líquido	Sólido	Gases
Rápida	~500°C, curto tempo de residência dos vapores quentes (< 2 s)	75% (bio-óleo)	12% <i>char</i>	13%
Intermediária	~400°C, tempo de residência dos vapores quentes: 5–20 s	40% (em duas fases)	40% <i>char</i>	20%
Carbonização	~400°C, longo tempo de residência dos vapores (horas)	30% (em duas fases)	35% <i>char</i>	35%
Gaseificação	~750–900°C, curto tempo de residência dos vapores quentes (5 s)	Mínimo	Até 2% <i>char</i>	Até 98%
Torrefação	~250–300°C, tempo de residência dos sólidos: até 30 min	0% (vapores condensados: até 15%)	70–80% sólidos	15%

Fonte: BRIDGWATER (2018).

## 2.4 Pirólise rápida

Embora os estudos sobre pirólise rápida tenham tido início em 1875, o progresso significativo no seu desenvolvimento para a produção de bio-óleo data apenas da década de 1980 (BROWN e WANG, 2017). O crescente interesse na produção de um combustível líquido a partir de biomassa motivaram os estudos acerca desta tecnologia.

A pirólise rápida da biomassa é conduzida quando o bio-óleo, um líquido marrom escuro com poder calorífico aproximadamente 50% inferior ao de um óleo combustível convencional, é o principal produto desejado. Minimizar a quebra adicional dos produtos de pirólise em compostos não condensáveis é fundamental. Assim, à medida que a biomassa se decompõe rapidamente gerando voláteis, estes são removidos da zona de reação e condensados imediatamente para evitar qualquer decomposição secundária (DHYANI e BHASKAR, 2019; DHYANI e BHASKAR, 2018; BRIDGWATER e PEACOCKE, 2000).

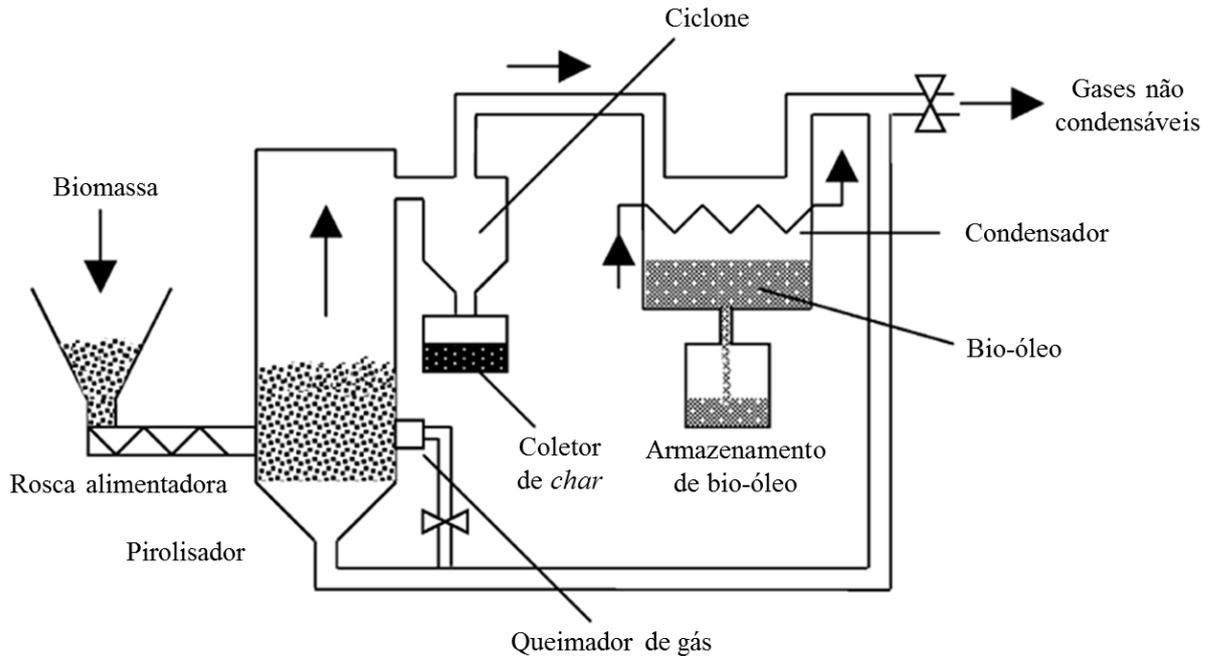
Na pirólise rápida, os parâmetros do processo são cuidadosamente controlados para fornecer altos rendimentos de líquido (MOHAN *et al.*, 2006; BRIDGWATER e PEACOCKE, 2000):

- Altas taxas de aquecimento e de transferência de calor para as partículas de biomassa. Esta condição implica que as partículas sejam pequenas o bastante para que o rápido aquecimento da biomassa seja alcançado. Este é um requisito necessário uma vez que a biomassa tem baixa condutividade térmica.
- Temperatura cuidadosamente controlada, em torno de 500°C.
- Curto tempo de residência dos vapores (< 2 s) para minimizar as reações secundárias de craqueamento dos produtos da pirólise. Isto pode ser alcançado através da rápida remoção dos produtos da pirólise do meio reacional, seguido pela rápida condensação dos vapores para formar o bio-óleo.

A Figura 2.13 ilustra o processo de pirólise por meio de um esquema de uma planta típica de pirólise rápida. A biomassa é alimentada no reator contendo sólidos inertes aquecidos (leito fluidizado borbulhante) que promovem o rápido aquecimento da biomassa até a temperatura de pirólise, na qual a decomposição se inicia. Os voláteis liberados na decomposição da biomassa deixam o reator, enquanto o carvão produzido permanece parcialmente no reator e outra parte é elutriada com os vapores e gases. O carvão pode atuar como um catalisador promovendo o craqueamento secundário dos vapores gerados na

pirólise. Por este motivo, o uso de um sistema eficaz de separação de sólidos é essencial (MOHAN *et al.*, 2006). As partículas de carvão arrastadas são separadas dos vapores e gases usando ciclones de um ou vários estágios. Em seguida, os vapores e gases são resfriados.

Figura 2.13 - *Layout* simplificado de uma planta de pirólise rápida em leito fluidizado.



Fonte: Adaptado (BASU, 2010).

Os vapores são condensados como bio-óleo e os gases não condensáveis deixam a câmara como produto gasoso. Esses gases (contendo  $H_2$  e  $CO$ ) podem, por exemplo, ser queimados e a energia liberada pode ser utilizada para aquecer o reator de pirólise. Da mesma forma, o carvão pode ser coletado como um produto comercial ou queimado em uma câmara de combustão separada para fornecer calor a unidade (BASU, 2010).

#### 2.4.1 Produtos da pirólise rápida

##### Carvão (*char*)

O carvão ou *char*, um dos produtos da pirólise rápida, é o resíduo sólido rico em carbono que permanece após o desprendimento dos voláteis liberados pela biomassa (DHYANI e BHASKAR, 2018). O carvão apresenta poder calorífico superior em torno de  $29 \text{ MJ kg}^{-1}$ , a depender da matéria-prima da biomassa, e pode ser usado como combustível sólido (ENCINAR *et al.*, 2009; HAYKIRI-ACMA, 2009).

Além da sua aplicação como combustível, o *char* pode ser usado também para a produção de carvão ativado, como fertilizante e para a correção do solo, ou ainda como sequestrante de carbono, atenuando as emissões de gases do efeito estufa, além de melhorar a capacidade de retenção de água em diferentes solos. A adição de *char* ao solo repõe carbono, nitrogênio e micronutrientes (magnésio, fósforo, potássio, ferro) que se esgotam após várias colheitas (DHYANI e BHASKAR, 2018; IOANNIDOU *et al.*, 2009).

### **Gases não condensáveis**

Os produtos não condensáveis das reações de pirólise contêm principalmente gases como hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etano e etileno, resultantes do craqueamento dos componentes principais da biomassa (PARK *et al.*, 2012; ISLAM *et al.*, 2010; IOANNIDOU *et al.*, 2009). Os gases não condensáveis são formados também a partir do craqueamento do alcatrão, da decomposição do *char* e das reações secundárias entre as diversas espécies formadas durante a pirólise (BASU, 2010).

Yang *et al.* (2007) observaram que as hemiceluloses, por apresentarem maior número de grupos carboxila, conduzem a um maior rendimento de CO<sub>2</sub>. A celulose é responsável pelo maior rendimento de CO, atribuído principalmente ao craqueamento térmico de grupos carbonila e carboxila. Já a pirólise da lignina é responsável pela maior liberação de H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, em função da presença de grupos funcionais com anel aromático e grupos metoxila (DHYANI e BHASKAR, 2018). A formação de alcanos e alcenos depende da temperatura de reação, e normalmente ocorre em temperaturas acima de 450°C. De maneira geral, compostos com cadeias com mais de cinco átomos de carbono não são identificados nesta fração (MAITY, 2015; YIN *et al.*, 2013).

Os gases não condensáveis apresentam poder calorífico em torno de 10 MJ kg<sup>-1</sup>, podendo ser usados, como mencionado anteriormente, para fornecer calor adicional ao reator de pirólise, para geração de eletricidade, ou como combustível industrial em turbinas a gás e motores (BRIDWATER, 2012; BASU, 2010; ENCINAR *et al.*, 2009).

### **Bio-óleo**

Parte dos vapores de pirólise é condensada dando origem a um líquido com odor de fumaça, conhecido como bio-óleo. Esta mistura complexa é derivada das reações rápidas e

simultâneas de despolimerização e fragmentação dos componentes principais da biomassa: celulose, hemiceluloses e lignina (DHYANI e BHASKAR, 2019; BASU, 2010; LU *et al.*, 2009).

O bio-óleo é um combustível limpo e apresenta várias vantagens do ponto de vista ambiental sobre os combustíveis fósseis: é neutro em relação às emissões de CO<sub>2</sub>; não são geradas emissões de SO<sub>x</sub>, uma vez que a biomassa lignocelulósica contém quantidades insignificantes de enxofre; além disso, biocombustíveis geram pelo menos 50% menos emissões de NO<sub>x</sub> do que o óleo diesel (ISLAM *et al.*, 2010; DEMIRBAS, 2004; PÜTÜN, 2002).

Quimicamente, os bio-óleos são compostos de água, algumas partículas sólidas e centenas de compostos orgânicos oxigenados incluindo ácidos, álcoois, cetonas, aldeídos, fenóis, éteres, ésteres, açúcares, furanos, além de compostos nitrogenados e compostos multifuncionais (ISLAM *et al.*, 2010; LU *et al.*, 2009). Vários destes compostos estão diretamente relacionados às propriedades indesejáveis do bio-óleo como elevada acidez (pH 2–3), elevada viscosidade, elevado teor de água, baixo poder calorífico, corrosividade e instabilidade química (RAHMAN *et al.*, 2018). Essas propriedades indesejadas limitam a aplicação direta do bio-óleo como combustível.

Como pode ser observado, em termos de composição química os bio-óleos são totalmente diferentes dos combustíveis de petróleo, justificando a grande diferença em suas propriedades. A composição elementar do bio-óleo se assemelha à da sua biomassa de origem e não à dos óleos derivados do petróleo (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004). A decomposição da celulose leva à formação de levoglucosan e furfural, que são considerados compostos orgânicos valiosos em termos de qualidade do combustível derivado do bio-óleo (ABU BAKAR e TITILLOYE, 2013). Os compostos fenólicos são produzidos através da despolimerização da lignina e das reações de craqueamento. Guaiacol e seus compostos alquilados são os compostos fenólicos mais importantes presentes no bio-óleo, por serem capazes de se transformar por meio de reações secundárias em fenóis alquilados e compostos aromáticos, que são desejáveis para a qualidade do bio-óleo. O ácido acético, normalmente o principal ácido presente nos bio-óleos, é formado pela desacetilação das hemiceluloses (BERTERO *et al.*, 2014).

A composição química do bio-óleo depende de muitos fatores: tipo de biomassa, pré-tratamento da matéria-prima (tamanho e forma das partículas, teor de umidade e cinzas), condições de pirólise (temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência), entre outros (LU *et al.*, 2009).

#### 2.4.2 Propriedades do bio-óleo

As propriedades físicas do bio-óleo são apresentadas na Tabela 2.3 em comparação com as propriedades de um óleo combustível pesado.

Tabela 2.3 - Propriedades físicas do bio-óleo e de um óleo combustível pesado.

Propriedade	Bio-óleo da pirólise	Óleo combustível pesado
Teor de água (%)	20–30	~0
pH	2–3	–
Densidade (15°C) (kg/dm <sup>3</sup> )	1,10–1,30	0,99–0,995
Viscosidade (40°C) (cSt)	15–35	180–420
Cinzas (%)	0,01–0,1	0,08 (máx)
Sólidos suspensos (%)	<0,5	–
PCS* (MJ/kg)	16–19	40
Composição elementar (%)		
C	54–58	85
H	5,5–7,0	11
O	35–40	1,0
N	0–0,2	0,3

\*PCS: Poder calorífico superior

Fonte: Adaptado (DHYANI e BHASKAR, 2019; XIU e SHAHBAZI, 2012).

#### 2.4.3 Características do bio-óleo

As características particulares do bio-óleo precisam ser levadas em consideração a depender da aplicação. Algumas delas são apresentadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Características do bio-óleo.

Características	Causa	Efeito
Acidez ou baixo pH	Ácidos orgânicos derivados da degradação dos biopolímeros.	Corrosão de tanques e tubulações.
Envelhecimento	Ocorrência de reações secundárias incluindo reações de polimerização.	Aumento da viscosidade em função das reações secundárias; possível separação de fases.
Metais alcalinos (cinzas)	Praticamente todos os metais alcalinos estão presentes no <i>char</i> , então isso não é um grande problema. Elevada presença de cinzas. Separação incompleta de sólidos.	Envenenamento do catalisador; deposição de sólidos em combustão; erosão e corrosão; formação de incrustações; danos a equipamentos.
<i>Char</i>	Separação incompleta de <i>char</i> durante o processo.	Envelhecimento do bio-óleo; sedimentação; inativação do catalisador; incrustação; contaminação por metais alcalinos.
Viscosidade	Composição química do bio-óleo. Reações de envelhecimento.	Viscosidade elevada e que tende a aumentar com o tempo; alto custo de bombeamento.
Baixa razão H/C	A biomassa possui baixa razão H/C e os produtos de degradação térmica reproduzem essa proporção.	Etapa de <i>upgrading</i> para hidrocarbonetos é mais difícil.
Miscibilidade com hidrocarbonetos muito baixa	Natureza altamente oxigenada do bio-óleo.	Não se mistura com hidrocarbonetos, tornando mais difícil a integração em uma refinaria.
Elevado teor de oxigênio	A composição da biomassa possui alto teor de oxigênio, portanto, os produtos de degradação térmica também o terão.	Baixa estabilidade; baixa miscibilidade com hidrocarbonetos; baixo poder calorífico.
Separação de fases ou não homogeneidade	Elevado teor de água. Elevado teor de cinzas. Baixa separação de <i>char</i> .	Separação de fases; inconsistência no manuseio, armazenamento e processamento.
Cloro	Contaminantes presentes na biomassa.	Contaminação do catalisador durante a etapa de <i>upgrading</i> do bio-óleo.
Nitrogênio	Contaminantes presentes na biomassa e ricos em nitrogênio, como proteínas.	Odor desagradável; contaminação do catalisador durante a etapa de <i>upgrading</i> do bio-óleo; emissão de NO <sub>x</sub> durante a combustão.
Enxofre	Contaminantes presentes na biomassa.	Contaminação do catalisador durante a etapa de <i>upgrading</i> do bio-óleo.
Teor de água	Reação de pirólise. Umidade da biomassa.	Efeito complexo sobre a viscosidade e estabilidade: o elevado teor de água reduz o poder calorífico, a estabilidade e aumenta o pH.
Sólidos	Pequenas partículas de <i>char</i> e partículas de inerte do leito, como areia.	Sedimentação.
Corrosão	Fenólicos e aromáticos.	Deterioração de juntas e vedações.
Cheiro ou odor	Aldeídos e outros orgânicos voláteis, muitos deles derivados das hemiceluloses.	Embora não seja tóxico, o cheiro geralmente é desagradável.

Fonte: Adaptado (BRIDGWATER, 2018).

O teor de água presente no bio-óleo é proveniente da umidade da biomassa e também da água produzida pelas reações de desidratação e despolimerização dos seus componentes,

bem como das reações secundárias que ocorrem durante o armazenamento do bio-óleo. Embora a água presente no bio-óleo tenha um efeito positivo na redução da viscosidade, ela possui também um efeito negativo à medida que implica na redução do seu poder calorífico, aumentando o atraso da ignição e diminuindo a taxa de combustão (DHYANI e BHASKAR, 2019; YIN *et al.*, 2013; BERTERO *et al.*, 2012).

O bio-óleo normalmente apresenta alta viscosidade devido à presença de grandes moléculas. O levoglucosan, um composto fortemente oxigenado produzido a partir da pirólise da celulose, afeta significativamente a viscosidade do bio-óleo, causando cristalização à temperatura ambiente. O elevado teor de fenóis de alto peso molecular, derivados das reações de despolimerização da lignina, também colabora para o aumento da viscosidade. As reações químicas que ocorrem a temperaturas mais altas entre componentes reativos, como cetonas e aldeídos, resultam em compostos mais pesados, aumentando a viscosidade e causando instabilidade no armazenamento do bio-óleo (KABAKCI e HACIBEKTAŞOĞLU, 2017; MELLIGAN *et al.*, 2012).

O elevado teor de oxigênio (geralmente de 35 a 40% em peso) implica na baixa relação H/O, provocando a redução da densidade energética do bio-óleo. O conteúdo de oxigênio presente no bio-óleo também é a razão da imiscibilidade com produtos derivados do petróleo (ZABETI *et al.*, 2012). Os compostos oxigenados diminuem o poder calorífico do bio-óleo e a estabilidade (ZHOU *et al.*, 2013).

A composição química, especialmente a quantidade de compostos ácidos, é responsável pela acidez do bio-óleo. O seu pH baixo proporciona características corrosivas nos materiais de aço carbono, alumínio e ferro, o que torna o transporte, a utilização e o armazenamento do bio-óleo uma questão importante (YIN *et al.*, 2013; MELLIGAN *et al.*, 2012).

#### **2.4.4 Aplicações do bio-óleo**

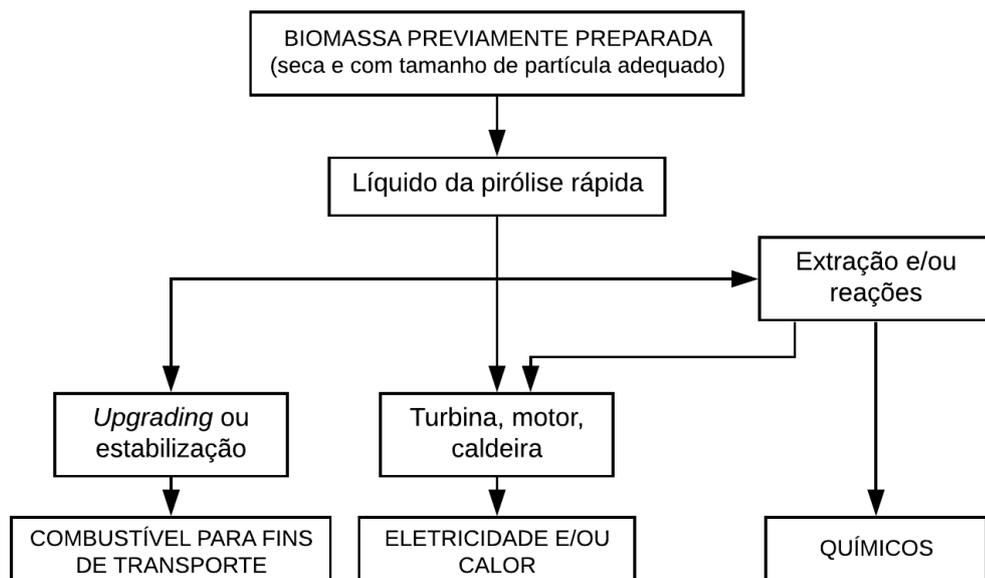
O bio-óleo produzido na pirólise rápida como um substituto ao óleo combustível ou diesel, pode ser aplicado em caldeiras, fornos, motores e turbinas para geração de eletricidade. Como alternativa ao uso do petróleo bruto, o bio-óleo pode ser usado como matéria-prima para a produção de solventes, adesivos e revestimentos. Após o processamento, muitos produtos químicos industrialmente importantes podem ser extraídos do bio-óleo, como os

compostos fenólicos usados na indústria de resinas, nas indústrias alimentícia, farmacêutica e de tintas (DHYANI e BHASKAR, 2018; XIU e SHAHBAZI, 2012). A seguir estão algumas aplicações industriais do bio-óleo:

- Combustível em sistemas de caldeira/queimador/forno para geração de calor.
- Combustível em motores diesel e em turbinas para geração de energia.
- Combustível para fins de transporte após passar pela etapa de *upgrading*.
- Produção de anidroaçúcares como o levoglucosan, que pode ser usado para a fabricação de produtos farmacêuticos, surfactantes e polímeros biodegradáveis.
- Pode ser usado como fumaça líquida e agente aromatizante em produtos alimentícios.
- Produção de produtos químicos, como agroquímicos e fertilizantes.
- Fabricação de adesivos, por exemplo, ligante de asfalto.

A Figura 2.14 resume algumas das possibilidades de aplicação do bio-óleo.

Figura 2.14 - Aplicações do bio-óleo.



Fonte: Adaptado (BRIDWATER, 2003).

#### 2.4.5 *Upgrading* do bio-óleo

Considerando as propriedades do bio-óleo abordadas anteriormente, nota-se que a sua qualidade como combustível é inferior à dos combustíveis derivados do petróleo. Inúmeros estudos sobre o seu aprimoramento e tecnologias para este fim foram desenvolvidos (XIU e SHAHBAZI, 2012).

Uma alternativa promissora para minimizar as características negativas do bio-óleo é realizar o *upgrading* catalítico dos voláteis antes da condensação. Por meio deste processo, o teor de água e de compostos oxigenados do bio-óleo é minimizado, uma vez que o oxigênio é removido como água. A remoção do oxigênio do bio-óleo não só aumenta o seu conteúdo energético, mas também melhora a sua estabilidade. O catalisador ideal deve ser altamente ativo, seletivo para produtos específicos, resistente à desativação, facilmente reciclado e, sobretudo barato (DHYANI e BHASKAR, 2019; DHYANI e BHASKAR, 2018).

Além do *upgrading* catalítico, outras técnicas, tais como emulsificação, hidrotratamento, esterificação, adição de solventes e reforma a vapor foram relatadas na literatura para o aprimoramento do bio-óleo. O *upgrading* do bio-óleo através da emulsificação com óleo diesel implica na redução da viscosidade e aumento do poder calorífico. Chiaramonti *et al.* (2003) estudaram a emulsão de bio-óleo com diesel em diferentes proporções, resultando em emulsões mais estáveis em comparação com o bio-óleo original. Foram relatadas também reduções na viscosidade e corrosividade das emulsões resultantes (JIANG e ELLIS, 2010b). A emulsão bio-óleo/biodiesel utilizando octanol como emulsificante foi estudada por Jiang e Ellis (2010a). Em relação à acidez, viscosidade e teor de água, os autores observaram que a emulsão apresentou valores mais desejáveis para estas propriedades em comparação com o bio-óleo original.

#### **2.4.6 Efeito dos parâmetros de reação na pirólise rápida de biomassa**

Além das características iniciais da biomassa, a composição, a qualidade e o rendimento dos produtos de pirólise são afetados também pelos diferentes parâmetros operacionais, tais como: a temperatura de reação, a taxa de aquecimento, o tempo de residência dos voláteis no reator, a vazão de gás inerte de fluidização, a taxa de alimentação, o uso de catalisadores, entre outros. A seguir são destacados alguns parâmetros cujos efeitos no processo de pirólise são comumente investigados.

##### **Efeito da temperatura de reação**

Baixas temperaturas conduzem a maiores rendimentos de carvão (*char*). Para temperaturas inferiores a 400°C, a pirólise da biomassa ocorre lentamente e os produtos consistem principalmente de carvão e gases não condensáveis. Já o rendimento de bio-óleo passa por um ponto de máximo em função da temperatura. Estudos anteriores confirmaram

que o rendimento máximo de líquido é obtido a temperaturas na faixa de 500 a 550°C. Incrementos na temperatura além desta faixa causam a redução na produção de bio-óleo, sugerindo que reações secundárias da fração líquida e outras reações de decomposição de carvão sejam promovidas com o aumento da temperatura, resultando no aumento do rendimento da fração não condensável e de água em detrimento do bio-óleo em temperaturas acima de 600°C (GUEDES *et al.*, 2018; BALOCH *et al.*, 2018; ZHOU *et al.*, 2013; ENCINAR *et al.*, 2009). Em um estudo de Pütün (2010), rendimentos de bio-óleo de 41, 46 e 43% foram obtidos nas temperaturas de 400, 550 e 700°C, respectivamente. Em temperaturas entre 350 e 400°C, os rendimentos de carvão estavam próximos do máximo, na faixa de 29 a 38,48% (em peso).

### **Efeito da taxa de aquecimento**

A taxa de aquecimento das partículas de biomassa influencia tanto o rendimento quanto a composição dos produtos, uma vez que afeta a transferência de calor. Taxas de aquecimento elevadas aumentam a produção de líquido e diminuem a produção de carvão, o que sugere que a taxa de aquecimento ideal minimiza as reações secundárias, resultando em rendimentos líquidos máximos. Uma taxa de aquecimento mais alta favorece a rápida formação de voláteis, enquanto uma taxa de aquecimento mais baixa proporciona um tempo de permanência mais longo dos voláteis no interior do reator, permitindo assim as reações de repolimerização que formam o carvão (BASU, 2010; ASADULLAH *et al.*, 2010; UZUN e SARIOĞLU, 2009). Debdoubi *et al.* (2006) ao realizarem a pirólise de uma gramínea a 550°C, observaram que, quando a taxa de aquecimento aumentou de 50 para 250°C/min, o rendimento do produto líquido aumentou de 40 para 68,5%.

### **Efeito do tempo de residência e vazão de gás inerte de arraste**

O tempo de residência dos voláteis afeta significativamente o rendimento de bio-óleo. Os voláteis condensáveis, que são liberados da partícula de biomassa no estágio inicial da pirólise rápida, quando expostos a um tempo de residência mais longo, podem sofrer reações secundárias e formar carvão, bio-óleo secundário e gases não condensáveis, resultando no declínio do rendimento de bio-óleo. Assim, remover rapidamente os voláteis da zona de reação é fundamental para minimizar estas reações. Um fluxo de gás de arraste mais alto no processo leva a um menor tempo de residência dos vapores no reator (GUEDES *et al.*, 2018; WANG e LUO, 2017). Um fluxo ótimo de gás inerte de arraste é necessário para obter

o rendimento máximo do produto líquido da pirólise. No estudo realizado por Raja *et al.* (2010) sobre a pirólise em leito fluidizado da torta de pinhão-mansão, o aumento da vazão de gás de 1,25 m<sup>3</sup>/h para 1,75 m<sup>3</sup>/h aumentou o rendimento de bio-óleo de 37,78% (em peso) para 64,25% (em peso) e o rendimento de gases não condensáveis foi reduzido de 58,8% (em peso) para 31,86% (em peso). Embora vários estudos tenham mostrado que o aumento do fluxo de gás inerte na pirólise causa uma melhora no rendimento de bio-óleo, um fluxo de gás muito alto pode fazer com que uma parte da biomassa seja arrastada para fora do reator antes que o processo de pirólise seja concluído (GUEDES *et al.*, 2018).

### **Efeito do tamanho da partícula de biomassa**

A biomassa, por apresentar baixa condutividade térmica, geralmente possui dificuldades de transferência de calor por condução durante a pirólise. O tamanho da partícula tem um efeito determinante na taxa de transferência de calor e massa e, conseqüentemente, na taxa de liberação de matéria volátil, que por sua vez influencia no rendimento e nas propriedades do bio-óleo (KABAKCI e HACIBEKTAŞOĞLU, 2017; AYSU e KÜÇÜK, 2014). Quanto menor o tamanho da partícula, maior a área superficial, o que leva a uma alta taxa de transferência de calor da superfície externa para o centro das partículas durante o processo de pirólise (ASADULLAH *et al.*, 2007). Partículas mais finas de biomassa oferecem menor resistência à liberação dos vapores, permitindo uma saída mais fácil para o ambiente antes de sofrer reações secundárias, o que resulta num rendimento mais elevado do líquido pirolítico. Já o emprego de partículas maiores oferece maior resistência ao escape do produto primário facilitando assim o craqueamento secundário (BASU, 2010).

O diâmetro médio das partículas de biomassa deve ser pequeno o bastante de modo a permitir a rápida troca de calor, porém, sem causar o entupimento das tubulações. Segundo a literatura, para reatores de leito fluidizado, os diâmetros médios ideais para partículas de biomassa devem ser inferiores a 3 mm (BRIDGWATER *et al.*, 1999). Heo *et al.* (2010) realizaram a pirólise em reator de leito fluidizado com partículas com diâmetros médios de 0,3 mm, 0,7 mm e 1,3 mm, e verificaram que os valores extremos de diâmetro (0,3 e 1,3 mm) conduziram à diminuição do rendimento do bio-óleo, sendo que o maior rendimento foi obtido quando partículas com diâmetro médio de 0,7 mm foram empregadas.

### Efeito da composição da biomassa

O desempenho da conversão termoquímica é afetado também pela composição da matéria-prima utilizada. O rendimento e a composição dos produtos de pirólise variam conforme o conteúdo e a distribuição dos constituintes da biomassa que, por sua vez, dependem das espécies de biomassa (RAMBO *et al.*, 2015; STEFANIDIS *et al.*, 2014). Os constituintes individuais são pirolisados de maneiras diferentes. Celulose e hemiceluloses são as principais fontes de voláteis na biomassa lignocelulósica. Destes, a celulose é uma fonte primária de vapor condensável. As hemiceluloses, por outro lado, produzem mais gases não condensáveis e menos alcatrão do que a celulose (BASU, 2010). Devido ao seu conteúdo aromático, a lignina se degrada lentamente, contribuindo para a produção de carvão. A decomposição da lignina resulta também na produção de compostos fenólicos condensados no líquido pirolítico (MULLEN *et al.*, 2010).

As principais propriedades a serem consideradas em biomassas que serão submetidas à pirólise incluem: teor de umidade, poder calorífico, proporções de carbono fixo e voláteis, teor de cinzas e razões H/C e O/C (MCKENDRY, 2002a). Essas propriedades fornecem informações relevantes quanto ao potencial do emprego da biomassa na produção de combustíveis e podem, portanto, definir a matéria-prima selecionada. Haykiri-Acma e Yaman (2009) investigaram o comportamento da casca de girassol e dos resíduos de azeitona durante a pirólise. Foi revelado que a casca de girassol apresentava alto teor de matéria volátil (76,0%), o que favoreceu a formação de produtos gasosos, enquanto o alto teor de lignina (34,7%) e alto teor de cinzas (13,8%) nas amostras dos resíduos de azeitona proporcionaram maior rendimento de carvão.

### Efeito da adição de catalisadores

O uso de catalisadores na pirólise também influencia o comportamento de decomposição da biomassa, alterando a distribuição e o conteúdo de compostos químicos e também o rendimento dos produtos de pirólise. Muitos estudos reportam, por exemplo, o uso da zeólita HZSM-5 como um catalisador bastante eficaz no aumento da seletividade para compostos aromáticos desoxigenados nos produtos de pirólise, embora resulte na redução do rendimento líquido (VICHAPHUND *et al.*, 2014; FOSTER *et al.*, 2012; MIHALCIK *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2009). Lu *et al.* (2010) realizaram a pirólise catalítica da madeira de álamo em um sistema Py-GC/MS com os catalisadores MgO, CaO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO e ZnO,

e verificaram que todos os catalisadores se mostraram eficazes na redução de compostos oxigenados. Zhou *et al.* (2013) empregaram óxido de zinco na pirólise catalítica da casca de arroz e investigaram o efeito da proporção catalisador/biomassa no rendimento dos produtos. Com o incremento da quantidade de catalisador, foi observada uma redução de, aproximadamente, 6% (em peso) no rendimento de bio-óleo. O rendimento de gases não condensáveis aumentou na faixa de 21,38 a 28,74% (em peso).

### **Efeito do uso de sólidos inertes em um leito fluidizado**

Na pirólise rápida de biomassas em leito fluidizado borbulhante, a adição de sólidos inertes, geralmente areia, é fundamental para garantir maior homogeneidade da mistura e elevados coeficientes de transferência de calor. Essas condições favorecem a troca térmica gás-sólido e a cinética de decomposição térmica da biomassa. Diante disso, obter uma mistura que mantenha uma boa homogeneidade entre a biomassa e a areia é uma das condições necessárias para a operação em leito fluidizado (OLIVEIRA, 2015).

Quando se tem mais de um tipo de material particulado no leito, com diferentes propriedades (tamanhos, formas e densidades), por exemplo, a mistura binária de biomassa e inerte, alguns problemas podem surgir, como a segregação do material particulado (devido à diferença nas velocidades terminais das partículas), além de pontos de estagnação e caminhos preferenciais do gás, reduzindo assim a eficiência do sistema (BORÉL, 2018).

O uso de uma razão de massa de inerte/biomassa menor que 15 em unidades piloto de pirólise rápida em leito fluidizado é comum. Essa proporção é adequada para rendimentos típicos de bio-óleo (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

#### **2.4.7 Reatores para pirólise rápida**

A principal diferença entre as várias tecnologias de pirólise rápida existentes está na concepção dos reatores, considerados por alguns autores como o “coração” desta técnica de termoconversão. Grande parte das pesquisas tem se concentrado em desenvolver e testar diferentes configurações de reatores com diversas biomassas (WANG e LUO, 2017; BRIDGWATER, 2012).

Independentemente da tecnologia adotada, os princípios da pirólise rápida são os mesmos: altas taxas de aquecimento, curto tempo de residência e rápido resfriamento dos

voláteis para a obtenção de bio-óleo. As condições básicas de baixa granulometria e baixo teor de umidade também devem ser atendidas pela biomassa. Um nível adicional de complexidade é acrescentado ao processo de pirólise a depender do tipo de contato entre as partículas (biomassa-inerte) no interior do reator, dependendo assim da sua configuração, e fazendo, portanto, com que certas configurações possam ser mais adequadas que outras para aplicações específicas e em diferentes escalas (DHYANI e BHASKAR, 2018; BUTLER *et al.*, 2011; RODRIGUES *et al.*, 2011).

Os reatores de leito fluidizado borbulhante (*Bubbling Fluidized-Bed reactor* - BFB) são uma tecnologia bem estabelecida e simples de construir e operar. Estes reatores fornecem bom controle de temperatura e transferência de calor muito eficiente entre as partículas de biomassa e de material inerte, devido à alta concentração de sólidos, o que implica em temperatura uniforme no interior do leito (BRIDGWATER, 2012). O princípio de funcionamento consiste na passagem de gás inerte de fluidização através do leito constituído por uma mistura, areia e biomassa, em uma velocidade superficial superior à de mínima fluidização da referida mistura (RODRIGUES *et al.*, 2011). Desta forma, as partículas de biomassa são rapidamente aquecidas à medida que são misturadas às partículas do leito de areia previamente aquecidas por um sistema de aquecimento externo. São, portanto, considerados ideais, uma vez que atendem aos critérios impostos para a realização da pirólise rápida, além de serem praticamente os únicos reatores já utilizados em escala comercial para produção de biocombustíveis e produtos químicos.

Reatores de leito fixo, cone rotativo, ablativos, rosca sem fim, e outros modelos estão sendo estudados em plantas piloto (DHYANI e BHASKAR, 2018; BRIDGWATER, 2012). Os reatores de cone rotativo operam com o transporte das partículas de biomassa e areia sendo efetuado por forças centrífugas, em um cone rotativo, em vez de gás. A força centrífuga empurra as partículas contra a parede quente e as mesmas são transportadas em espiral para cima ao longo da parede. Devido à sua excelente mistura, a biomassa sofre aquecimento rápido e é pirolisada. A principal vantagem dessa configuração é que não é necessário gás de arraste para transportar os vapores, o que reduz o custo operacional. A principal desvantagem é a necessidade do uso de partículas com diâmetro em torno de 200  $\mu\text{m}$  (BRIDGWATER, 2012; BASU, 2010; MEIER e FAIX, 1999).

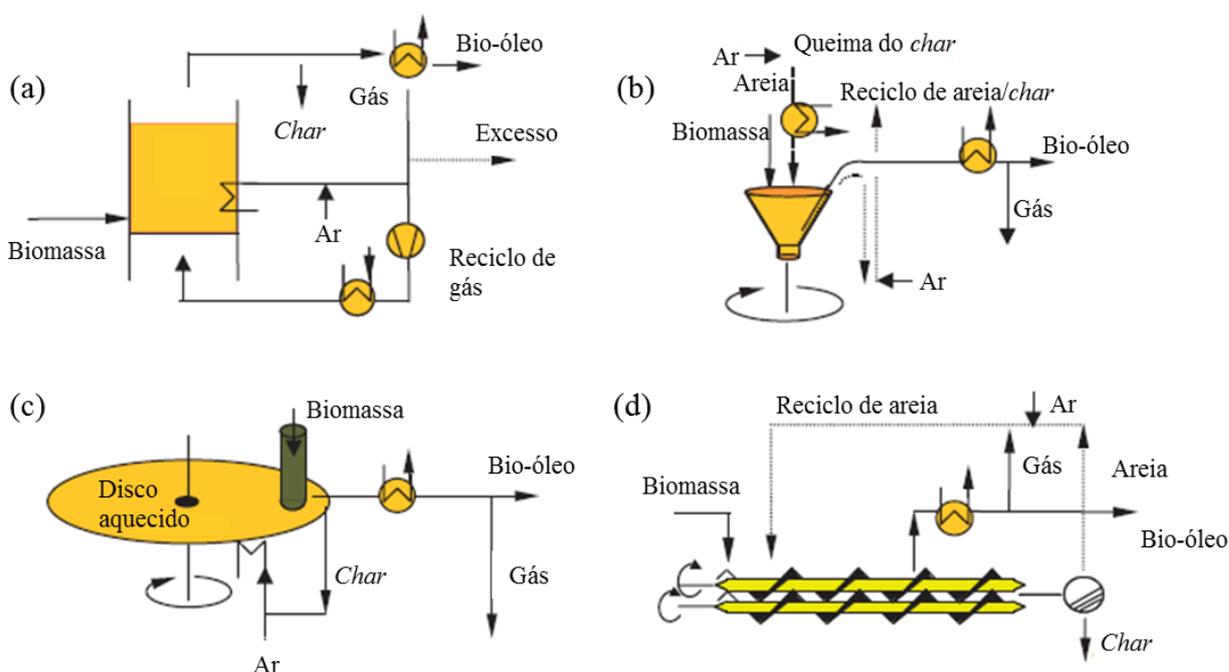
No processo de pirólise ablativa, a biomassa é pressionada contra uma superfície aquecida (aprox. 600°C) e em rotação contínua. O contato direto da biomassa com um disco

giratório aquecido, forma uma película de óleo (BUTLER *et al.*, 2011; VENDERBOSCH e PRINS, 2010). Como o processo é limitado pela taxa de fornecimento de calor à parede do disco, partículas maiores podem ser usadas e não há limite superior para o tamanho das partículas que podem ser processadas.

De maneira sucinta, os reatores do tipo rosca sem fim são reatores tubulares contínuos nos quais a biomassa sólida é misturada com areia quente e transportada por um parafuso rotativo, enquanto o calor necessário para a pirólise é fornecido ao longo da parede tubular do reator. A rosca sem fim cumpre assim duas finalidades: primeiro, mistura a alimentação com a areia e, segundo, controla o tempo de residência da biomassa no reator (DHYANI e BHASKAR, 2018). O *char* produzido é recolhido rapidamente, os vapores são condensados formando o bio-óleo e os gases não condensáveis são eliminados por um sistema de exaustão.

Os princípios da pirólise em reator de leito fluidizado com reciclo de gás, cone rotativo, ablativo e rosca sem fim são simplificadaamente apresentados na Figura 2.15.

Figura 2.15 - Reatores: (a) leito fluidizado com reciclo de gás, (b) cone rotativo, (c) ablativo e (d) rosca sem fim.



Fonte: Adaptado (VENDERBOSCH e PRINS, 2010).

A Tabela 2.5 traz uma visão geral das características principais de alguns tipos de reatores utilizados para pirólise rápida.

Tabela 2.5 - Visão geral das características de alguns reatores de pirólise rápida.

<b>Tipo de reator</b>	<b>BFB</b>	<b>Cone rotativo</b>	<b>Ablativo</b>	<b>Rosca sem fim</b>
Capacidade	Comercial (2–20 t/h)	Demonstração (200–2000 kg/h)	Laboratorial (1–20 kg/h)	Piloto (20–700 kg/h)
Rendimento da fração líquida <sup>1</sup> (%)	75	70	75	60
Complexidade	Intermediária	Alta	Alta	Intermediária
Necessidade de especificação do tamanho da partícula	Alta	Alta	Baixa	Intermediária
Necessidade do uso de gás inerte	Alta	Baixa	Baixa	Baixa
<i>Scale up</i>	Fácil	Médio	Difícil	Médio

<sup>1</sup> em base seca.

Fonte: Adaptado (CAMPUZANO *et al.*, 2019).

A Tabela 2.6 traz uma compilação de alguns reatores empregados em processos de pirólise rápida, seus parâmetros de operação, efeito do catalisador nos casos em que foi empregado e o rendimento dos produtos.

Tabela 2.6 - Reatores de pirólise, parâmetros operacionais, tipo de biomassa, efeito do catalisador e rendimento dos produtos.

<b>Tipo de reator</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Biomassa</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Rendimento (% peso)</b>			<b>Referência</b>
				<b>Bio-óleo</b>	<b>Gás</b>	<b>Char</b>	
Leito fluidizado	450	Bagaço de sorgo doce	–	43,50	32,80	23,80	Yin <i>et al.</i> , 2013
Leito fixo	500	Polpa de damasco	–	57,00	19,00	24,00	Özbay <i>et al.</i> , 2008
Leito fluidizado	450	Madeira de <i>pinus</i>	H $\beta$	28,90	49,40	21,70	Aho <i>et al.</i> , 2007
Rosca sem fim	500	Madeira de pinheiro	ZSM-5	50,10	23,90	15,70	Yildiz <i>et al.</i> , 2013
Reator rotativo	500	Capim elefante	–	44,52	28,00	27,60	De Conto <i>et al.</i> , 2016

## 2.5 Pirólise analítica ou micropirólise

Os processos de pirólise podem ser estudados por meio da pirólise aplicada ou analítica. Enquanto a pirólise aplicada tem como objetivo gerar todos os produtos da pirólise (líquido, sólido e gás) e analisá-los por diferentes métodos, a técnica de pirólise analítica, por sua vez, é utilizada para analisar os vapores gerados na pirólise da biomassa. A pirólise analítica, técnica rápida e confiável, tem se mostrado eficiente na caracterização de pequenas amostras por decomposição térmica na ausência de oxigênio.

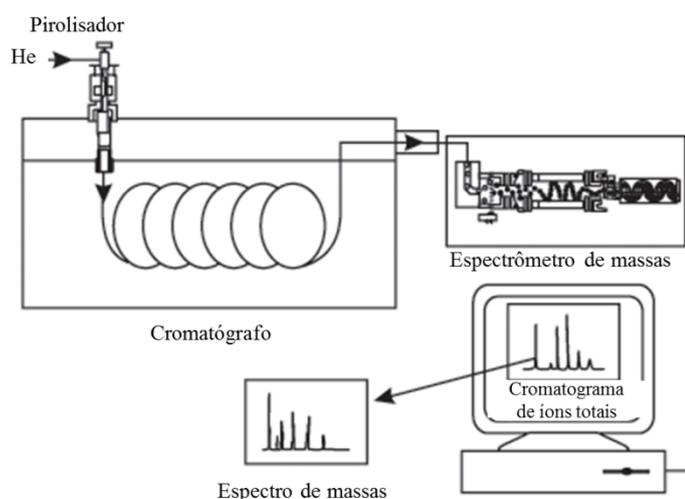
A pirólise analítica fornece informações preliminares úteis que permitem compreender o processo de decomposição térmica da biomassa, colaborando para o desenvolvimento do complexo processo de produção de bio-óleo. Um micropirolisador conectado a um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (Py-GC/MS) é empregado para a identificação dos compostos gerados nas reações pirolíticas. A biomassa é submetida a um tratamento térmico e, em seguida, os componentes voláteis são identificados com base no espectro de massas por meio da técnica de GC/MS (do inglês, *gas chromatography – mass spectrometry*) (AKALIN e KARAGÖZ, 2014). Com esta técnica é possível determinar como as condições de reação e o uso de catalisadores podem afetar as quantidades individuais dos compostos produzidos a partir da pirólise da biomassa e, portanto, sua utilidade como matéria-prima para a produção de combustíveis (MELLIGAN *et al.*, 2012).

A micropirólise fornece estimativas úteis sobre as condições de processo adequadas para o melhoramento das características do bio-óleo, permitindo avaliar a influência dos parâmetros do processo (tempo, temperatura de reação, taxa de aquecimento) sobre os produtos formados (SANTANA JÚNIOR, 2018; LU *et al.*, 2011). O sistema Py-GC/MS não permite que os produtos sejam coletados e por este motivo não é possível obter um balanço de massa. No entanto, é possível estimar as variações de produtividade do total de compostos detectados, através da comparação das áreas totais de pico cromatográfico obtidas em diferentes condições de pirólise (MELLIGAN *et al.*, 2012; LU *et al.*, 2011).

O pirolisador promove a decomposição de materiais orgânicos em frações menores através da clivagem de ligações químicas por meio do aquecimento (AKALIN e KARAGÖZ, 2014). No GC/MS, o GC serve como um dispositivo de separação e o MS atua na identificação dos compostos por meio da comparação da relação massa/carga de seus íons

com uma biblioteca de moléculas conhecidas. A análise por espectrometria de massas é eficaz na identificação de um composto puro, mas não é capaz de realizar a separação e por isso, não pode ser usado diretamente para analisar misturas complexas. Assim, o GC/MS combina as funções complementares do GC e do MS (WANG e LUO, 2017). O esquema de um sistema composto por um pirolisador equipado com cromatógrafo a gás e espectrômetro de massas é apresentado na Figura 2.16.

Figura 2.16 - Esquema de um sistema Py-GC/MS.



Fonte: Adaptado (SILVÉRIO *et al.*, 2008).

A cromatografia gasosa (GC) é uma técnica para a separação de misturas de substâncias voláteis que emprega a técnica da eluição, em que um fluxo gasoso inerte contínuo, denominado de gás de arraste ou fase móvel (FM), arrasta os voláteis da amostra quando estes são introduzidos rapidamente nessa corrente gasosa. Este fluxo de gás inerte com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária FE (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação dos componentes da mistura. Ao passarem por um detector, o material eluído é examinado continuamente, gerando um sinal elétrico para um sistema de registro e tratamento de dados, e assim são gerados os picos do cromatograma (WANG e LUO, 2017; COLLINS *et al.*, 2007; MOLDOVEANU, 2005; NEVES e FREITAS, 1996).

A técnica GC/MS não fornece análises quantitativas dos compostos, uma vez que a área do pico cromatográfico de cada composto não corresponde ao seu conteúdo real. Embora a quantificação requeira a calibração com padrões, a área do pico cromatográfico de um composto é considerada linear com a sua quantidade e a porcentagem de área do pico é linear

com o seu teor. Desta forma, os valores das porcentagens de área do pico cromatográfico de um composto, obtidos sob diferentes condições de reação, podem ser comparados para mostrar a alteração de seus rendimentos e as mudanças do conteúdo relativo entre os demais compostos detectados (MELLIGAN *et al.*, 2012; LU *et al.*, 2011).

Os compostos identificados na pirólise analítica fornecem informações sobre a estrutura da biomassa e de potenciais componentes encontrados no bio-óleo, mas podem não refletir necessariamente a composição final do mesmo. A composição dos vapores da pirólise analítica é comumente distinta da composição do bio-óleo produzido em reatores de leito fluidizado, em função, principalmente, da ocorrência de reações secundárias no processo de fluidização. Na micropirólise, o tempo de residência dos vapores pirolíticos é na ordem de milissegundos, de modo a garantir que a ocorrência de reações secundárias seja minimizada (PATWARDHAN *et al.*, 2011). As diferenças na composição do produto podem ser atribuídas também às diferenças na transferência de calor e massa que não são limitantes no sistema Py-GC/MS (BROWN e WANG, 2017; VAN DER HAGE *et al.*, 1993).

A literatura científica aborda o emprego da pirólise analítica em diversos trabalhos utilizando variados tipos de biomassas. Gao *et al.* (2013) estudaram a pirólise analítica da serragem de pinheiro a 700°C e observaram que os produtos incluíam, principalmente, acetaldeído, ácido acético e anidrido fórmico acético. A pirólise da espécie *Miscanthus x giganteus* foi realizada em um sistema Py-GC/MS a 520°C com taxa de aquecimento de 20°C/ms. Os principais compostos identificados foram ácidos, álcoois, cetonas e furanos (GREENHALF *et al.*, 2013). Carvalho *et al.* (2015) realizaram a pirólise analítica do sorgo sacarino a 550 e 650°C e observaram que a mudança na temperatura não influenciou significativamente a área percentual dos principais componentes detectados (2-metil-1,3-butadieno, ácido acético, limoneno e hexadecano).

## 2.6 Pirólise catalítica

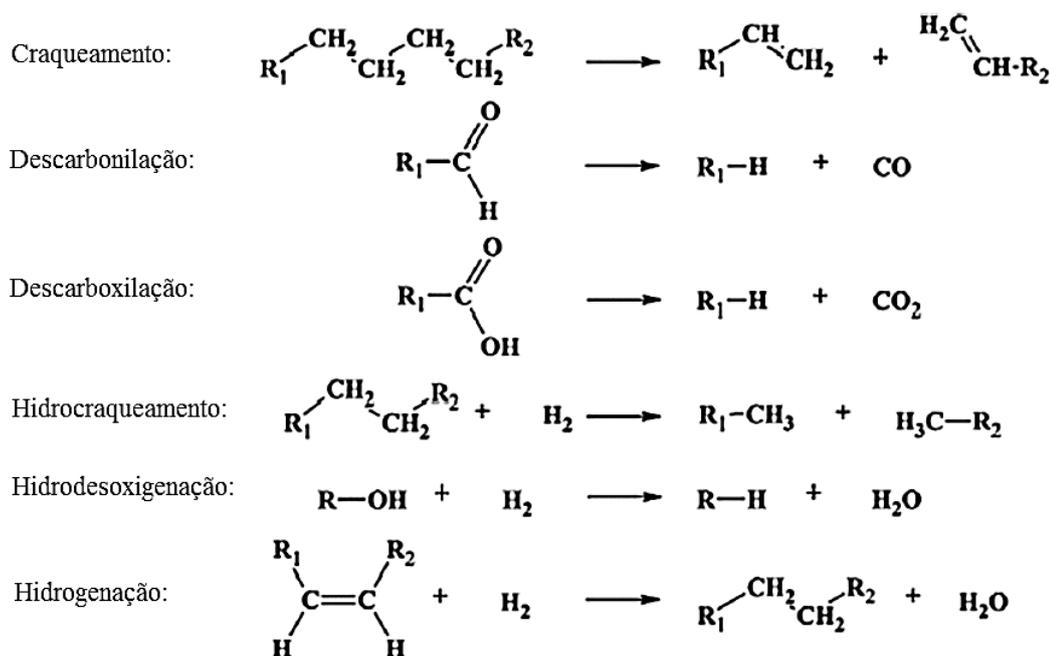
Em função do seu alto conteúdo de oxigênio, o bio-óleo da pirólise de biomassas é muito ácido, viscoso e instável quimicamente. Estas características indesejáveis inviabilizam sua aplicação direta em motores de combustão, sendo também inadequado para incorporação na infraestrutura petroquímica atual (CHAGAS *et al.*, 2016; MIHALCIK *et al.*, 2011; MOHAN *et al.*, 2006). Além disso, possuem densidade energética inferior em comparação

com o petróleo bruto, em grande parte devido ao seu conteúdo de oxigênio. Neste sentido, os óleos de pirólise requerem o *upgrading* catalítico, no intuito de remover grupos funcionais oxigenados (FOSTER *et al.*, 2012; DEMIRBAS, 2009).

A pirólise rápida catalítica (*Catalytic Fast Pyrolysis - CFP*) é uma modificação da pirólise rápida em que catalisadores são incorporados na reação de pirólise para reduzir os compostos oxigenados, aprimorando assim a qualidade dos vapores pirolíticos (VICHAPHUND *et al.*, 2014; MIHALCIK *et al.*, 2011; JAE *et al.*, 2011; CARLSON *et al.*, 2009). Segundo muitos pesquisadores, o futuro da pirólise rápida de biomassas estaria voltado não propriamente para a obtenção de bio-óleo para combustíveis, mas principalmente para a química fina. Assim, biomassas lignocelulósicas na presença de catalisadores seriam convertidas, por exemplo, em produtos aromáticos, como benzeno, tolueno e xileno (SANTANA JÚNIOR, 2013).

No processo de pirólise rápida catalítica, a adição de catalisadores promove por meio de algumas das rotas de reação apresentadas na Figura 2.17, a remoção do oxigênio dos vapores pirolíticos na forma de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e CO, reduzindo o peso molecular e alterando as estruturas químicas para que estas se assemelhem as de produtos petroquímicos (RAHMAN *et al.*, 2018; DICKERSON e SORIA, 2013; ZHANG *et al.*, 2009).

Figura 2.17 - Representação das reações associadas ao *upgrading* catalítico.



Fonte: Adaptado (MORTENSEN *et al.*, 2011).

Alguns dos desafios da pirólise catalítica incluem rastrear as várias possibilidades de combinações de catalisadores/biomassas e desenvolver catalisadores capazes de afetar de forma positiva por meio de reações de craqueamento, todos os mais de 300 compostos orgânicos volatilizados (DICKERSON e SORIA, 2013). Esta é uma etapa fundamental uma vez que os produtos da reação são afetados pela escolha do catalisador. As propriedades ácidas dos catalisadores e sua estrutura porosa são responsáveis por definir mudanças na composição dos produtos obtidos.

Nos últimos anos, vários catalisadores vêm sendo extensivamente estudados para pirólise catalítica, particularmente as zeólitas, conforme apresentado na Tabela 2.7. Dos vários catalisadores estudados para a pirólise catalítica de biomassas, foi demonstrado que as zeólitas são catalisadores eficazes em promover reações de craqueamento durante a pirólise, resultando em compostos altamente desoxigenados e ricos em hidrocarbonetos, e em um bio-óleo mais estável, além de promoverem a aromatização de uma ampla gama de matérias-primas oxigenadas (KABAKCI e HACIBEKTAŞOĞLU, 2017; FOSTER *et al.*, 2012; MIHALCIK *et al.*, 2011). As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos de natureza ácida, com estrutura tridimensional formada de tetraedros de silício e alumínio ligados entre si através de átomos de oxigênio, formando subunidades e resultando em uma estrutura porosa com elevada atividade catalítica (GUINET e RIBEIRO, 2004; FLANIGEN *et al.*, 2001).

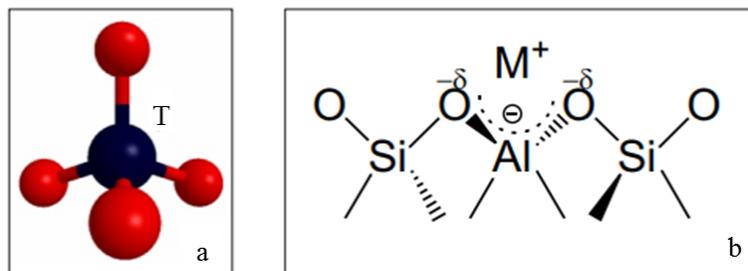
Tabela 2.7 - Zeólitas aplicadas na pirólise rápida catalítica de biomassas.

Catalisadores	Biomassa	Reator	Resultados	Referências
Beta, Y, ZSM-5, mordenita	Biomassa lenhosa	Leito fluidizado	Os produtos pirolíticos foram afetados pelas diferentes estruturas das zeólitas. A formação de ácidos e álcoois sobre a ZSM-5 foi menor do que nos outros catalisadores. A deposição de coque na ZSM-5 foi menor do que nas demais zeólitas.	Aho <i>et al.</i> , 2008
ZSM-5, Y, beta, mordenita, ferrierita	Biomassas lignocelulósicas	Py-GC/MS	A ZSM-5 foi o catalisador mais eficaz na conversão de vapores pirolíticos oxigenados em hidrocarbonetos aromáticos.	Mihalcik <i>et al.</i> , 2011
ZSM-5, mordenita, beta, Y	Lignina	Py-GC/MS	A ZSM-5 apresentou o maior rendimento aromático e a menor deposição de coque.	Yu <i>et al.</i> , 2012

Fonte: Adaptado (VICHAPHUND *et al.*, 2014).

A Figura 2.18(a) ilustra a unidade básica da zeólita e a Figura 2.18(b) representa as unidades básicas na estrutura zeolítica, em que  $M^+$  representa um cátion de compensação, utilizado para compensar a carga negativa gerada ao redor do átomo de alumínio (PLOTTEGHER e RIBEIRO, 2009; MARTINS e CARDOSO, 2006).

Figura 2.18 - (a) Unidade básica da zeólita; (b) unidades básicas na estrutura da zeólita com o cátion de compensação  $M^+$ .



Fonte: Adaptado (PLOTTEGHER e RIBEIRO, 2009).

A principal razão pela qual as zeólitas são comumente usadas na pirólise de biomassas está relacionada à sua acidez e seletividade de forma que fornecem vantagens a estes catalisadores em termos de reações de aromatização. A acidez das zeólitas depende da razão Si/Al da sua estrutura e está associada a dois tipos de sítios ácidos: de Brønsted e de Lewis. Átomos de alumínio tetracoordenados, pertencentes à estrutura cristalina, em que a carga negativa é compensada por cátions e, em particular, por prótons, resultam em acidez de Brønsted, enquanto átomos de alumínio com coordenação octaédrica localizados fora da rede cristalina geram acidez de Lewis (KABAKCI e HACIBEKTAŞOĞLU, 2017; YU *et al.*, 2012; MARTINS e CARDOSO, 2006). Os sítios ácidos de Brønsted são os sítios ativos para reações catalíticas de craqueamento e reforma (GAYUBO *et al.*, 2004).

Além da distribuição dos sítios ácidos, a estrutura dos poros da zeólita também desempenha um papel importante na seletividade dos produtos (KABAKCI e HACIBEKTAŞOĞLU, 2017). De acordo com a classificação da *International Zeolite Association*, poros com diâmetros entre 0,3 e 0,45 nm são classificados como pequenos, diâmetros de poros entre 0,45 e 0,6 nm são classificados como médios e diâmetros de poros entre 0,6 e 0,8 nm são referidos como grandes.

Zeólitas com diâmetros de poros médios e grandes facilitam a rápida difusão do reagente em comparação com zeólitas com diâmetros de poro menor, produzindo mais

aromáticos na fração líquida do produto de pirólise. Como os poros com maior diâmetro favorecem a formação de coque, catalisadores com diâmetros de poros médios, como a zeólita HZSM-5, promovem uma produção mais alta de aromáticos com menor deposição de coque (FOSTER *et al.*, 2012; JAE *et al.*, 2011).

A estrutura das zeólitas também afeta a composição do produto à medida que limita a formação de hidrocarbonetos maiores que o diâmetro dos seus poros, ou seja, só poderão entrar ou sair dos poros, moléculas cujas dimensões sejam inferiores a um dado valor crítico, variando de uma zeólita para a outra. Isso é chamado de seletividade de forma e é um dos principais fatores que diferenciam as zeólitas de outros tipos de catalisadores quando se trata de reações de aromatização. Canais retos com diâmetros de poros maiores não fornecem a mesma seletividade de forma em comparação com outras zeólitas, que possuem canais menores e tortuosos (YU *et al.*, 2012; MIHALCIK *et al.*, 2011; GIANETTO, 1990).

Alguns dos problemas relacionados à aplicação industrial de catalisadores no processo de pirólise rápida catalítica de biomassas referem-se à sua desativação, e consequente perda de atividade catalítica e seletividade ao longo do tempo. A desativação física dos catalisadores pode ocorrer, por exemplo, em função da deposição de coque nos poros do catalisador, bloqueando o acesso aos sítios ativos e impedindo a difusão de vapores de pirólise através dos poros para a ocorrência de reações catalíticas, como aromatização, despolimerização e isomerização. Nos processos catalíticos em escalas industriais, a desativação é motivo de grande preocupação, considerando que a substituição e/ou parada de uma unidade devido à perda de atividade dos catalisadores custa milhões de dólares (HERACLEOUS *et al.*, 2019; KABAKCI e HACIBEKTAŞOĞLU, 2017).

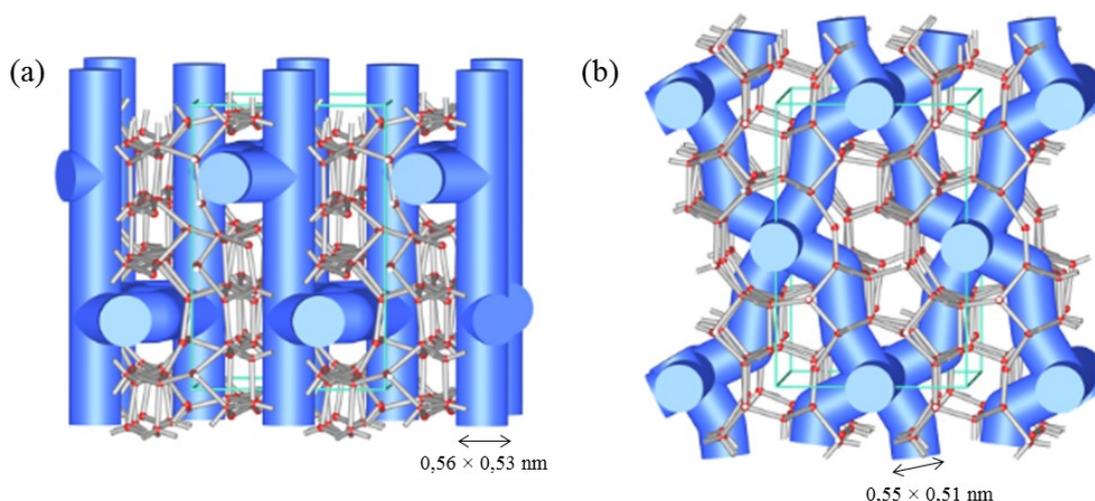
O coque depositado nos poros do catalisador pode ser removido por calcinação em um ambiente na presença de oxigênio e a elevadas temperaturas, usualmente entre 500 e 600°C. Nesta faixa de temperaturas, praticamente todo o coque depositado sobre a zeólita é removido pelo ar, sem que ocorram modificações na sua estrutura porosa, propriedades texturais e morfológicas, cristalinidade e acidez. Após a etapa de regeneração, o catalisador tem sua porosidade e atividade parcialmente restauradas e pode então ser usado no próximo ciclo de reações de pirólise (HERACLEOUS *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2018).

López *et al.* (2011) investigaram a regeneração e a reutilização da zeólita ZSM-5 na pirólise de uma mistura plástica e compararam os resultados com os obtidos para o mesmo

catalisador em seu primeiro uso e também com a pirólise não catalítica. Os autores provaram que, após um experimento de pirólise, a zeólita perdeu grande parte de sua atividade, o que refletiu nos rendimentos e na qualidade dos produtos; no entanto, essa desativação foi reversível, pois após o aquecimento a 550°C em atmosfera de oxigênio, esse catalisador recuperou sua atividade inicial, gerando produtos similares e em proporções praticamente equivalentes às obtidas com o catalisador em seu primeiro uso. Vitolo *et al.* (2001) estudaram o *upgrading* do bio-óleo de madeira utilizando o catalisador HZSM-5 e observaram uma perda irreversível da atividade catalítica após cinco ciclos de regeneração. Os sítios ácidos de Brønsted foram gradualmente danificados pelos repetidos tratamentos. Contrariando o observado por Vitolo *et al.* (2001), Lisa *et al.* (2012) estudaram a regeneração da zeólita ZSM-5 por oxidação e observaram que após cinco ciclos nenhuma redução na atividade catalítica foi registrada. Aho *et al.* (2011) realizaram o *upgrading* catalítico dos vapores da pirólise da madeira de pinho sobre a zeólita H $\beta$  e observaram que após ter sido regenerada através da queima do coque depositado, o catalisador teve a sua área superficial e a maioria dos sítios ácidos recuperados.

A zeólita ZSM-5 (do inglês *Zeolite Socony Mobil*) consiste em unidades pentassílicas e possui estrutura ortorrômbica. Possui um sistema de poros tridimensional que consiste em dois tipos de canais de anéis de 10 membros com interseção perpendicular, isto é, canais retos ( $5,5 \times 5,1 \text{ \AA}$ ) e canais sinuosos ( $5,6 \times 5,3 \text{ \AA}$ ), como ilustrado na Figura 2.19 (MCCUSKER e BAERLOCHER, 2001; YU *et al.*, 2012).

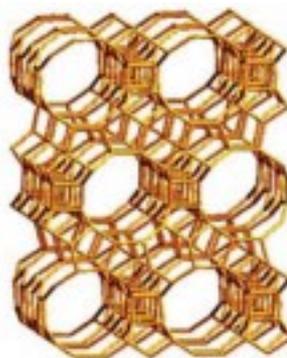
Figura 2.19 - Sistema de canais da zeólita ZSM-5: visão lateral (a) dos canais retilíneos e (b) dos canais sinuosos.



Fonte: Adaptado (UNIVERSITÄT FREIBURG).

A zeólita  $\beta$ , apresentada na Figura 2.20, é composta por uma estrutura cristalina tetragonal e possui um sistema de poros tridimensional com canais retos de anéis de 12 membros ( $7,6 \times 6,4 \text{ \AA}$ ) e canais tortuosos de anéis de 10 membros ( $5,5 \times 6,5 \text{ \AA}$ ) (YU *et al.*, 2012; MIHALCIK *et al.*, 2011).

Figura 2.20 - Sistema de canais da zeólita  $\beta$ .



Fonte: Adaptado (APRILE *et al.*, 2008).

## 2.7 Análise Térmica

A análise térmica abrange um conjunto de técnicas que permitem monitorar as mudanças em uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função do tempo ou da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura, sob uma atmosfera específica (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

Dentre as técnicas empregadas na análise térmica, destacam-se: termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), detecção de gás desprendido (EGA) e análise termomecânica (TMA).

### 2.7.1 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica em que a massa de uma amostra é registrada continuamente em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Por meio desta técnica, são conhecidas as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo, assim, estabelecer a

temperatura em que as mesmas começam a se decompor, a faixa de temperaturas em que adquirem composição química constante, etc. (MATOS e MACHADO, 2004).

A aplicação da análise termogravimétrica (TGA) é extremamente útil para o entendimento do comportamento térmico da biomassa, uma vez que os parâmetros do processo impactam diretamente a composição química final dos produtos, em termos de qualidade e quantidade. A análise de TGA é um método analítico rápido, simples e confiável para investigar a decomposição térmica, e juntamente com a termogravimetria diferencial (DTG), têm sido amplamente aplicadas para obter informações sobre o estudo do comportamento cinético das reações de pirólise e também para investigar as características térmicas gerais e específicas de uma variedade de materiais orgânicos (GREENHALF *et al.*, 2012; DI BLASI, 2008).

A termogravimetria pode ser conduzida de duas formas (ÓRFÃO e FIGUEIREDO, 2001):

- Dinâmica (não isotérmica), em que a amostra é aquecida a uma taxa constante, conhecendo-se a temperatura e a massa em cada instante.
- Isotérmica, em que a amostra é aquecida até a temperatura de reação e mantida nesta condição por um tempo determinado.

De forma geral, a análise termogravimétrica dinâmica (não-isotérmica) apresenta vantagens sobre a isotérmica, uma vez que manter uma taxa de aquecimento constante é menos difícil de se obter se comparado a manutenção de um ambiente em uma temperatura constante, especialmente quando reações exotérmicas estão envolvidas. Além disso, a forma dinâmica permite avaliar a cinética de degradação a partir de um único experimento. Já na termogravimetria isotérmica, várias corridas em diferentes temperaturas devem ser realizadas para que seja determinado o efeito da temperatura na taxa de perda de massa (ÓRFÃO e FIGUEIREDO, 2001).

Na prática, o aquecimento da amostra até a temperatura da reação requer certo tempo e, portanto, condições não isotérmicas podem estar envolvidas nos instantes iniciais. No caso dos materiais lignocelulósicos, que normalmente exibem altas reatividades a temperaturas moderadas, o uso da termogravimetria dinâmica em estudos de degradação térmica da biomassa é mais apropriado (ÓRFÃO e FIGUEIREDO, 2001).

A termogravimetria derivada (DTG) fornece informações da derivada primeira da curva termogravimétrica, ou seja, a derivada primeira da variação de massa em função do tempo ou da temperatura, conforme a Equação 2.1.

$$\frac{dm}{dt} = f(T \text{ ou } t) \quad (2.1)$$

As curvas DTG indicam com exatidão as temperaturas correspondentes ao início da decomposição da biomassa e ao instante em que a velocidade de reação é máxima. Os picos da DTG são responsáveis pelos eventos térmicos que estão ocorrendo na curva de TG e permitem distinguir claramente uma sucessão de reações que muitas vezes não podem ser claramente distinguidas nas curvas TG. As áreas dos picos sob as curvas DTG são diretamente proporcionais à variação de massa e correspondem exatamente à perda ou ganho de massa e por isso podem ser utilizadas em determinações quantitativas (IONASHIRO, 2005).

### 2.7.2 Modelos cinéticos de degradação térmica

Estudos termogravimétricos indicaram que cada biomassa apresenta características únicas ao ser pirolisada, em virtude das proporções específicas dos componentes que a constituem (LI *et al.*, 2008).

O estudo cinético da pirólise é essencial para entender como as reações de decomposição térmica de materiais lignocelulósicos se desenvolvem. O conhecimento dos parâmetros cinéticos (energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem da reação) e modelos de reação, são necessários para o projeto e otimização de reatores de pirólise, e também para o estabelecimento de condições do processo (DHYANI *et al.*, 2018).

A determinação da cinética de decomposição térmica das biomassas envolve o conhecimento dos mecanismos de reação. O processo de pirólise é complexo, sendo composto por muitas reações primárias e secundárias, além de reações paralelas e competitivas, o que implica na dificuldade em propor mecanismos que permitam caracterizar com precisão a decomposição da biomassa (ÓRFÃO *et al.*, 1999). Segundo Grønli (2002), para aplicações de engenharia, a consideração de mecanismos simplificados, como o de decomposição térmica primária, é suficiente.

O elevado número e alta complexidade das reações envolvidas durante o processo de pirólise também impedem o desenvolvimento de um modelo cinético em que todas estas reações são consideradas. Neste sentido, modelos matemáticos baseados em hipóteses simplificadoras são comumente empregados no estudo da pirólise (CONESA e DOMENE, 2011).

Embora muitos pesquisadores tenham investigado intensivamente a cinética da pirólise de biomassas durante anos (DI BLASI, 2008; CAO *et al.*, 2004; SHARMA e RAO, 1999), discussões sobre o melhor modelo de reação e parâmetros cinéticos para representar a decomposição térmica dos diferentes tipos de biomassa, ainda são realizadas pela comunidade científica (LI *et al.*, 2008).

A cinética não isotérmica de degradação térmica dos materiais lignocelulósicos geralmente pode ser descrita pelo modelo de reação global, modelo de energia de ativação distribuída e modelo de reações paralelas e independentes.

Estes modelos empregam a expressão proposta por Arrhenius para descrever a relação entre a constante cinética ou constante de velocidade com a temperatura, apresentada na Equação 2.2.

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.2)$$

em que  $A$  é a constante de Arrhenius ou o fator pré-exponencial (associado à medida de probabilidade de uma colisão favorável para uma determinada reação),  $E_a$  é a energia de ativação da reação,  $R$  representa a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura absoluta em Kelvin.

### 2.7.3 Modelos de reação global e de energia de ativação distribuída

Também conhecidos como modelo a um estágio ou a um componente, os modelos de reação global permitem estimar os parâmetros cinéticos de forma consistente, o que viabiliza uma previsão razoável da conversão global do processo de pirólise, embora não forneçam uma descrição detalhada dos dados de perda de massa (ÓRFÃO *et al.*, 1999).

Neste modelo, a curva DTG (derivada da perda de massa) é aproximada por apenas um pico, ajustado para a parte central da curva. Por este motivo, o modelo não é capaz de reproduzir detalhes da curva DTG, visto que a biomassa se degrada como um todo com apenas uma velocidade de reação, que é descrita pela equação de Arrhenius. Apesar disso, este modelo tem sido muito empregado como meio de encontrar a energia de ativação total do processo (SANTOS, 2011).

O modelo a um estágio considera que a decomposição da biomassa é descrita por uma única reação irreversível na qual a biomassa (sólida) é convertida em voláteis e *char* (BASU, 2010). A cinética de degradação da biomassa pode ser expressa, sob condições não isotérmicas, por uma função dependente da temperatura e outra dependente da conversão, conforme a Equação 2.3 (GREENHALF *et al.*, 2012).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2.3)$$

em que  $t$  é o tempo;  $\alpha$  corresponde ao grau de conversão, isto é, a fração da amostra que reagiu;  $d\alpha/dt$  é a taxa de conversão;  $f(\alpha)$  é uma função de conversão que representa o modelo de reação usado e depende do mecanismo da etapa controladora.

O grau de conversão  $\alpha$  é definido pela Equação 2.4.

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (2.4)$$

em que  $m_0$  é a massa inicial da amostra,  $m_f$  é a massa residual ao final da análise e  $m$  é a massa da amostra presente em um determinado instante  $t$ .

Combinando a Equação 2.3 com a equação de Arrhenius, expressa pela Equação 2.2, obtém-se a Equação 2.5.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2.5)$$

Para as reações não-isotérmicas, o comportamento cinético do sistema pode ser expresso rearranjando a Equação 2.5, obtendo-se a Equação 2.6.

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (2.6)$$

em que  $\beta$  é a taxa de aquecimento ( $\beta = dT / dt$ ). Assume-se em geral que a degradação térmica de um sólido ocorre com aquecimento linear e que a temperatura muda conforme a relação:  $T = T_0 + \beta t$ .

E integrando a Equação 2.6, obtém-se a Equação 2.7:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (2.7)$$

Como a função  $g(\alpha)$  não possui solução analítica exata, seu emprego é feito por métodos numéricos ou aproximações. Esses métodos podem ser classificados em: *model fitting* e isoconversionais (*non-model fitting* ou *model-free kinetics*) (BORÉL, 2018; CARDOSO, 2012).

A abordagem cinética *model fitting* requer investigações altamente detalhadas das reações químicas e térmicas, e posterior modelagem das rotas de decomposição térmica da biomassa (BIAGINI *et al.*, 2008). Esses métodos envolvem o ajuste forçado de parâmetros cinéticos na equação, o que resulta em interpretações cinéticas ambíguas, nas quais mais de um mecanismo de reação se encaixa satisfatoriamente nos dados, ao custo de variações drásticas nos parâmetros de Arrhenius, que compensam a diferença entre a forma assumida de  $f(\alpha)$  e o modelo de reação verdadeiro, mas desconhecido (MISHRA e BHASKAR, 2014; VYAZOVKIN e WIGHT, 1999).

Os modelos isoconversionais assumem que a reação é de primeira ordem e a energia de ativação é determinada com base na premissa de que a mudança de temperatura ocorrida devido à mudança da taxa de aquecimento é uma função da energia de ativação do processo, quando comparadas duas ou mais curvas em um mesmo ponto de conversão (XAVIER, 2016). A formulação matemática dos modelos isoconversionais pode seguir uma abordagem diferencial ou integral para a determinação dos parâmetros cinéticos.

Os modelos que empregam métodos integrais são propensos a erros de aproximações sucessivas. Além disso, para o desenvolvimento desses métodos, são necessárias iterações para a integral da temperatura e as condições de contorno são frequentemente mal definidas. Os métodos diferenciais não necessitam da integral da temperatura e assim, os parâmetros cinéticos podem ser diretamente calculados. A diferenciação numérica dos dados experimentais é, contudo, altamente suscetível a ruídos, podendo resultar em uma dispersão significativa nas curvas resultantes (HUANG *et al.*, 2011; WHITE *et al.*, 2011). Embora possuam limitações, ambos os modelos são capazes de determinar de forma satisfatória os parâmetros cinéticos da decomposição da biomassa.

O modelo de Friedman emprega o método diferencial para a obtenção dos parâmetros cinéticos e assim a energia de ativação aparente é determinada sem o conhecimento da função  $f(\alpha)$  (FRIEDMAN, 1964). O modelo de Friedman é representado pela Equação 2.8.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \left( \frac{d\alpha}{dT} \right) = A \exp\left( \frac{-E_a}{RT} \right) f(\alpha) \quad (2.8)$$

E aplicando o logaritmo em ambos os lados da Equação 2.8, obtém-se a Equação 2.9.

$$\ln\left( \frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln[Af(\alpha)] - \left( \frac{E_a}{R} \right) \left( \frac{1}{T} \right) \quad (2.9)$$

A função de conversão  $f(\alpha)$  mantém-se constante, sendo a degradação da biomassa, portanto, independente da temperatura, dependendo apenas da velocidade de perda de massa (WHITE *et al.*, 2011). Um gráfico de  $\ln(d\alpha/dt)$  versus  $1/T$  produz uma linha reta, cuja inclinação corresponde a  $-E_a/R$ .

Métodos integrais, como o de Flynn-Wall-Ozawa, consideram que a energia de ativação permanece constante no intervalo de conversão de interesse (FLYNN e WALL, 1966; OZAWA, 1965). Integrando a Equação 2.6 em relação às variáveis  $\alpha$  e  $T$  obtém-se a Equação 2.10.

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_{\alpha}} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (2.10)$$

em que  $T_{\alpha}$  corresponde a temperatura na conversão  $\alpha$ . Definindo  $x \equiv \frac{E_a}{RT}$ , obtém-se a Equação 2.11.

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} \int_0^{\infty} \frac{\exp(-x)}{x^2} = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (2.11)$$

em que  $p(x)$  corresponde ao integrando mais à direita da Equação 2.11 e é conhecido como integral da temperatura. A integral da temperatura não possui solução analítica exata, mas pode ser aproximada através de uma fórmula de interpolação empírica proposta por Doyle (1961), representada pela Equação 2.12:

$$\log p(x) \approx -2,315 - 0,4567x, \text{ para } 20 \leq x \leq 60 \quad (2.12)$$

Aplicando a aproximação de Doyle (1961) e o logaritmo em ambos os lados da Equação 2.11, obtém-se a Equação 2.13.

$$\log \beta = \log \left( A \frac{E_a}{Rg(\alpha)} \right) - 2,315 - 0,457 \left( \frac{E_a}{R} \right) \left( \frac{1}{T} \right) \quad (2.13)$$

E então, para cada  $\alpha$  fixo,  $\log \beta$  será plotada versus  $1/T$ . Diferenciando a Equação 2.13 num grau de conversão constante resulta em:

$$\frac{\Delta(\log \beta)}{\Delta(1/T)} \cong \left( \frac{0,457}{R} \right) E_a \quad (2.14)$$

A inclinação da reta,  $\Delta(\log \beta) / \Delta(1/T)$ , é determinada pelo método dos mínimos quadrados (regressão linear).

A energia de ativação pode ser estimada, portanto, empregando o valor da inclinação da reta e fixando o valor de 0,457 para  $b$  na primeira iteração, conforme a Equação 2.15. Este

é um método iterativo, em que são utilizados valores tabelados para as iterações de  $b$ . Esses valores foram determinados por Doyle (1961) e compreendem valores entre  $7 \leq E_a / RT \leq 60$ .

$$E_a = -\left(\frac{R}{b}\right) \frac{\Delta(\log \beta)}{\Delta(1/T)} \quad (2.15)$$

A resolução do modelo foi realizada de acordo com a norma ASTM E1641-07 (*Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry*).

Os modelos de Friedman e Flynn-Wall-Ozawa consideram uma reação global de ordem unitária para o seu desenvolvimento.

O modelo de energia de ativação distribuída (DAEM), como o de Miura-Maki, tem sido amplamente utilizado para descrever reações complexas como a pirólise de biomassas (SIMÃO *et al.*, 2018). Este modelo considera que um número infinito de reações ocorre simultaneamente durante o processo de pirólise, e essas reações são consideradas irreversíveis, paralelas e de primeira ordem. O modelo considera também que existe um valor de energia de ativação para cada temperatura de reação aplicada a uma taxa de aquecimento constante, bem como uma função de distribuição  $f(E_a)$  dos valores de energia de ativação que variam com a temperatura. A função de distribuição  $f(E_a)$  pode ser estimada a partir dos dados experimentais sem a dependência de consideração preliminar de simetria da função na forma de distribuição Gaussiana (MIURA e MAKI, 1998).

O modelo de Miura-Maki é representado pela Equação 2.16.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) + 0,6075 - \left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.16)$$

E considerando o gráfico de  $\ln(\beta/T^2)$  versus  $1/T$  para diferentes valores de conversão ( $\alpha$ ), é possível determinar os valores de  $E_a$ .

A curva de energia de ativação distribuída é determinada a partir de dados experimentais usando a Equação 2.17, que considera que a uma determinada temperatura ocorre uma única reação com um valor específico de energia de ativação:

$$1 - \alpha = \int_{E_a}^{\infty} f(E_a) dE_a \quad (2.17)$$

E resulta na Equação 2.18.

$$\alpha = 1 - \int_{E_a}^{\infty} f(E_a) dE_a = \int_0^{E_a} f(E_a) dE_a \quad (2.18)$$

E então, a função da energia de ativação  $f(E_a)$  é obtida pela diferenciação da Equação 2.18, considerando a relação entre conversão e energia de ativação, e é apresentada na Equação 2.19.

$$f(E_a) = \frac{d(\alpha)}{d(E_a)} \quad (2.19)$$

#### 2.7.4 Modelo de reações paralelas e independentes

O modelo de reações paralelas e independentes (RPI) baseia-se no fato de que as curvas DTG geralmente exibem diferentes picos ou ombros que indicam a ocorrência de mais de um tipo de mecanismo de reação e também que o material analisado é constituído por componentes com diferentes reatividades (HU *et al.*, 2007). As frações volatilizadas durante o processo de degradação térmica da biomassa, podem ser classificadas em termos dos principais pseudo-componentes (CARDOSO *et al.*, 2011).

O modelo RPI considera que os principais componentes da biomassa são degradados individualmente na mesma faixa de temperaturas, garantindo uma decomposição possivelmente simultânea. A taxa de perda de massa é calculada, portanto, considerando as taxas individuais de reação e a fração mássica de cada um dos principais pseudo-componentes, que são ponderadas de acordo com a porcentagem do respectivo componente na biomassa (SANTOS *et al.*, 2012).

No estudo do modelo RPI, a relação de Arrhenius é usada para descrever a dependência da taxa de conversão com a temperatura. A taxa de conversão de cada pseudo-componente pode ser determinada individualmente, de acordo com a Equação 2.20:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = k_i (1 - \alpha_i)^{n_i} \quad (2.20)$$

em que  $n_i$  é a ordem da reação para o pseudo-componente  $i$  e  $k_i$  é a constante de taxa para este pseudo-componente, descrita pela equação de Arrhenius, e expressa pela Equação 2.21:

$$k_i(T) = k_{0_i} \exp\left(\frac{-E_{a_i}}{RT}\right) \quad (2.21)$$

Substituindo a Equação de Arrhenius na Equação 2.20, obtém-se a Equação 2.22.

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = k_{0_i} \exp\left(\frac{-E_{a_i}}{RT}\right) (1 - \alpha_i)^{n_i} \quad (2.22)$$

em que  $k_{0_i}$  é o fator pré-exponencial e  $E_{a_i}$  é a energia de ativação de Arrhenius, para o pseudo-componente  $i$ .

A taxa global de reação é a combinação linear das taxas de reação parciais, considerando a fração mássica de cada pseudo-componente, expressa pela Equação 2.23.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{i=1}^{i=z} c_i \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (2.23)$$

em que  $z$  corresponde ao número de pseudo-componentes e  $c_i$  à fração mássica do pseudo-componente  $i$ .

Desta forma, a perda de massa em função do tempo é calculada pela Equação 2.24.

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)^{calc} = (m_0 - m_t) \sum_{i=1}^{i=z} c_i \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (2.24)$$

Os parâmetros desconhecidos do modelo são estimados a partir de uma avaliação dos dados experimentais empregando o ajuste de mínimos quadrados (na curva DTG) para

minimizar a função objetivo (FO), que consiste no somatório dos quadrados dos resíduos, como mostra a Equação 2.25.

$$FO = \sum_{i=1}^{i=z} \left[ \left( \frac{dm}{dt} \right)_j^{obs} - \left( \frac{dm}{dt} \right)_j^{calc} \right]^2 \quad (2.25)$$

O subscrito  $j$  refere-se ao número de dados utilizados,  $(dm / dt)^{obs}$  representa os valores de derivada de massa observados experimentalmente e  $(dm / dt)^{calc}$  representa os valores calculados pela Equação 2.24 com um determinado conjunto de parâmetros.

---

## CAPÍTULO 3

---

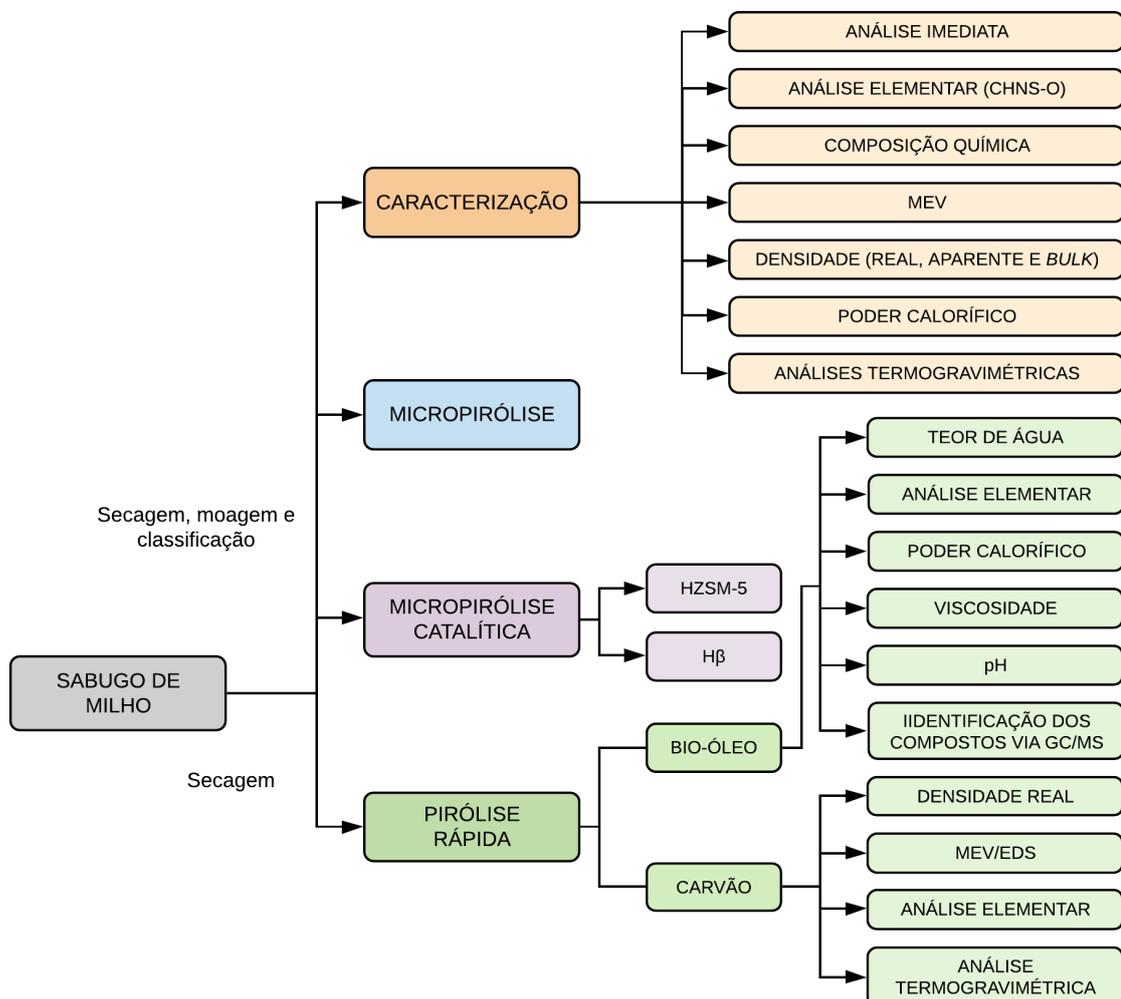
### MATERIAL E MÉTODOS



ESTE capítulo é apresentado o material utilizado bem como a descrição dos procedimentos metodológicos empregados para a realização das análises de caracterização físico-química do sabugo de milho, análises termogravimétricas, pirólise analítica, pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante e análises de caracterização do bio-óleo e do carvão produzidos.

Um esquema das análises realizadas neste trabalho é apresentado na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Organograma das análises realizadas.



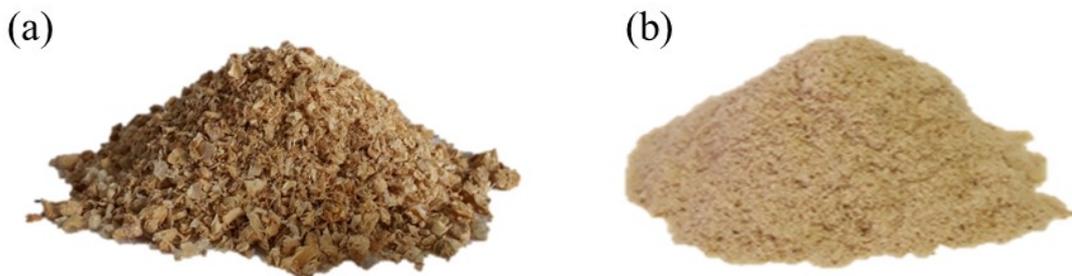
### 3.1 Material utilizado

A seleção da biomassa adequada, que será utilizada em uma planta de pirólise, é um fator determinante para o rendimento e qualidade do bio-óleo que será obtido. A escolha da tecnologia de conversão apropriada leva em consideração as propriedades físicas e químicas da matéria-prima pré-selecionada, que servem para comprovar e habilitar seu uso nos processos de termoconversão.

#### 3.1.1 Sabugo de milho

O sabugo de milho empregado nos testes deste estudo foi cedido pelo grupo JC Rações, localizado na região de Uberlândia, Minas Gerais. A amostra de sabugo de milho foi recebida conforme ilustra a Figura 3.2(a) e passou por um processo de preparação prévio. O material foi moído em um moinho de facas do tipo *Willey* (modelo SL-31) e classificado em peneira padronizada conforme ASTM (série *Tyler*) de 60 *mesh* (marca *Retsch*), cujas partículas passantes foram utilizadas nas análises de caracterização físico-química (com exceção das densidades), análises termogravimétricas e pirólise analítica. A amostra classificada, conforme descrito anteriormente, foi submetida à secagem em estufa com recirculação de ar a 105°C por 24 h. O material classificado está apresentado na Figura 3.2(b).

Figura 3.2 - Amostra de sabugo de milho: (a) aspecto físico geral da amostra recebida; (b) amostra com partículas inferiores a 0,25 mm.



A amostra de sabugo de milho empregada nos testes de pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante e nas análises de densidade foi utilizada conforme recebida do fornecedor (diâmetro médio de Sauter,  $\bar{D}_S = 0,8887$  mm), tendo passado apenas pela operação de secagem nas mesmas condições descritas anteriormente.

### 3.1.2 Catalisadores

Dentre as técnicas utilizadas para promover o melhoramento do bio-óleo, a adição de catalisadores destaca-se por favorecer a formação de alguns compostos específicos e/ou menos oxigenados. Os catalisadores utilizados na pirólise catalítica do sabugo de milho foram as zeólitas ZSM-5 e  $\beta$  ambas fabricadas pela *Alfa Aesar*. A Tabela 3.1 descreve algumas propriedades físicas desses materiais.

Tabela 3.1 - Propriedades físicas dos catalisadores.

Catalisador	Razão SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Acidez total do catalisador (mmol NH <sub>3</sub> /g)	Dimensões do poro <sup>1</sup> (Å)	Diâmetro médio do poro <sup>2</sup> (nm)	Lote do catalisador
ZSM-5, amônio	23:1	425	1,23	5,1×5,5; 5,3×5,6	0,52–0,55	M22A036
$\beta$ , amônio	25:1	680	0,83	7,6×6,4; 5,5×6,5	0,61–0,62	X12D021

<sup>1</sup>Mihalcik *et al.* (2011); Yu *et al.* (2012). <sup>2</sup>Mihalcik *et al.* (2011); Gou *et al.* (2020).

Os catalisadores foram empregados em suas formas ativadas. As zeólitas foram ativadas em sua forma protonada por calcinação em atmosfera de ar estático em um forno mufla a 450°C por 6 h (zeólita ZSM-5) e 400°C por 5 h (zeólita  $\beta$ ). A ativação das zeólitas ZSM-5 e  $\beta$  foi conduzida sob condições similares a Santana *et al.* (2018) e Mihalcik *et al.* (2011), respectivamente. Após o processo de ativação, os catalisadores HZSM-5 e H $\beta$  foram resfriados em um dessecador e depois armazenados em recipientes com tampa. A acidez total dos catalisadores foi determinada por TPD-NH<sub>3</sub> segundo a metodologia descrita por Santana Junior *et al.* (2019). As análises de TPD-NH<sub>3</sub> foram realizadas no Instituto Nacional de Tecnologia (INT-RJ).

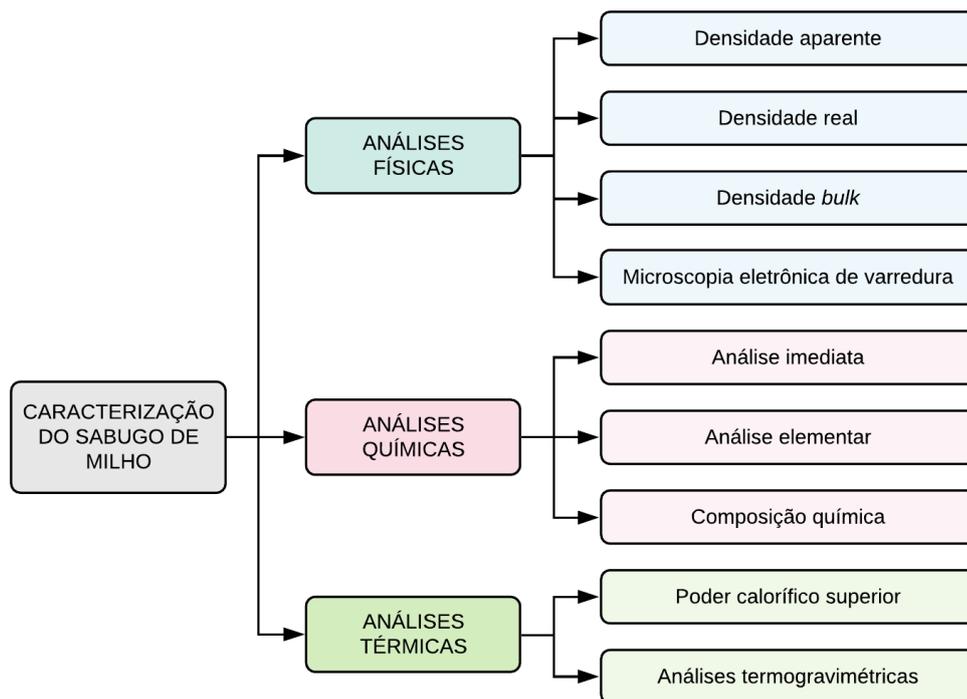
### 3.1.3 Areia

Nos testes de pirólise rápida em reator de leito fluidizado borbulhante, areia foi utilizada como sólido inerte com o intuito de promover o aquecimento da biomassa, garantindo elevados coeficientes de transferência de calor e maior homogeneidade da mistura. Areia número 50 (na faixa de 0,3–0,6 mm), comercializada pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), foi usada no teste de pirólise rápida. A areia foi empregada na mesma granulometria utilizada por Oliveira (2015) no desenvolvimento da unidade experimental.

### 3.2. Caracterização da biomassa

Esta etapa teve como objetivo investigar as propriedades físico-químicas e o comportamento da degradação térmica desta biomassa. As análises foram realizadas conforme esquematizado na Figura 3.3.

Figura 3.3 - Esquema das análises realizadas para caracterização do sabugo de milho.



#### 3.2.1 Densidades

As densidades aparente, real e *bulk* foram determinadas para a amostra de sabugo de milho com diâmetro médio de Sauter ( $\bar{D}_S$ ) igual a 0,8887 mm. As análises foram realizadas em triplicata, com exceção da densidade real, em que o equipamento foi calibrado para realizar cinco medidas para cada amostra. O resultado final é a média desses valores.

##### Densidade aparente

A determinação da densidade aparente do sabugo de milho foi realizada por meio da técnica de picnometria líquida. Nesta técnica, o líquido é utilizado para preencher os espaços entre as partículas e por isso deve possuir densidade inferior à do material sólido. O líquido utilizado foi éter de petróleo, que possui densidade de 0,65 g/cm<sup>3</sup> a 25°C. Inicialmente,

procedeu-se a calibração do volume dos picnômetros. Mediu-se a massa do picnômetro vazio ( $m_p$ ); em seguida, água destilada e deionizada foi adicionada até o menisco, e então a massa e a temperatura foram medidas para calibrar o volume do picnômetro ( $V_p$ ). Após a realização deste procedimento, a água foi retirada do picnômetro e este foi seco em estufa a 105°C. Depois de resfriado no dessecador, uma camada de sólidos (biomassa) foi adicionada ao picnômetro e essa massa foi medida ( $m_{sol}$ ). O éter de petróleo foi então adicionado até a metade do volume do picnômetro, que foi agitado no intuito de eliminar as bolhas de ar. Após a decantação dos sólidos, o volume do picnômetro foi completado com éter de petróleo e a massa e a temperatura foram registradas.

A massa do éter de petróleo adicionado foi obtida pela diferença entre a massa do picnômetro com éter e sólidos e a massa do picnômetro apenas com sólidos. Com a massa do éter e conhecendo-se a temperatura, foi obtido o volume do éter adicionado ( $V_e$ ) através da sua densidade.

A densidade aparente do sabugo de milho ( $\rho_{ap}$ ) foi calculada de acordo com a Equação 3.1.

$$\rho_{ap} \cong \frac{m_{sol}}{V_p - V_e} \quad (3.1)$$

### Densidade real

A densidade real da amostra de sabugo de milho foi inferida através da picnometria gasosa utilizando um picnômetro a gás hélio da marca *Micromeritics*, modelo *Accupyc 1331*, com sensibilidade de medida de  $10^{-4}$  g/cm<sup>3</sup>. O material foi mantido previamente em estufa a 105°C por 24 h para que a umidade não interferisse nos resultados.

O picnômetro a gás determina o volume real da amostra, ainda que esta seja um sólido poroso, por meio da variação da pressão de gás em uma câmara cujo volume é conhecido. Hélio normalmente é o gás utilizado, pois além de inerte, o pequeno tamanho de seus átomos permite que ele penetre facilmente nos poros acessíveis da amostra, possibilitando a determinação do volume do sólido com maior precisão. O picnômetro a hélio é constituído por duas câmaras de volumes conhecidos, a câmara onde a amostra é colocada e

a câmara de expansão, ligadas pela válvula de expansão (CARDOSO, 2012). O gás hélio se expande da câmara que contém a amostra para a outra sem amostra, permitindo que seu volume seja calculado pela mudança de pressão. A densidade real, determinada pelo picnômetro a gás, é calculada pela razão entre a massa da amostra, já conhecida, e o volume por ela ocupado.

### Densidade *bulk*

A densidade *bulk* ( $\rho_{bulk}$ ) é definida como a razão entre a massa e o volume do leito empacotado de partículas (volume do sólido + volume dos poros).

Inicialmente, efetuou-se a calibração do volume de uma proveta de vidro de 100 mL utilizando água destilada e deionizada, cuja temperatura foi registrada. Com a proveta seca adicionou-se a amostra de sabugo de milho até o menisco. A proveta foi movimentada manualmente de forma a assegurar que as partículas de sabugo de milho fossem devidamente acomodadas e que a quantidade de sólidos adicionada fosse a máxima. A massa da amostra para o volume correspondente foi então medida. A densidade *bulk* foi determinada pela razão entre a massa das partículas de sabugo de milho adicionada à proveta e seu volume, dada pela Equação 3.2.

$$\rho_{bulk} = \frac{m}{V_{bulk}} \quad (3.2)$$

#### 3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da superfície da amostra de sabugo de milho passante pela peneira de 60 *mesh* e seca, foi analisada via microscopia eletrônica de varredura. Os ensaios foram realizados em um microscópio eletrônico de varredura da marca *Carl Zeiss* e modelo *EVO MA10*, no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (LAMEV) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

As amostras foram previamente dispostas em fita de carbono e metalizadas com uma camada de nanopartículas de ouro. Em seguida foram analisadas sob atmosfera de hidrogênio. As imagens foram obtidas nas ampliações de 200 e 1000 x.

O microscópio produz uma imagem tridimensional da superfície da amostra e um computador acoplado ao microscópio permite a visualização das imagens. O feixe de elétrons “varre” a superfície externa do material e à medida que a varredura da amostra é realizada, os sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície, fornecendo uma imagem de topografia da superfície da amostra (OLIVEIRA, 2015).

### 3.2.3 Poder calorífico

O poder calorífico é a propriedade mais importante de um combustível, pois determina o seu valor energético. O poder calorífico da biomassa é uma indicação do conteúdo energético que é liberado durante a queima e convertido em energia térmica (EROL *et al.*, 2010; MCKENDRY, 2002a).

Para a determinação do poder calorífico superior do sabugo de milho, foi utilizada uma amostra do material passante pela peneira de 60 *mesh* e seca em estufa a 105°C. As análises do poder calorífico superior foram realizadas em duplicata, em um calorímetro da marca *IKA*, modelo *C200* no Departamento de Ciências Florestais da Universidade Federal de Lavras. As análises foram conduzidas conforme a norma ASTM D240-09.

### 3.2.4 Análise imediata

A análise imediata é responsável pela quantificação dos teores de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo. A caracterização do sabugo de milho em termos de análise imediata foi realizada conforme a metodologia recomendada pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM). Os ensaios foram realizados em triplicata para garantir a reprodutibilidade dos mesmos.

### Teor de umidade

O cálculo do teor de umidade do material, em base seca, foi realizado com base na metodologia descrita na norma ASTM E871. Para esta análise, 2 g do material foram pesados em um cadinho de porcelana sem tampa e previamente seco em estufa, e obteve-se então a massa úmida do material, com precisão de 1 mg. Em seguida, a amostra foi colocada em estufa (marca *Ethik Technology*) a  $105 \pm 3^\circ\text{C}$  durante 24 h, até que a massa permanecesse constante, obtendo-se então a massa final. A amostra foi retirada da estufa e colocada em

dessecador para que a massa fosse medida após o arrefecimento. O teor de umidade ( $TU$ , %) da amostra foi determinado conforme a Equação 3.3.

$$TU = \left( \frac{m_0 - m_1}{m_1} \right) \cdot 100 \quad (3.3)$$

$m_0$ : massa inicial da amostra de biomassa, em g;

$m_1$ : massa final da amostra de biomassa, em g.

### Teor de voláteis

Após a determinação do teor de umidade, o teor de materiais voláteis da biomassa foi determinado de acordo com a norma ASTM E872. Pesou-se 1 g de amostra de sabugo de milho isenta de umidade e com granulometria inferior a 0,25 mm. A amostra foi colocada em um cadinho com tampa e o conjunto foi posicionado sobre a porta de um forno mufla (marca *Jung*, modelo *LF0614*), previamente aquecido a  $980 \pm 10^\circ\text{C}$ , durante 3 min. Em seguida, o cadinho contendo a amostra foi disposto no interior da mufla com a porta fechada. Após 7 minutos, o cadinho foi retirado da mufla e ainda tampado foi colocado no dessecador e resfriado. A massa final foi então determinada. O teor de materiais voláteis ( $MV$ , %) da amostra foi determinado conforme a Equação 3.4.

$$MV = \left( \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_C} \right) \cdot 100 \quad (3.4)$$

$m_2$ : massa inicial do conjunto cadinho + amostra, em g;

$m_3$ : massa final do conjunto cadinho + amostra, em g;

$m_C$ : massa do cadinho, em g.

### Teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado segundo a norma ASTM E1755. Em um cadinho seco e com tampa, colocou-se 1 g de amostra de sabugo de milho isento de umidade e com granulometria inferior a 0,25 mm. O cadinho contendo a amostra foi então acondicionado no interior da mufla previamente aquecida a  $700 \pm 10^\circ\text{C}$ . O cadinho permaneceu na mufla até que a amostra fosse completamente decomposta. Em seguida, o cadinho foi retirado da mufla,

colocado no dessecador e a massa final foi determinada após o arrefecimento. O teor de cinzas ( $CZ$ , %) foi calculado conforme a Equação 3.5.

$$CZ = \left( \frac{m_5 - m_C}{m_4 - m_C} \right) \cdot 100 \quad (3.5)$$

$m_4$ : massa inicial do conjunto cadinho + amostra, em g;

$m_5$ : massa do cadinho + resíduo, em g;

$m_C$ : massa do cadinho, em g.

### Carbono fixo

Após a obtenção dos teores de umidade, materiais voláteis e cinzas presentes na amostra de sabugo de milho, o teor de carbono fixo ( $CF$ , %) foi determinado de forma indireta pela diferença conforme a Equação 3.6.

$$CF = 100 - (MV + CZ) \quad (3.6)$$

### 3.2.5 Análise elementar

A análise elementar da amostra de sabugo de milho foi realizada na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP). Foi utilizado um analisador elementar da marca *ThermoScientific*, modelo *FlashSmart*. As análises foram realizadas utilizando uma curva de calibração externa (padrões de calibração: BBOT, metionina, cistina e sulfanilamida) para quantificação. Em cada análise foram utilizadas, aproximadamente, 2 mg de amostra, a temperatura do forno foi mantida em 950°C, e o tempo de corrida do cromatograma foi de 720 s. As análises foram realizadas em triplicata, sendo o resultado final o valor médio entre elas.

Por meio desta técnica foram determinados os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre presentes na amostra. Os elementos foram quantificados em porcentagem. O teor de oxigênio foi calculado por diferença, conforme a Equação 3.7.

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

### 3.2.6 Composição química das fibras lignocelulósicas

As análises para determinação dos teores de celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos presentes na amostra de sabugo de milho foram realizadas conforme a metodologia apresentada por MORAIS *et al.* (2010), em duplicata. As análises de composição química foram realizadas no Laboratório de Análises Bromatológicas LaborNutri, em Uberlândia.

O teor de extrativos foi determinado com o emprego de uma aparelhagem para extração por Soxhlet e utilizando como solvente uma mistura etanol/tolueno. Para a determinação do teor de lignina insolúvel foi utilizado o método Klason. O teor de lignina total corresponde à soma do teor de lignina solúvel e insolúvel. O teor de holocelulose foi calculado por diferença, considerando o total da amostra e os teores de extrativos e lignina determinados anteriormente.

### 3.2.7 Análises termogravimétricas

Para avaliação da degradação térmica da amostra de sabugo de milho, ensaios termogravimétricos dinâmicos foram conduzidos em um analisador termogravimétrico modelo TGA/DTG-60H, marca *Shimadzu*, sob o fluxo contínuo de atmosfera inerte de nitrogênio gasoso (N<sub>2</sub>) de elevada pureza (99,999), a uma taxa de 30 mL/min. O analisador termogravimétrico utilizado opera a pressão atmosférica e possui balança analítica com sensibilidade de 10<sup>-6</sup> g e apresenta sensibilidade de 0,1°C para as medidas de temperatura.

Com o intuito de minimizar os problemas de transferência de calor, partículas de sabugo de milho com granulometria inferior a 0,25 mm foram utilizadas nos ensaios de termogravimetria. Uma amostra de aproximadamente 6 mg foi utilizada em cada análise.

O procedimento experimental consistiu em aquecer o material até 100°C, com taxa de aquecimento de 50°C/min, a taxa máxima de operação do equipamento. A amostra permaneceu nesta temperatura por 30 min, tempo necessário para eliminar a umidade. Após a secagem, o material foi aquecido a 900°C empregando as taxas de aquecimento: 5, 10, 15, 20 e 25°C/min. Diferentes taxas de aquecimento foram empregadas no intuito de minimizar efeitos de transferência de calor e massa nos cálculos dos parâmetros cinéticos. Para garantir a reprodutibilidade das curvas de perda de massa, três testes foram realizados sob as mesmas condições experimentais para cada taxa de aquecimento selecionada.

Dados de perda de massa (TG) e perda diferencial de massa (DTG) foram gerados a partir dos dados de massa, tempo e temperatura, registrados pelo *software* do TGA. No tratamento de dados foi considerada a perda de massa após os 30 primeiros minutos de aquecimento, assim as variações de massa referentes ao estágio de perda de água do material foram desconsideradas nos cálculos.

No Capítulo 2 desta dissertação, foram mostradas as equações iniciais e suas substituições para obter os modelos que foram utilizados para as estimativas dos parâmetros cinéticos a partir da decomposição térmica do sabugo de milho. A Tabela 3.2 apresenta as equações finais de cada modelo utilizado.

Tabela 3.2 - Modelos cinéticos utilizados para os dados obtidos no ensaio dinâmico.

Modelo	Equação
Friedman	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.9)$
Flynn-Wall-Ozawa	$\log \beta = \log\left(A \frac{E_a}{Rg(\alpha)}\right) - 2,315 - 0,457\left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.13)$
Miura-Maki	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) + 0,6075 - \left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.16)$

Os dados de perda de massa do sabugo de milho com o tempo e a temperatura, registrados usando o *software* do TGA, foram empregados para a determinação dos valores de energia de ativação aparente para os modelos de reação global de Friedman e Flynn-Wall-Ozawa e o modelo de energia de ativação distribuída de Miura-Maki. As energias de ativação aparente para os modelos de Friedman e Miura-Maki foram calculadas através de regressões lineares realizadas no *software Excel 2010*. Para o modelo de Flynn-Wall-Ozawa um procedimento iterativo com base na norma ASTM E1641-07 foi realizado para a determinação de  $E_a$ .

A implementação do modelo de reações paralelas e independentes foi realizada utilizando o *software Scilab*, versão 5.5.2. Os algoritmos utilizados para a resolução deste modelo foram os mesmos empregados por Cardoso (2012) e implementados com o auxílio do Prof. Luís Cláudio Oliveira Lopes (FEQUI–UFU) e da então doutoranda Nádia Guimarães Sousa (PPGEQ–UFU). Os algoritmos estão disponíveis no Apêndice B.

### 3.3 Pirólise analítica

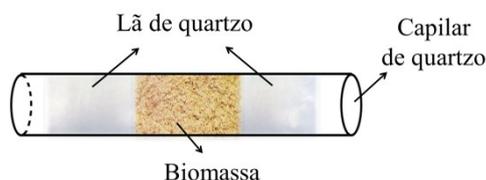
#### 3.3.1 Micropirólise acoplada a GC/MS

Os experimentos de micropirólise para o sabugo de milho foram conduzidos em um micropirolisador *CDS Analytical, Pyroprobe 5200*. O micropirolisador consiste de uma resistência de platina que pode ser aquecida até 1200°C com taxa de aquecimento máxima de 20°C/ms.

De acordo com Cardoso e Ataíde (2013), as partículas utilizadas nas análises de micropirólise devem ser finas o bastante para que os problemas de transferência de calor e massa sejam minimizados, reduzindo os efeitos de gradiente de temperatura dentro da amostra. Neste estudo, foi utilizada uma amostra de sabugo de milho com partículas inferiores a 0,25 mm.

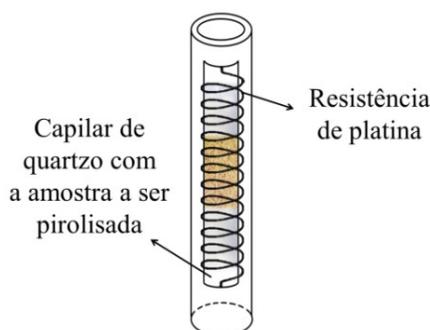
Em um tubo capilar de quartzo (2 mm x 25 mm) foi inserido 1 mg da amostra entre duas camadas de lã de quartzo (material inerte) para evitar que a amostra se deslocasse no capilar durante a análise, conforme o esquema ilustrado na Figura 3.4.

Figura 3.4 - Esquema do capilar de quartzo contendo a biomassa.



O capilar foi posicionado na resistência de platina, conforme apresentado na Figura 3.5, e em seguida inserido no micropirolisador. A manipulação das amostras foi realizada utilizando luvas de látex sem talco, para evitar a contaminação do tubo de quartzo.

Figura 3.5 - Tubo capilar de quartzo contendo a amostra, inserido na espiral da resistência.



Os ensaios foram realizados com taxa de aquecimento de 20°C/ms e nas temperaturas de reação de 450, 550 e 650°C, temperaturas que se encontram na faixa usual de pirólise rápida de biomassas. Após atingir a temperatura final da pirólise, a resistência ainda permaneceu aquecida por 10 s. As condições adotadas para os ensaios de pirólise analítica, bem como a taxa de aquecimento e o tempo de aquecimento da resistência foram baseadas na literatura prévia (CARVALHO, 2016; OLIVEIRA, 2015; CARDOSO e ATAÍDE, 2013).

A interface do pirolisador foi programada da seguinte maneira: permanecer a 75°C na condição de *standby*, ser aquecida a 300°C no momento da pirólise e mantida nesta temperatura por 1 min. A linha de transferência entre o pirolisador e o GC, assim como a válvula do pirolisador permaneceram a 280°C.

Os vapores gerados na micropirólise do sabugo de milho foram analisados por cromatografia gasosa e espectrometria de massas (GC/MS *QP 2010 Plus*, Shimadzu). Para a separação dos componentes presentes nos vapores foi utilizada a coluna capilar Rtx-1701 com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura do filme. Hélio com elevado grau de pureza (99,999) foi utilizado como gás de arraste com fluxo na coluna de 1 mL/min. Os vapores foram injetados no cromatógrafo após *split* na razão de 1:90. A programação de temperatura utilizada no forno do cromatógrafo foi a seguinte: a temperatura inicial de 45°C foi mantida por 4 min e em seguida elevada até 280°C a uma taxa de 3°C/min. Durante as análises, a temperatura do injetor foi mantida em 250°C e a temperatura da interface cromatógrafo/espectrômetro a 275°C. O espectrômetro de massas utilizado possui fonte de ionização por impacto de elétrons. A fonte de ionização foi programada para operar a 200°C.

Ao final de cada ensaio de micropirólise, os resíduos eram removidos do tubo capilar e realizada a sua limpeza utilizando a função *clean* do pirolisador, em que o capilar era submetido à temperatura de 1000°C durante 5 s. A cada três ensaios de micropirólise foi realizada uma análise com o capilar sem biomassa (análise em branco) a fim de promover a limpeza da interface do pirolisador, da linha de transferência pirolisador/GC e da coluna de separação.

Os dados foram processados com o auxílio da biblioteca de compostos do *National Institute of Standards and Technology*, NIST (versão 05). Apenas os compostos com índice de similaridade (IS) igual ou superior a 80% foram registrados. A calibração com padrões é

necessária para a quantificação dos compostos utilizando um GC/MS. No entanto, conforme mencionado no Capítulo 2, a área do pico cromatográfico de um composto pode ser considerada linear com a sua quantidade e a porcentagem de área do pico cromatográfico é linear com o seu conteúdo (LU *et al.*, 2011).

As análises foram realizadas em triplicata para cada condição de reação. Considerando os cromatogramas gerados, os compostos foram agrupados de acordo com suas funções orgânicas, seguindo procedimento similar ao adotado em trabalhos anteriores (SANTANA JÚNIOR, 2018; CARVALHO, 2016). As médias e os desvios padrão das porcentagens de área do pico cromatográfico foram calculados para cada grupo de compostos e esses valores foram comparados para avaliar a seletividade na formação de cada grupo.

As análises foram conduzidas no Laboratório de Processos de Separação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. O sistema Py-GC/MS utilizado nas análises de pirólise analítica é apresentado na Figura 3.6.

Figura 3.6 - Micropirolisador conectado a um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas.



### 3.3.2 Micropirólise catalítica

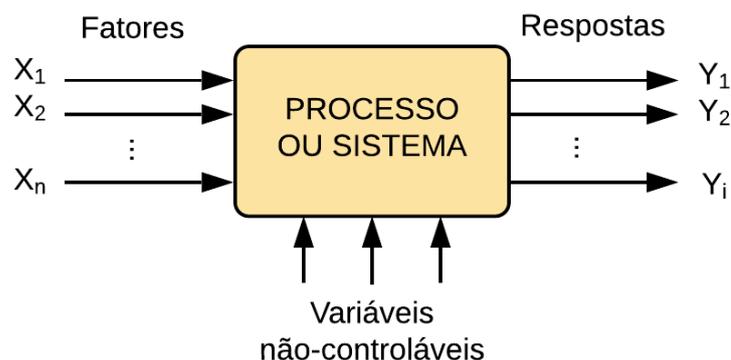
Os testes de pirólise analítica do sabugo de milho com a adição dos catalisadores foram realizados *in situ*, isto é, as amostras de sabugo de milho foram misturadas fisicamente as zeólitas HZSM-5 e H $\beta$  nas razões biomassa:catalisador de 1:1, 1:3 e 1:5 (massa), que

correspondem as concentrações mássicas de catalisador (mg de catalisador/mg de biomassa) de 1, 3 e 5, respectivamente. A homogeneidade da mistura biomassa/catalisador pode ser confirmada pela boa reprodutibilidade dos resultados da análise. O procedimento adotado nos testes de micropirólise catalítica foi o mesmo utilizado para a biomassa pura. Os testes foram realizados de acordo com o planejamento fatorial  $3^k$  apresentado na seção 3.3.3.

### 3.3.3 Planejamento de experimentos (Fatorial $3^k$ )

Determinar como uma ou mais variáveis operacionais influenciam outra variável resposta de interesse é um dos desafios mais comuns na realização de experimentos. A primeira etapa de um planejamento de experimentos consiste em determinar quais são os fatores e respostas de interesse para o sistema em estudo (SILVEIRA, 2003). O objetivo é identificar, utilizando princípios estatísticos, o efeito de um ou mais fatores experimentais (variáveis de entrada) sobre as respostas (variáveis de saída) do sistema, e obter o máximo de informações realizando o menor número possível de experimentos. Além destas variáveis, existem ainda as variáveis não controláveis, que são inseridas no sistema, mas não são incluídas no planejamento experimental (BARROS NETO *et al.*, 2001). Os efeitos das variáveis não-controláveis podem ser minimizados durante o experimento. O processo ou sistema em estudo pode ser representado por um modelo simplificado, como apresentado na Figura 3.7.

Figura 3.7 - Modelo geral de um processo.



Há uma relação entre as variáveis de saída (respostas) e de entrada (fatores) a qual pode ser modelada matematicamente por meio de uma função, a princípio desconhecida. O objetivo dos experimentos é descobrir essa função ou obter uma boa aproximação. Com esse

conhecimento, torna-se possível o entendimento do processo em estudo e a escolha das melhores condições de operação do sistema (BARROS NETO *et al.*, 2001).

Após identificar os fatores e as respostas deve-se definir o planejamento apropriado para atingir os objetivos dos experimentos. Uma das técnicas de planejamento mais conhecidas é o planejamento fatorial, no qual estão envolvidos  $k$  fatores, cada um deles presente em diferentes níveis. Para a realização do planejamento fatorial, são realizados experimentos para todas as combinações possíveis dos níveis selecionados. Em um planejamento fatorial  $b^k$ , a base indica o número de níveis e o expoente o número de fatores de controle.

Através de testes preliminares e com base na literatura prévia, foi verificada a influência da temperatura de pirólise e da concentração mássica de catalisador nos produtos da micropirólise, e estas foram então escolhidas como variáveis de entrada do sistema. O efeito da temperatura de reação ( $T$ ) e da concentração mássica de catalisador ( $C$ ) nas variáveis de resposta, teor de hidrocarbonetos ( $TH$ ) e teor de compostos oxigenados ( $TO$ ), foi avaliado através de um planejamento fatorial  $3^2$  com duas réplicas no ponto central, totalizando 11 experimentos.

No planejamento fatorial a três níveis, as variáveis independentes são codificadas como: -1, que representa o menor nível; 0, que caracteriza o nível central e +1, que corresponde ao maior nível. As Equações 3.8 e 3.9 representam as equações de codificação.

$$X_T = \frac{T - 550}{100} \quad (3.8)$$

$$X_C = \frac{C - 3}{2} \quad (3.9)$$

O planejamento fatorial completo em função das variáveis codificadas ( $X_T$  e  $X_C$ ) bem como os valores reais correspondentes aos níveis das variáveis independentes são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Matriz do planejamento fatorial  $3^2$  para os experimentos de micropirólise catalítica.

Experimento	Variáveis codificadas		Valores reais	
	$X_T$	$X_C$	$T$ (°C)	$C$ (mg catalisador/ mg biomassa)
1	-1	-1	450	1
2	-1	0	450	3
3	-1	1	450	5
4	0	-1	550	1
5 (C)	0	0	550	3
6	0	1	550	5
7	1	-1	650	1
8	1	0	650	3
9	1	1	650	5
10 (C)	0	0	550	3
11 (C)	0	0	550	3

Após a execução dos experimentos, os resultados obtidos foram ajustados a um modelo polinomial quadrático para prever a variável de resposta, conforme indicado na Equação 3.10.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j=2}^n \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad i < j \quad (3.10)$$

Onde  $Y$  é a variável de resposta prevista;  $n$  é o número de variáveis independentes;  $\beta_0$ ,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  e  $\beta_{ij}$  são os parâmetros a serem estimados na regressão múltipla: valor médio de  $Y$ , primeira ordem, quadrático e de interação, respectivamente;  $X_i$  e  $X_j$  são as variáveis independentes na forma codificada e  $\varepsilon$  representa o erro de ajuste associado.

Os resultados do planejamento experimental foram avaliados estatisticamente por meio da análise de variância, utilizando o software *STATISTICA*, com o intuito de estimar os valores dos parâmetros da regressão múltipla com intervalo de confiança de 90% ( $p < 0,10$ ).

As análises de regressão dos dados experimentais foram realizadas de acordo com a metodologia da superfície de resposta (RSM). Esta técnica estatística permite obter

estimativas confiáveis de como a resposta desejada pode ser afetada por múltiplas variáveis. Os gráficos tridimensionais de superfície de resposta foram elaborados para ilustrar os efeitos das variáveis independentes sobre as respostas estudadas. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi usado para avaliar a qualidade dos ajustes dos modelos.

### 3.4 Pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante

Ensaios foram conduzidos na unidade de pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante utilizando a amostra de sabugo de milho ( $\bar{D}_S = 0,8887$  mm) no intuito de ampliar o estudo da valorização deste resíduo via pirólise bem como confirmar, por meio da análise qualitativa do bio-óleo e do *char* produzidos, o potencial da aplicação destes produtos pirolíticos.

#### 3.4.1 Unidade experimental

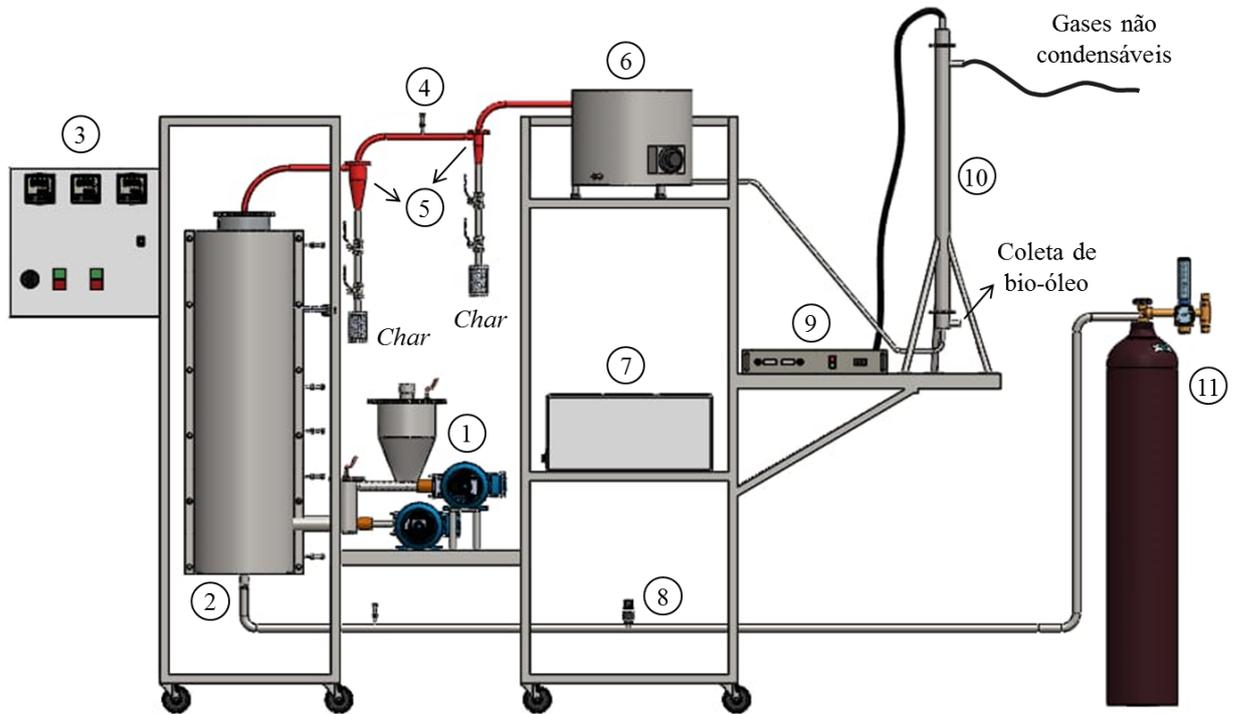
A planta piloto de pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante desenvolvida por Oliveira (2015) e instalada na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia foi utilizada neste estudo. Um esquema com os principais componentes dessa unidade experimental é apresentado na Figura 3.8.

A biomassa foi armazenada em um silo de aço inoxidável conectado ao primeiro estágio do sistema de alimentação, que é composto por dois alimentadores helicoidais em série. O primeiro alimentador, acoplado ao silo onde a biomassa é armazenada, é formado por uma rosca sem fim de aço inox de 40 cm de comprimento e 1,8 cm de diâmetro interno e foi acoplada a um motor de indução trifásico de  $\frac{1}{2}$  CV e 220 V. Esse alimentador tem como função controlar a taxa de alimentação da biomassa no interior do reator.

O segundo alimentador (rosca sem fim com as mesmas características da anterior) recebe a biomassa oriunda do primeiro estágio e tem como finalidade garantir que a mesma seja alimentada no reator. A segunda rosca sem fim foi acoplada a um motor trifásico de 1 CV e 220 V. Este alimentador helicoidal opera com rotações maiores, visando superar o gradiente de pressão existente no interior do reator causado pelo gás de fluidização introduzido junto à base do mesmo (OLIVEIRA, 2015). A fim de evitar que o processo de degradação térmica da biomassa fosse iniciado durante a alimentação no reator de pirólise rápida, optou-se por resfriar o alimentador helicoidal mais próximo ao reator. A recirculação de água na camisa

externa ao alimentador e proveniente de um banho termostatzado foi utilizada para este resfriamento.

Figura 3.8 - Esquema da unidade de pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante.



(1) Sistema de alimentação; (2) reator de leito fluidizado; (3) painel de instrumentação; (4) termopares; (5) ciclones; (6) trocador de calor do tipo helicoidal; (7) banho termostático; (8) transdutor de velocidade; (9) fonte de alta tensão; (10) precipitador eletrostático; (11) cilindro de gás nitrogênio.

A velocidade de fluidização do gás na entrada do leito foi medida por meio de um transdutor de velocidade com sinal de saída de voltagem de 1–5 V. O gás que fluidiza o sólido inerte e arrasta os vapores gerados durante a pirólise rápida de sabugo de milho, é pré-aquecido junto à base do reator.

A unidade experimental é composta por um reator de aço inox 304, com paredes de 5 mm de espessura, 1,20 m de altura e 7,80 cm de diâmetro interno na parte inferior e uma expansão de 12,70 cm na parte superior do leito. Na base do reator há uma placa de bronze perfurada, instalada para distribuição uniforme do gás de fluidização, e uma tela com abertura de 100  $\mu\text{m}$ , para o suporte dos sólidos no leito. Para o aquecimento do reator foram utilizadas seis resistências elétricas tipo coleira, que contornam a parede externa do reator operando a temperatura de 550°C, com potência individual de 1900 W e 220 V. Para que a temperatura no interior do reator fosse monitorada, cinco pontos de aquisição de temperatura foram

instalados no corpo do reator, para o acoplamento de termopares do tipo K (*Cromel/Alumel*). O painel de instrumentação é composto por três controladores de temperatura (Novus – N3000). Para o monitoramento da pressão dos vapores no interior do leito foi instalado um transdutor de pressão relativa (*FESTO*, modelo *SPTW-P6R-G14-VD-M12*) para faixa de 0 a 6 bar e sinal de saída de 0,1–10 V. Foi utilizada uma placa de aquisição de dados da *National Instruments*, modelo *USB 6251 Series DAQ 16 analog inputs* (16-bit), que converte os sinais de voltagem para a forma digital. Os sinais digitais foram processados e analisados em um computador com o auxílio do *software LabVIEW for Windows* (OLIVEIRA, 2015).

Tubulações de aço inox conectam o sistema de separação gás-sólido ao topo do reator. O sistema de separação é composto por dois ciclones *Stairmand* em série. O primeiro, de maior dimensão característica ( $d_{C1} = 50$  mm), foi utilizado a fim de remover os sólidos maiores presentes nos vapores gerados pelo processo de pirólise. Estes sólidos foram coletados no *underflow* enquanto os vapores com as partículas mais finas e que não foram coletadas saíram no *overflow* deste estágio e foram direcionados ao segundo ciclone, que possui menor dimensão característica ( $d_{C2} = 25$  mm). Os ciclones e a tubulação foram envoltos por fitas de aquecimento (*OMEGALUX*, modelo *STH052-120*), de modo a manter o aquecimento dos vapores, evitando a condensação dos mesmos no interior dos ciclones, uma vez que as fitas eram mantidas a 350°C (OLIVEIRA, 2015).

Na saída dos vapores do segundo ciclone (*overflow*), encontra-se um sistema de resfriamento composto por um trocador de calor helicoidal formado por um tanque de aço inox com capacidade de 30 l (foi utilizada água a temperatura ambiente no início do teste) e uma serpentina com 9 espirais de 1/4” de diâmetro interno. Em seguida, um precipitador eletrostático (1 m de altura e 3,5 in de diâmetro externo) é o responsável pela coleta do bio-óleo produzido durante o experimento de pirólise. O precipitador utilizado é alimentado por uma fonte de alta tensão (*SL50-1200*, *Spellman – High Voltage Electronics Corporation*) de 50 kV, no entanto, uma tensão de 18 kV foi utilizada nos ensaios experimentais.

### 3.4.2 Procedimento experimental

Ensaio preliminares sem aquecimento foram conduzidos com o objetivo de selecionar a massa e a faixa granulométrica da areia e também a velocidade de fluidização que assegurasse uma mistura vigorosa e homogênea (biomassa e areia). O reator foi carregado

inicialmente com, aproximadamente, 800 g de areia (sólido inerte) para garantir maior homogeneidade da mistura e elevados coeficientes de transferência de calor. Nitrogênio industrial foi utilizado como gás inerte de fluidização e a velocidade superficial do gás no interior do reator foi de 0,22 m/s, velocidade superior à de mínima fluidização, ambas determinadas por Oliveira (2015), cujo valor foi de 0,18 m/s.

Inicialmente o reator foi aquecido até 550°C, temperatura muito usual na pirólise rápida. Quando o reator atingiu a temperatura de *set-point*, as roscas alimentadoras foram acionadas de modo a dosar a biomassa alimentada no reator. Os aerossóis e gotículas decorrentes do resfriamento dos vapores condensáveis gerados pela pirólise foram capturados no precipitador eletrostático. Para minimizar o efeito de possíveis reações de envelhecimento, o bio-óleo coletado foi armazenado em frasco com tampa e mantido sob refrigeração até o momento da realização das análises.

Os rendimentos de bio-óleo e *char* foram calculados de acordo com as Equações 3.11 e 3.12, respectivamente. O rendimento de gases não condensáveis foi determinado por diferença, conforme a Equação 3.13.

$$\%Bio - \acute{o}leo = \left( \frac{m_{Bio-\acute{o}leo}}{m_{Biomassa}} \right) \cdot 100 \quad (3.11)$$

$$\%Char = \left( \frac{m_{Char}}{m_{Biomassa}} \right) \cdot 100 \quad (3.12)$$

$$\%Gases = 100 - (\%Bio - \acute{o}leo + \%Char) \quad (3.13)$$

em que  $m_{Biomassa}$  refere-se à massa de biomassa,  $m_{Bio-\acute{o}leo}$  é a massa de bio-óleo e  $m_{Char}$  corresponde à massa de resíduo sólido recuperada nos coletores dos ciclones somada à massa de carvão não elutriado misturado à areia no interior do reator e contabilizada pela diferença entre a massa da mistura areia + carvão retirada do reator após a realização do teste e a massa de areia inserida inicialmente no reator.

### 3.4.3 Caracterização do bio-óleo

#### Teor de água

O teor de água presente no bio-óleo foi determinado utilizando o equipamento titulador *Karl Fisher KF-1000 (Analyser)*, que possui sistema de bombas para enchimento e descarte dos reagentes de forma a reduzir a umidade interna no vaso de titulação. A metodologia empregada teve como referência a norma ASTM E203-16. As análises foram realizadas em triplicata, sendo o resultado final a média dos resultados parciais.

#### Viscosidade

A viscosidade do bio-óleo foi determinada com um reômetro *R/S Plus, Brookfield*, com *spindle* RC3-50-1, taxa de cisalhamento na faixa de 0–700 s<sup>-1</sup> durante 200 s, na temperatura de 40°C. A determinação da viscosidade foi feita segundo a norma ASTM D445.

#### Poder calorífico

O poder calorífico superior do bio-óleo foi determinado conforme a metodologia descrita na norma ASTM D4809. As análises foram realizadas utilizando uma bomba calorimétrica *IKA C2000*.

#### Análise elementar

Os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre do bio-óleo foram quantificados usando o aparelho *Elemental Analyzer 2400 CHNS Perkin-Elmer Series II*, conforme a ASTM D5291. O teor de oxigênio foi calculado por diferença. A análise foi realizada no Laboratório de Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

#### pH

A acidez do bio-óleo foi determinada utilizando um pHmetro digital *Thermo Scientific Orion Star A211*, conforme o procedimento descrito na norma ASTM E70-07. Para a realização da análise foi utilizada uma quantidade de bio-óleo suficiente para cobrir o bulbo do eletrodo.

### Identificação dos compostos via GC/MS

A composição do bio-óleo foi determinada empregando um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS-QP2010 Plus Shimadzu). Inicialmente, o bio-óleo foi diluído em metanol *gradient grade* para HPLC (pureza  $\geq 99,9\%$ ) e filtrado em filtro de seringa (PVDF 0,22  $\mu\text{m}$ ), e em seguida injetado no cromatógrafo. A coluna capilar utilizada para a separação dos componentes foi a Rtx-1701 (60 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ) de polaridade média com fase estacionária de sílica fundida, da marca Restek. O gás de arraste utilizado foi hélio com elevado grau de pureza (99,999%) e foi empregado com fluxo na coluna de 1,09 mL/min. Durante as análises, a temperatura do injetor permaneceu em 250°C e as temperaturas da interface e da fonte de ionização foram mantidas em 275 e 200°C, respectivamente. Empregou-se a razão de *split* de 1:30. O forno do cromatógrafo foi programado da seguinte forma: temperatura inicial de 45°C, com uma rampa até 280°C a uma taxa de 3°C/min. Os compostos foram identificados com o auxílio da biblioteca NIST (versão 05), com índice de similaridade superior a 80%.

#### 3.4.4 Caracterização do carvão

##### Densidade

A densidade real do carvão foi determinada por meio da técnica de picnometria gasosa em um picnômetro a gás hélio (*Micromeritics*, modelo *Accupyc 1331*). Foi empregada a mesma metodologia descrita no item 3.2.1.

##### Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia da superfície do carvão foi analisada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (*TESCAN*, *VEGA3 LM*) e um detector por microanálise EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy* (modelo *INCA X-ACT Standard*, *Oxford*). As análises foram realizadas no Laboratório de Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

##### Análise elementar

A composição elementar do carvão, em termos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, foi determinada usando o aparelho *Elemental Analyzer 2400 CHNS Perkin-Elmer*

*Series II*, conforme a ASTM D5291. A análise foi realizada no Laboratório de Multiusuários do Instituto de Química da UFU.

### **Análise termogravimétrica**

O carvão formado na decomposição térmica do sabugo de milho no reator de pirólise rápida também foi analisado por termogravimetria. A metodologia empregada na análise foi a mesma utilizada nos ensaios com a biomassa pura, apresentada na seção 3.2.7 deste capítulo.

---

---

## CAPÍTULO 4

---

---

### RESULTADOS E DISCUSSÃO



ESTE capítulo são abordados e discutidos os resultados obtidos no presente estudo, relativos à caracterização da biomassa, às análises termogravimétricas e à pirólise analítica do sabugo de milho. São apresentados também os resultados do planejamento de experimentos proposto para a micropirólise catalítica, dos testes realizados na unidade de pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante e da caracterização do bio-óleo e do resíduo sólido obtidos.

#### 4.1 Caracterização da biomassa

Nesta seção são apresentados os resultados da caracterização do sabugo de milho em termos de densidades aparente, real e *bulk*, microscopia eletrônica de varredura, poder calorífico superior, análises imediata, elementar e de composição química, e análises termogravimétricas.

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

Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados médios e desvios padrão para os valores de densidades aparente, real e *bulk* das partículas da amostra de sabugo de milho.

Tabela 4.1 - Densidades aparente, real e *bulk* da amostra de sabugo de milho.

Tamanho* (mm)	Densidade aparente (kg/m <sup>3</sup> )	Densidade real (kg/m <sup>3</sup> )	Densidade <i>bulk</i> (kg/m <sup>3</sup> )	Geldart
0,8887	1010,90 ± 39,03	1394,50 ± 6,50	177,93 ± 2,47	B

\*Diâmetro médio de Sauter,  $\overline{D}_S$ .

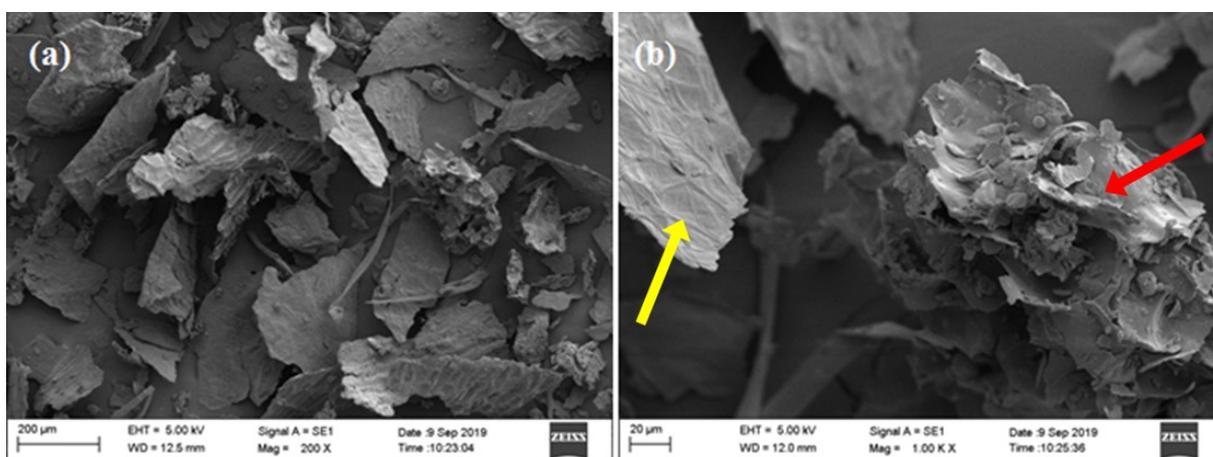
A densidade real do sabugo de milho encontra-se na faixa reportada na literatura para outras biomassas previamente utilizadas em processos de pirólise como a casca de mamona,  $1511,2 \text{ kg/m}^3$ , a serragem de pinus,  $1346,3 \text{ kg/m}^3$  (PARASCANU *et al.*, 2017), a casca de macadâmia,  $1190 \text{ kg/m}^3$  (XAVIER *et al.*, 2016) e o bagaço de malte,  $1386 \text{ kg/m}^3$  (BORÉL, 2018).

A distribuição granulométrica da amostra de sabugo de milho bem como a sua classificação segundo o diagrama de Geldart são apresentadas no Apêndice E.

#### 4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da superfície do sabugo de milho seco foi analisada através de um microscópio eletrônico de varredura e as imagens obtidas são apresentadas na Figura 4.1. Por meio desta técnica é possível identificar a formação da microestrutura do sabugo de milho. Observa-se que esta biomassa apresenta morfologia heterogênea, sendo caracterizada por regiões mais porosas e outras mais compactas (pouco porosas). As regiões de baixa porosidade, como a identificada na figura pela seta amarela, podem dificultar o desprendimento dos materiais voláteis durante o processo de pirólise. Já as regiões mais porosas, como a destacada pela seta vermelha, podem facilitar a volatilização dos materiais que compõem a biomassa e que serão posteriormente condensados, formando o bio-óleo da pirólise rápida (OLIVEIRA, 2015).

Figura 4.1 - Fotomicrografias de MEV mostrando a morfologia típica das partículas da amostra de sabugo de milho, nas ampliações de: (a) 200 vezes; (b) 1000 vezes.



### 4.1.3 Poder calorífico

O poder calorífico de uma biomassa é uma indicação do valor energético do combustível. Embora diferentes tipos de biomassa sejam constituídos de componentes semelhantes (celulose, hemiceluloses e lignina), eles diferem nas concentrações de água e cinzas, o que explica as variações nos valores de poder calorífico. O teor de oxigênio presente no material também influencia fortemente o poder calorífico, que diminui quase linearmente com o aumento do conteúdo de oxigênio (LEWANDOWSKI e KICHERER, 1997).

O poder calorífico superior obtido para o sabugo de milho foi de  $19,28 \pm 0,10$  MJ/kg. Resultados próximos ao deste estudo foram encontrados por Ahmad *et al.* (2013) e Intani *et al.* (2016), que reportaram os valores de 19,92 e 18,23 MJ/kg, respectivamente, para o poder calorífico superior do sabugo de milho.

Para fins de comparação, a Tabela 4.2 apresenta o valor do poder calorífico superior (PCS) determinado experimentalmente para diversas fontes de biomassa.

Tabela 4.2 - Poder calorífico superior para diferentes biomassas.

Fonte de biomassa	PCS (MJ/kg)	Referência
Sabugo de milho	$19,28 \pm 0,10$	Este trabalho
Resíduo de tabaco	12,28	Cardoso <i>et al.</i> , 2011
Casca de arroz	16,80	Alvarez <i>et al.</i> , 2014
Casca de café	18,06	Rambo <i>et al.</i> , 2015
Casca de soja	17,90	Rambo <i>et al.</i> , 2015
Casca de pistache	19,30	Ahmad <i>et al.</i> , 2013
Casca de eucalipto	20,01	Ahmad <i>et al.</i> , 2013
Serragem de cedro	19,45	Yang <i>et al.</i> , 2014
Casca de mamona	17,79	Parascanu <i>et al.</i> , 2017
Casca de noz	18,91	Erol <i>et al.</i> , 2010

Segundo a literatura, o PCS de biomassas situa-se na faixa entre 14–22 MJ/kg. O sabugo de milho apresentou poder calorífico superior na mesma faixa de outras biomassas, como casca de pistache e serragem de cedro. O PCS do sabugo de milho pode ser considerado relativamente alto se comparado ao obtido por Cardoso *et al.* (2011) para o resíduo de tabaco.

A densidade energética do material é dada pelo produto do PCS pela densidade *bulk*, e mensura o conteúdo de energia de um combustível por unidade de volume, sendo um parâmetro relevante sobre o transporte e armazenamento de combustíveis (HERNÁNDEZ MENA, 2014). Considerando que o transporte de materiais é uma das atividades que implica em maiores custos logísticos na indústria, além dos custos com o armazenamento, um material com maior densidade energética oferece a vantagem de ocupar um menor volume quando se trata de uma operação em escala industrial. O sabugo de milho possui densidade energética igual a 3,43 GJ/m<sup>3</sup>, situando-se dentro da faixa reportada para resíduos agrícolas (0,8–3,6 GJ/m<sup>3</sup>), e superior, por exemplo, ao bagaço de cana (2,8 GJ/m<sup>3</sup>) (HERNÁNDEZ MENA, 2014).

#### 4.1.4 Análise imediata

A análise imediata é útil para determinar o conteúdo energético do material, que está relacionado com a proporção de matéria combustível (materiais voláteis e carbono fixo) e matéria não combustível (conteúdo inorgânico e umidade) (BALOCH *et al.*, 2018). Os resultados da análise imediata do sabugo de milho são apresentados na Tabela 4.3.

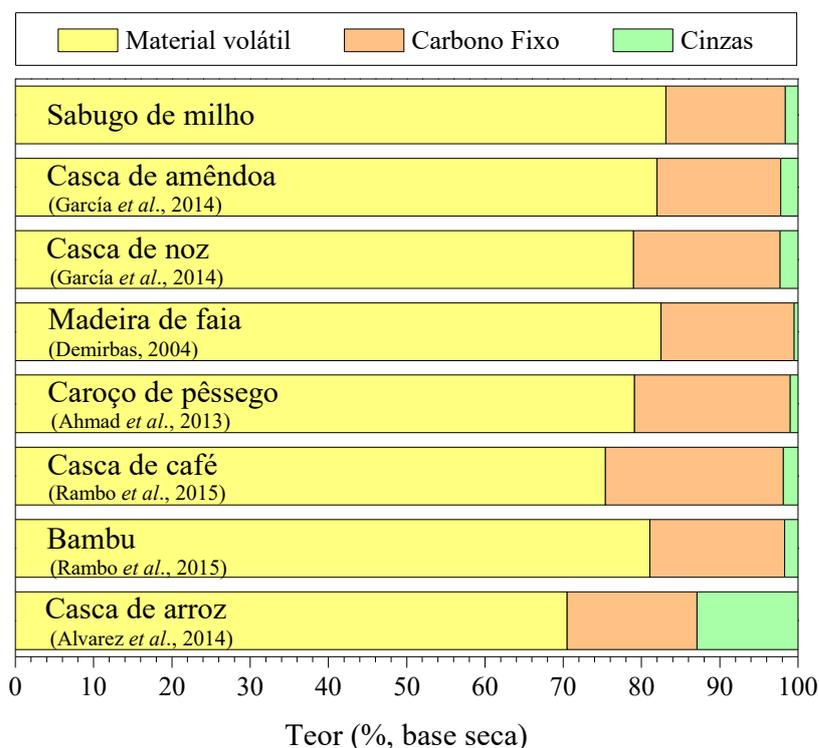
Tabela 4.3 - Resultados da análise imediata do sabugo de milho, em base seca.

Análise imediata	Teor (%)
Umidade	7,09 ± 0,52
Materiais voláteis	83,11 ± 0,76
Cinzas	1,60 ± 0,08
Carbono Fixo	15,27 ± 0,85

Os valores obtidos estão razoavelmente dentro da faixa reportada por Zhou *et al.* (2019) e García *et al.* (2012) para o sabugo de milho.

A Figura 4.2 apresenta uma comparação entre os resultados da análise imediata do sabugo de milho e os valores reportados na literatura para diversas biomassas. Os teores de material volátil, cinzas e carbono fixo obtidos para o sabugo de milho encontram-se próximos aos de outras fontes de biomassas lignocelulósicas já empregadas em processos de pirólise, apresentando potencial semelhante devido ao teor de voláteis que possui.

Figura 4.2 - Comparação dos resultados de análise imediata do sabugo de milho e valores da literatura para outras biomassas, em base seca.



Os resultados apontaram o sabugo de milho como sendo uma fonte lignocelulósica potencialmente importante para a produção de bio-óleo, em função do teor de materiais voláteis (83,11%) presente no material. Esta fração corresponde àquela que produzirá os vapores pirolíticos. Ao ser aquecida a elevadas temperaturas, a biomassa se decompõe liberando a matéria volátil. Seguidamente, de maneira ideal o carbono fixo (fração restante após a liberação da matéria volátil, excluindo cinzas e umidade) se decompõe formando o carvão. A razão materiais voláteis/carbono fixo ( $MV/CF$ ) indica a reatividade do material combustível. Quanto mais alto esse fator, maior é a eficiência de combustão, ou seja, mais fácil é a ignição e menor o estágio de residência até o processo ser concluído (BORÉL, 2018; GARCÍA *et al.*, 2014).

As cinzas são resíduos inorgânicos não combustíveis que permanecem após a combustão. O rendimento dos produtos líquidos formados e a composição do bio-óleo são fortemente influenciados pelo teor de cinzas. Embora seu efeito na conversão termoquímica de biomassas ainda não seja totalmente conhecido, os metais alcalinos atuam como catalisadores no processo de decomposição dos componentes lignocelulósicos e favorecem a formação de carvão (SANTANA JÚNIOR, 2013; DI BLASI, 2008).

Demirbas (2002) apontou que a biomassa com alto teor de cinzas não é uma fonte ideal para a produção de combustíveis, já que estas afetam diretamente o poder calorífico da biomassa. Além disso, um elevado teor de cinzas pode provocar a formação de incrustações nos equipamentos, dificultando a transferência de calor e exigindo manutenções mais frequentes, aumentando os custos da produção (GARCÍA *et al.*, 2014; LEWANDOWSKI e KICHERER, 1997). O alto teor de materiais voláteis e baixo teor de cinzas presentes na biomassa podem favorecer a formação de compostos gasosos com baixo peso molecular (ZHOU *et al.*, 2019). Pela análise da Figura 4.2, verifica-se que o sabugo de milho apresentou teores de materiais voláteis e cinzas similares aos de outras biomassas, como madeira de faia, bambu e casca de amêndoas.

Um elevado teor de umidade na biomassa provoca a redução proporcional do seu poder calorífico. A água presente no bio-óleo resulta, em parte, da umidade original da matéria-prima. Para que este tenha aplicação como combustível, é necessário que o mesmo tenha um teor mínimo de água e, portanto, é desejável que as biomassas que serão submetidas à pirólise contenham teor de umidade abaixo de 10%. Caso contrário, uma etapa prévia de secagem é requerida, aumentando os custos do processo (GARCÍA *et al.*, 2014; ASADULLAH *et al.*, 2007; MCKENDRY, 2002a). O sabugo de milho exibiu baixo teor de umidade (7,09%).

#### 4.1.5 Análise elementar

Os resultados da análise elementar do sabugo de milho, que fornecem os principais elementos que constituem essa biomassa bem como as suas proporções na amostra, são apresentados na Tabela 4.4.

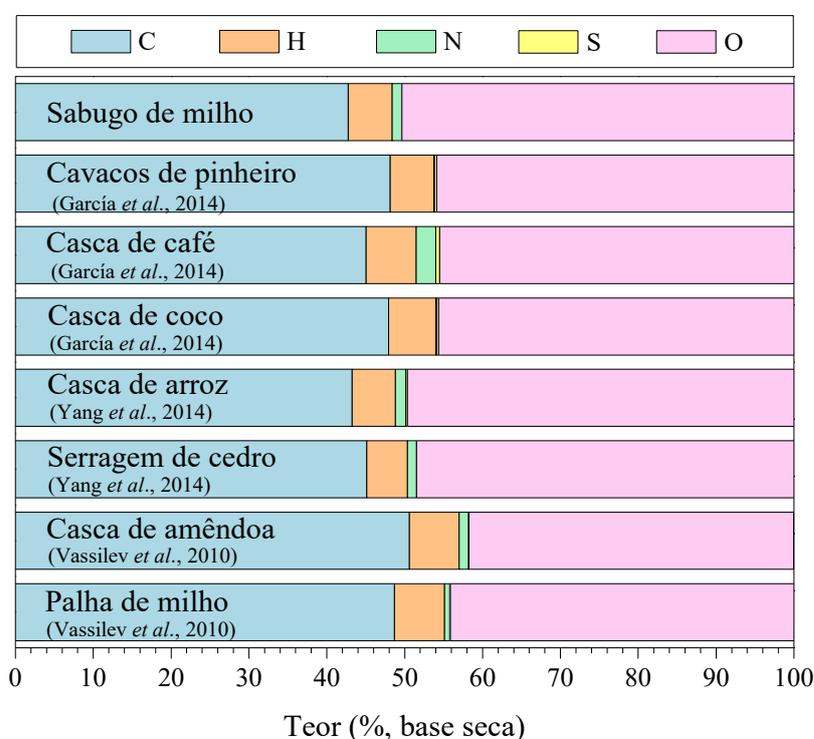
Tabela 4.4 - Resultados da análise elementar do sabugo de milho.

<b>Elemento</b>	<b>Teor (%)</b>
C	42,75 ± 0,51
H	5,64 ± 0,04
N	1,21 ± 0,07
S	0,06 ± 0,01
O	50,34 ± 0,58

Os valores determinados experimentalmente para a composição elementar do sabugo de milho apresentaram estreita semelhança com os resultados reportados por Wang *et al.* (2012), García *et al.* (2012) e Ioannidou *et al.* (2009) para esta biomassa.

Na Figura 4.3 a composição química elementar do sabugo de milho é apresentada em comparação com a de outras fontes de biomassa comumente utilizadas em processos de termoconversão.

Figura 4.3 - Análise elementar do sabugo de milho e de outras biomassas utilizadas em processos de pirólise.



A análise elementar do sabugo de milho, assim como a de outras biomassas apresentadas na Figura 4.3, revelou um elevado teor de oxigênio e de carbono em comparação com o teor de hidrogênio. Elevados teores de carbono e hidrogênio proporcionam melhor eficiência da queima na liberação de energia. Um material com alto teor de carbono possui poder calorífico mais elevado (YU *et al.*, 2002).

As pequenas quantidades de nitrogênio e enxofre presentes na biomassa lignocelulósica são derivadas, geralmente, das proteínas residuais do crescimento de uma célula (HELL, 1997). Para o sabugo de milho em estudo, baixos teores de nitrogênio e enxofre foram observados.

Um alto teor de nitrogênio presente na biomassa geralmente resulta na formação de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e ácido nítrico durante o processo de pirólise. As emissões de tais gases tóxicos implicam em impactos negativos ao meio ambiente, como a poluição do ar (MUNALULA e MEINCKEN, 2009; LEWANDOWSKI e KICHERER, 1997). Além disso, uma alta concentração de nitrogênio reduz o rendimento de hidrocarbonetos durante a conversão termoquímica (RAMBO *et al.*, 2015).

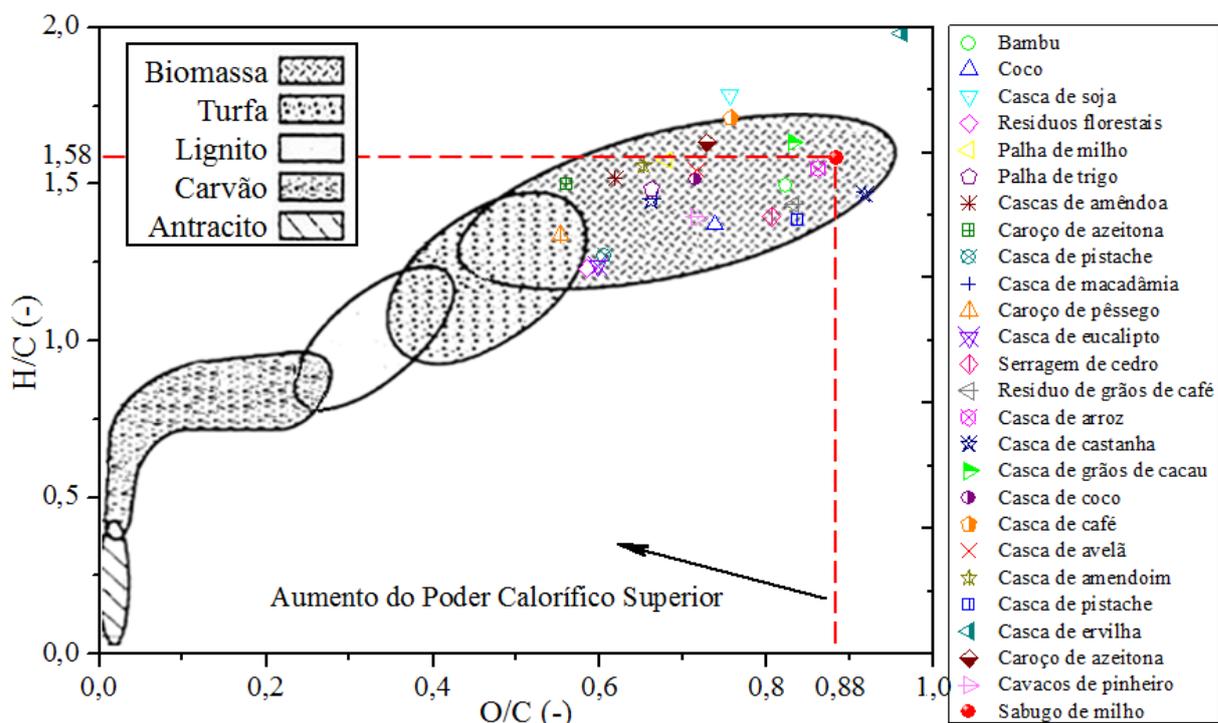
A maioria das biomassas de fontes vegetais possui baixo teor de enxofre, que costuma variar entre 1–2 g/kg. O enxofre presente na biomassa resulta em emissões de dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) durante a pirólise. As emissões de  $\text{SO}_2$  em usinas de energia movidas a biomassa estão significativamente abaixo dos limites legais permitidos. O enxofre presente na biomassa é, portanto, de menor importância.

Os teores de carbono, oxigênio e hidrogênio quando analisados em conjunto através das razões O/C e H/C fornecem informações importantes sobre o potencial da utilização da biomassa na produção de combustíveis, uma vez que estes parâmetros mensuram a quantidade de energia liberada pela quebra das ligações. A influência de tais relações no poder calorífico de combustíveis sólidos pode ser visualizada por meio do diagrama de Van Krevelen, que correlaciona os parâmetros H/C e O/C.

O diagrama de Van Krevelen, apresentado na Figura 4.4, foi construído a partir dos dados determinados neste trabalho para o sabugo de milho e para fins de comparação foram utilizadas também informações reportadas na literatura para outras biomassas empregadas em processos de pirólise (RAMBO *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2014; GARCÍA *et al.*, 2014; AHMAD *et al.*, 2013; VASSILEV *et al.*, 2010).

Pela Figura 4.4, verifica-se que o sabugo de milho apresentou relações H/C e O/C em uma faixa próxima à de outras biomassas. Estas, por sua vez, apresentaram maiores razões H/C e O/C quando comparadas a outros combustíveis sólidos como o antracito. O carvão antracito é o combustível sólido que possui os menores teores de oxigênio e hidrogênio e possui poder calorífico em torno de 30,8 MJ/kg. O sabugo de milho exibiu razões H/C e O/C (molares) de 1,58 e 0,88, respectivamente, valores muito próximos aos obtidos por García *et al.* (2014) para a mesma biomassa (H/C=1,61 e O/C=0,82). Este resultado é validado pelo valor obtido experimentalmente para o poder calorífico superior do sabugo de milho apresentado na seção 4.1.3.

Figura 4.4 - Diagrama de Van Krevelen para diferentes materiais.



\*Razões H/C e O/C molares.

O poder calorífico corresponde à energia liberada na decomposição do combustível, e por isso seu valor está intimamente relacionado às razões H/C e O/C, como pode ser verificado na Figura 4.4. Observa-se que esta relação segue uma tendência: quanto maior o teor de carbono, maior o valor do poder calorífico, ou seja, maior o valor energético de um combustível. Adicionalmente, um teor elevado de oxigênio tende a diminuir o poder calorífico. Isso ocorre porque as ligações carbono-oxigênio e carbono-hidrogênio contêm uma quantidade menor de energia em relação às ligações carbono-carbono (AHMAD, 2013; MCKENDRY, 2002). Assim, as ligações químicas que possuem maior energia de ligação, como as ligações entre dois carbonos, quando rompidas, liberam mais energia, caracterizando um material com maior poder calorífico (SOARES *et al.*, 2014).

#### 4.1.6 Composição química

Os resultados da análise da composição química das fibras lignocelulósicas do sabugo de milho em termos de celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos são apresentados na Tabela 4.5.

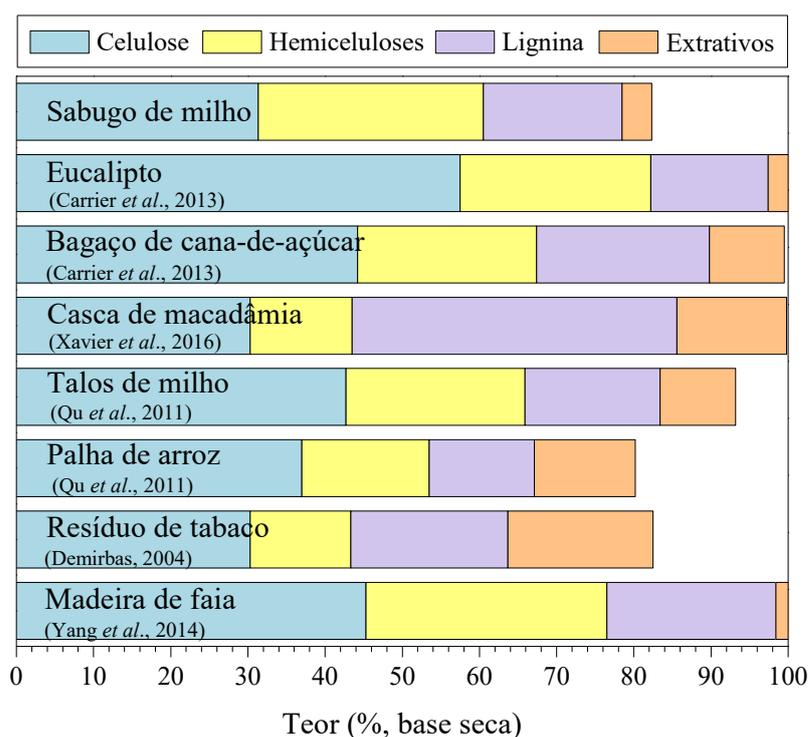
Tabela 4.5 - Resultados da composição química do sabugo de milho.

Componente	Teor (%)
Celulose	31,33 ± 0,15
Hemiceluloses	29,19 ± 0,14
Lignina	17,97 ± 0,13
Extrativos	3,85 ± 0,18

A composição das fibras lignocelulósicas do sabugo de milho foi consistente com a obtida por outros autores para esta biomassa (RAJ *et al.*, 2015; CRUZ *et al.*, 2000). As variações podem ser atribuídas a parâmetros genéticos, climáticos e geográficos que influenciam diretamente as condições de crescimento da biomassa, como precipitação, qualidade do solo, exposição à luz solar e altitude acima do nível do mar (FENGEL e WEGENER, 2003).

Na Figura 4.5 é apresentada a composição química do sabugo de milho bem como a de outras biomassas para fins de comparação, revelando que os conteúdos de extrativos, celulose, hemiceluloses e lignina variam significativamente de uma biomassa para outra.

Figura 4.5 - Composição química das fibras lignocelulósicas de diferentes fontes de biomassa.



A análise da composição química revelou que o sabugo de milho é composto majoritariamente de celulose e hemiceluloses, principais fontes de voláteis, e de lignina. A pirólise da celulose fornece centenas de compostos voláteis condensáveis, incluindo uma variedade de compostos oxigenados como ácidos, aldeídos, cetonas, ésteres, éteres e fenóis. As hemiceluloses são degradadas principalmente em ácidos e gases durante a pirólise rápida, enquanto a decomposição da lignina resulta na produção de compostos fenólicos no líquido pirolítico, além de ser a principal fonte de carvão (WANG e LUO, 2017).

#### 4.1.7 Análises termogravimétricas

##### 4.1.7.1 Cinética de degradação térmica

As curvas de perda de massa (TG) e de sua derivada (DTG) em função da temperatura foram obtidas experimentalmente para cada taxa de aquecimento empregada nos testes não isotérmicos de decomposição térmica do sabugo de milho. Os ensaios foram realizados em triplicata e as médias das curvas TG e DTG são apresentadas na Figura 4.6.

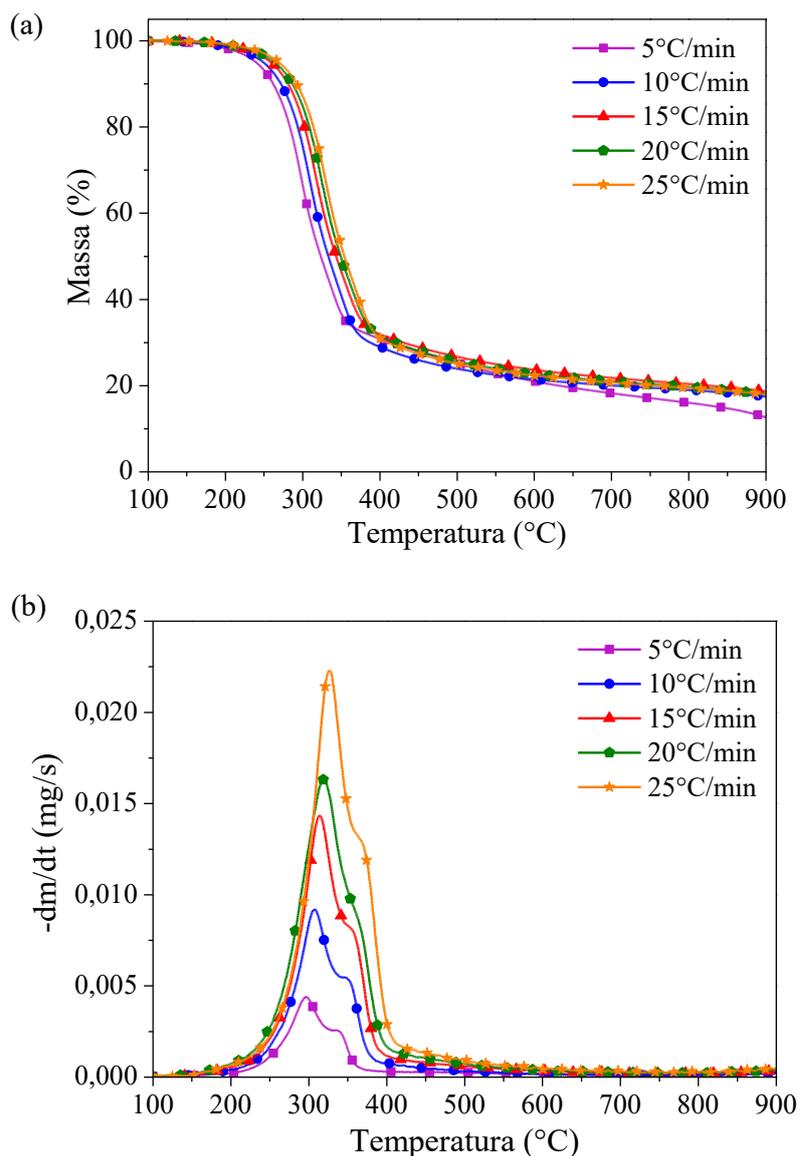
Em geral, três estágios distintos de perda de massa podem ser identificados, de acordo com a literatura (IOANNIDOU *et al.*, 2009; KUMAR *et al.*, 2008). O primeiro estágio ocorre em temperaturas mais baixas (inferiores a 180°C) e pode ser atribuído à perda de massa em função da evaporação da umidade e à remoção de componentes voláteis mais leves do material, como o CO<sub>2</sub>.

O segundo estágio, que ocorre no intervalo de 180–500°C, é caracterizado pela rápida perda de massa e é denominado estágio de devolatilização. Nesta etapa, a perda de massa corresponde, principalmente, à decomposição dos macrocomponentes que constituem a biomassa, ou seja, é atribuída à degradação dos carboidratos (celulose e hemiceluloses) que são convertidos em voláteis (que se tornarão bio-óleo após a condensação) e da lignina (ABOYADE *et al.*, 2011). Esta é a etapa em que ocorre a maior perda de massa, que para o sabugo de milho em estudo foi em torno de 77%.

No terceiro estágio, a partir de 500°C aproximadamente, a perda de massa ocorre de maneira suave, e por isso é conhecido como estágio de degradação lenta. Segundo Roque-Diaz *et al.* (1985), esta etapa de degradação da biomassa corresponde em parte a decomposição da lignina, que continua nesta fase, e em parte ao início da decomposição

secundária dos voláteis mais pesados e à formação de carvão. A porcentagem mássica que resta após o teste termogravimétrico, pode ser identificada ao final da curva TG, e foi de, aproximadamente, 13% para a taxa de 5°C/min e em torno de 18% para as demais taxas, conforme a Figura 4.6(a).

Figura 4.6 - Curvas (a) TG e (b) DTG de decomposição térmica do sabugo de milho em diferentes taxas de aquecimento.



Para as taxas de aquecimento entre 5 e 25°C/min, a forma similar das curvas DTG, como visto na Figura 4.6(b), sugere que o mecanismo de decomposição do sabugo de milho foi similar nesta faixa de taxas de aquecimento. As curvas DTG nas diferentes taxas de aquecimento foram qualitativamente semelhantes, consistindo de um pico pronunciado, um

pequeno pico (ombro) e uma longa cauda. Pela análise das posições das curvas DTG na Figura 4.6(b), fica claro o efeito da taxa de aquecimento na decomposição do sabugo de milho. Na menor taxa de aquecimento, a forma da curva DTG era estreita e baixa. Para as taxas mais altas, foi verificado um aumento na amplitude dos picos.

As temperaturas correspondentes ao ponto máximo (DTG<sub>max</sub>) aumentaram diretamente com as taxas de aquecimento, e foram de: 296°C a 5°C/min, 308°C a 10°C/min, 314°C a 15°C/min, 319°C a 20°C/min e 326°C a 25°C/min. De acordo com Vamvuka *et al.* (2003), o deslocamento dos picos principais das curvas DTG para temperaturas mais altas, que ocorreu com o aumento das taxas de aquecimento, pode ser atribuído aos efeitos combinados de transferência de calor e cinética de decomposição para as diferentes taxas de aquecimento, que resultaram em decomposição tardia. Ademais, as taxas de degradação máxima também aumentaram com o aumento das taxas de aquecimento. Como as reações de pirólise são endotérmicas, a velocidade máxima de conversão aumenta com o aumento da disponibilidade de energia fornecida ao sistema reacional (XAVIER, 2016). Para o sabugo de milho, a 5°C/min a taxa de degradação máxima foi de 0,0043 mg/s enquanto a 25°C/min foi verificada a taxa máxima de 0,022 mg/s.

As curvas TG e DTG fornecem informações qualitativas sobre os acontecimentos relacionados à degradação térmica dos componentes lignocelulósicos quando a biomassa é submetida a aquecimento. Cada componente se degrada de forma distinta em faixas de temperaturas diferentes visto que as suas proporções, estruturas e a forma como interagem variam de um macrocomponente para outro, resultando, desta forma, em curvas com características distintas. As hemiceluloses normalmente se decompõem entre 160–360°C, enquanto a celulose se degrada em uma faixa de temperaturas mais alta, de 240–390°C. A decomposição da lignina geralmente ocorre a uma taxa mais lenta e em uma ampla faixa de temperaturas, que varia de 200 a 850°C (VAMVUKA *et al.*, 2003).

É válido lembrar que a decomposição da biomassa lignocelulósica se deve principalmente à degradação das hemiceluloses e da celulose. As hemiceluloses possuem grau de polimerização baixo e por isso são mais instáveis termicamente (BASU, 2010). Já a celulose possui maior estabilidade térmica que as hemiceluloses em função da sua estrutura molecular longa, ordenada e estável.

Com base na literatura (HU *et al.*, 2007) e pela análise das curvas DTG, algumas hipóteses podem ser levantadas. Pela forma das curvas e considerando que este material possui outros componentes além de celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos, supõem-se que o primeiro pico (mais alto), situado entre 296–326°C, corresponde à decomposição das hemiceluloses (que ocorre por volta de 300°C) e outros constituintes como proteínas e extrativos.

Já o ombro (pico mais baixo), situado na faixa de 338–368°C, seria caracterizado pela degradação da celulose, cujo pico normalmente ocorre em torno de 350°C. Sabe-se que os extrativos começam a devolatilizar antes mesmo que as hemiceluloses, sendo a sua faixa de degradação térmica parcialmente sobreposta pelas hemiceluloses (RAVEENDRAN *et al.*, 1996). Assim, com a decomposição simultânea de alguns dos constituintes da biomassa, o pico de degradação dos extrativos teria deslocado o pico das hemiceluloses, de modo que a sobreposição desses dois picos resultasse em uma curva mais pronunciada que a da celulose. O pico de decomposição da lignina, molécula termicamente mais estável, estaria ocorrendo sobreposto a esses dois.

Aboyade *et al.*, (2011) observaram que para o sabugo de milho, os picos da curva DTG são tão próximos que tendem a se sobrepor, especialmente em taxas de aquecimento mais altas. Em taxas de aquecimento suficientemente baixas, cada componente individual da biomassa possui tempo suficiente para se decompor em sua própria temperatura de pico típica. Já em taxas de aquecimento elevadas, a decomposição é quase simultânea e desta forma picos adjacentes, que representam as hemiceluloses e celulose, são fundidos formando picos mais amplos (DI BLASI, 2008; HAYKIRI-ACMA, 2006).

#### 4.1.7.2 Modelos cinéticos

Para a determinação das estimativas dos parâmetros cinéticos da decomposição térmica do sabugo de milho foram utilizados os dados termogravimétricos referentes ao intervalo de 100 a 900°C.

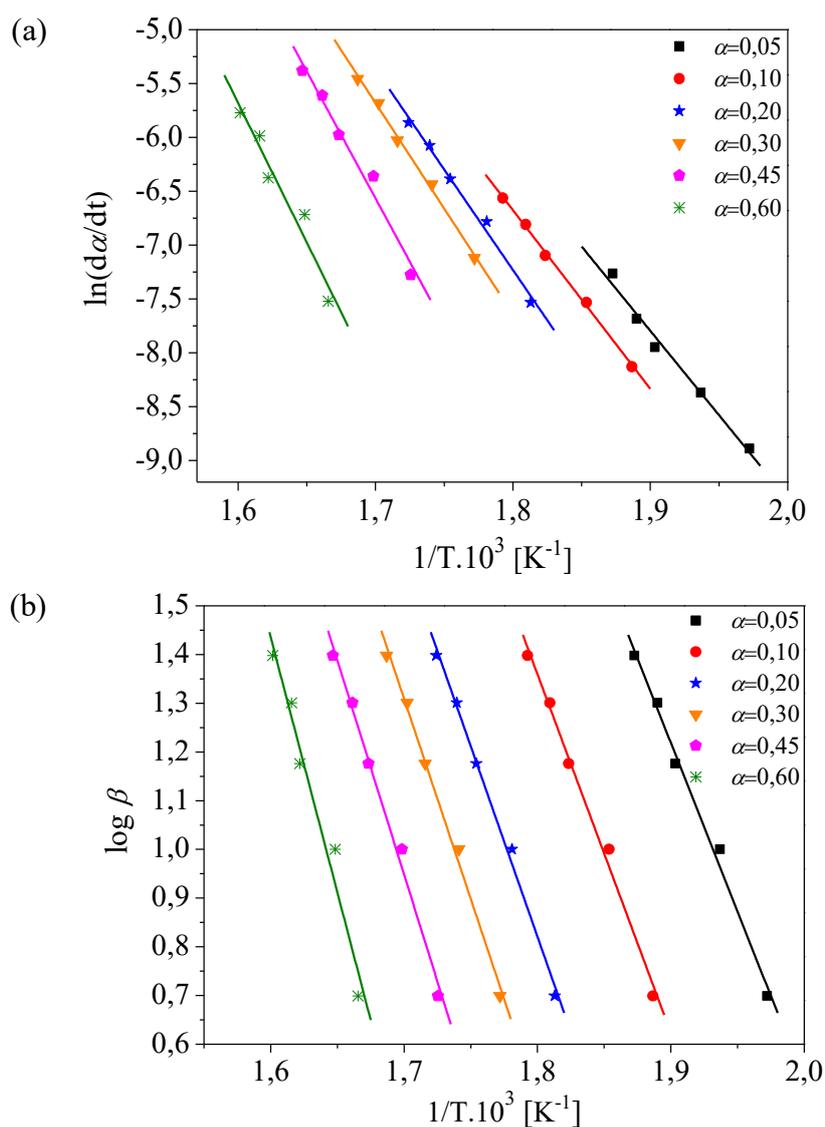
#### Modelos de reação global e de energia de ativação distribuída

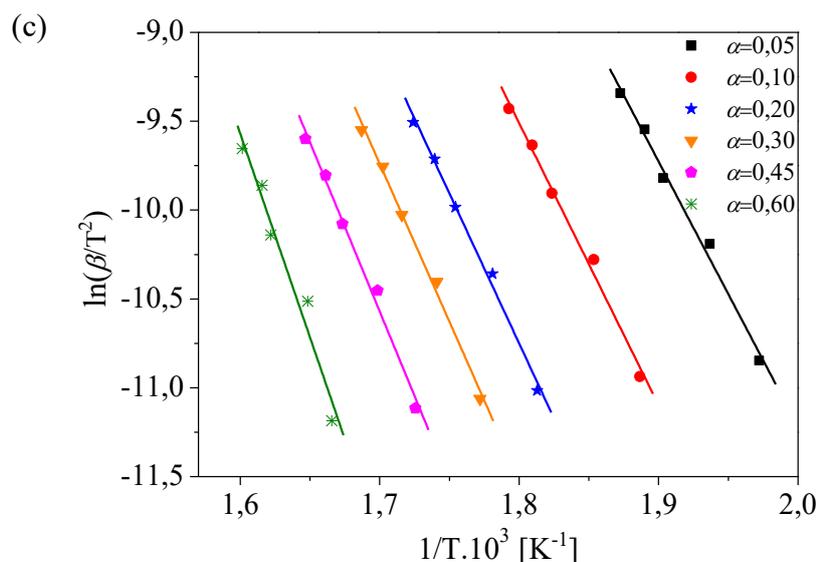
A Figura 4.7 mostra as regressões lineares referentes aos modelos de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa e Miura-Maki para a decomposição térmica do sabugo de milho. Foram

selecionados seis valores de conversão (0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,45 e 0,60) para definição dos dados utilizados nas regressões.

Para o modelo de Friedman, foi plotado um gráfico de  $\ln(d\alpha/dt)$  versus  $1/T$  para as diferentes taxas de aquecimento em um dado grau fixo de conversão. Para o modelo de Flynn-Wall-Ozawa, foi plotado um gráfico de  $\log \beta$  versus  $1/T$ , nas mesmas condições anteriores, cuja inclinação  $\Delta(\log \beta)/\Delta(1/T)$  foi utilizada para a determinação de  $E_a$  empregando a norma ASTM E1641-07. Para o modelo de Miura-Maki, um gráfico de  $\ln(\beta/T^2)$  versus  $1/T$  foi plotado também nas mesmas condições. As figuras correspondentes às regressões lineares das réplicas e tréplicas constam no Apêndice A.

Figura 4.7 - Regressões lineares para os modelos de (a) Friedman, (b) Flynn-Wall-Ozawa, (c) Miura-Maki.





As retas obtidas no ajuste linear e referentes às diversas conversões são aproximadamente paralelas, especialmente para os modelos de Flynn-Wall-Ozawa e Miura Maki, indicando energias de ativação aparente similares nestas conversões. O modelo de Friedman costuma ser o mais sensível ao ruído nos dados e por isso pode se tornar numericamente instável. O paralelismo observado nas retas evidencia um comportamento cinético semelhante, sugerindo a possibilidade de um mecanismo de reação similar nesta faixa de conversões. Para conversões superiores a 60%, as retas obtidas por regressão linear tendem a um não paralelismo, indicando uma mudança no mecanismo de reação.

É importante ressaltar que as energias de ativação esperadas podem variar significativamente com a conversão. Para conversões inferiores a 10%, onde há a predominância do regime cinético, os resultados de energia de ativação aparente são mais próximos do valor esperado. Já para conversões acima de 10%, como os efeitos cinéticos e de transferência de calor e massa são combinados, as energias de ativação são cada vez mais distantes dos valores esperados, ou seja, cada vez mais aparentes.

A inclinação das retas é proporcional à energia de ativação aparente que, para os modelos de Friedman e Miura-Maki, foi determinada utilizando as equações propostas para os modelos e o coeficiente angular das retas obtidas por regressão linear. Para a obtenção de  $E_a$  pelo modelo de Flynn-Wall-Ozawa foi realizado um procedimento iterativo a partir da inclinação das retas. Os resultados das regressões lineares obtidas para os modelos de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa e Miura-Maki são apresentados nas Tabelas 4.6, 4.7 e 4.8,

respectivamente. São apresentados também os coeficientes de determinação  $R^2$  e os valores de energia de ativação aparente  $E_a$  obtidos a partir da inclinação das retas. As tabelas completas, com os resultados das réplicas e tréplicas, são apresentadas no Apêndice A.

Tabela 4.6 - Resultados para o modelo de Friedman.

$\alpha$	Linearização	$R^2$	$E_a$ [kJ/mol]
0,05	-15658 T <sup>-1</sup> + 21,95	0,985	130,18
0,10	-16590 T <sup>-1</sup> + 23,19	0,998	137,93
0,20	-18649 T <sup>-1</sup> + 26,34	0,991	155,05
0,30	-19613 T <sup>-1</sup> + 27,66	0,996	163,06
0,45	-23557 T <sup>-1</sup> + 33,48	0,978	195,85
0,60	-25899 T <sup>-1</sup> + 35,76	0,949	215,32
<b>Média</b>			<b>166,23</b>

Tabela 4.7 - Resultados para o modelo de Flynn-Wall-Ozawa.

$\alpha$	Linearização	$R^2$	$E_a$ * [kJ/mol]
0,05	-6931,7 T <sup>-1</sup> + 14,39	0,992	124,12
0,10	-7363,6 T <sup>-1</sup> + 14,61	0,993	132,03
0,20	-7818,5 T <sup>-1</sup> + 14,89	0,995	140,46
0,30	-8217,6 T <sup>-1</sup> + 15,28	0,995	147,98
0,45	-8785,7 T <sup>-1</sup> + 15,88	0,991	158,34
0,60	-10484 T <sup>-1</sup> + 18,21	0,967	190,61
<b>Média</b>			<b>148,92</b>

\*  $E_a$  determinada segundo a norma ASTM E1641-07.

Tabela 4.8 - Resultados para o modelo de Miura-Maki.

$\alpha$	Linearização	$R^2$	$E_a$ [kJ/mol]
0,05	-14921 T <sup>-1</sup> + 18,62	0,991	124,05
0,10	-15869 T <sup>-1</sup> + 19,05	0,992	131,94
0,20	-16872 T <sup>-1</sup> + 19,62	0,994	140,27
0,30	-17765 T <sup>-1</sup> + 20,46	0,994	147,70
0,45	-19044 T <sup>-1</sup> + 21,80	0,990	158,33
0,60	-22916 T <sup>-1</sup> + 27,10	0,964	190,52
<b>Média</b>			<b>148,80</b>

De acordo com as Tabelas 4.6, 4.7 e 4.8, com a resolução dos modelos foram obtidos valores de  $E_a$  na faixa de 130,18–215,32 kJ/mol para o modelo de Friedman, 124,12–190,61 kJ/mol para o modelo de Flynn-Wall-Ozawa e 124,05–190,52 kJ/mol para o modelo de Miura-Maki. Quando comparadas entre si as médias de  $E_a$  estimadas pelos diferentes modelos, observa-se que os resultados foram semelhantes: 166,23; 148,92 e 148,80 kJ/mol para os modelos de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa e Miura-Maki, respectivamente. Os valores de  $E_a$  foram próximos aos valores relatados na literatura para a pirólise de materiais lignocelulósicos, que varia de 150 a 200 kJ/mol (RIEGEL *et al.*, 2008).

Na maior parte das regressões lineares realizadas conforme as equações propostas pelos modelos, o coeficiente de determinação foi superior a 0,99, indicando que os modelos permitiram estimar a  $E_a$  aparente da reação de degradação térmica do sabugo de milho com boa precisão.

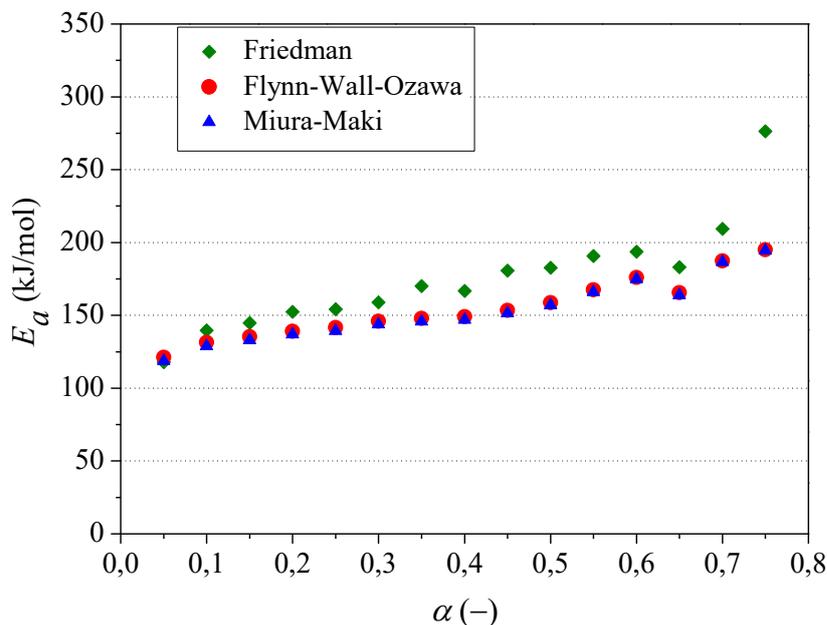
Modelos de reação global vêm sendo utilizados extensivamente para a determinação dos parâmetros cinéticos das reações de decomposição térmica de várias biomassas, como pode ser observado na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Valores de referência encontrados na literatura para  $E_a$ .

Biomassa	Modelos cinéticos	Intervalo de conversões	$E_a$ (kJ/mol)	Referência
Bagaço de cana de açúcar	Friedman	0,1–0,8	170–225	Aboyade <i>et al.</i> (2011)
10 biomassas fibrosas (madeira, bambu, cascas de arroz, talos de algodão, etc.)	Friedman; Flynn-Wall-Ozawa	0,1–0,6	156,0–197,6 (Friedman); 155,8–195,9 (Flynn-Wall-Ozawa)	Yao <i>et al.</i> (2008)
Casca de soja	Friedman; Flynn-Wall-Ozawa	0,05–0,6	131–212 (Friedman); 110–178 (Flynn-Wall-Ozawa)	Santana Júnior (2013)

Para cada modelo, o comportamento da energia de ativação da decomposição térmica do sabugo de milho para as conversões de 0,05 a 0,75 pode ser verificado na Figura 4.8, construída a partir das médias dos resultados dos três ensaios, apresentadas nas Tabelas A.1, A.2 e A.3 do Apêndice A.

Figura 4.8 - Energia de ativação aparente da pirólise do sabugo de milho em função da conversão.



Pela análise da Figura 4.8, verifica-se a similaridade dos valores obtidos para a energia de ativação aparente, em especial entre os métodos de Flynn-Wall-Ozawa e Miura-Maki, enquanto o modelo de Friedman superestimou os valores do parâmetro. Observa-se que  $E_a$  aumentou para conversões até 0,2. Para conversões entre 0,2 e 0,5, foi verificado um pequeno aumento nos valores de  $E_a$ . Já para conversões maiores, verifica-se um aumento mais pronunciado em  $E_a$ . O mesmo comportamento foi observado por Biagini *et al.* (2008) ao investigarem a variação de  $E_a$  com a conversão para as cascas de arroz, resíduos de azeitona e cascas de cacau.

De maneira geral, para os três os métodos utilizados constatou-se que quanto maior a conversão, maior foi a energia de ativação necessária para que a reação se iniciasse. Valores menores de  $E_a$  média significam que o sólido é mais reativo, enquanto valores maiores caracterizam um sólido menos reativo. Isso pode explicar o comportamento de degradação térmica da maioria das biomassas, que contêm componentes reativos responsáveis pelas etapas iniciais da devolatilização, enquanto a cauda final pode ser causada pela estrutura menos reativa do sólido restante após a devolatilização principal (BIAGINI *et al.*, 2008). Segundo Wu *et al.* (2014) o aumento da energia de ativação que ocorre para conversões maiores estaria relacionado com a ocorrência de reações secundárias do carvão, que contribuem para o aumento significativo da  $E_a$ .

### Modelo de reações paralelas e independentes (RPI)

As Figuras 4.9 a 4.13 apresentam comparações entre as curvas TG e DTG obtidas experimentalmente e calculadas por meio do modelo de reações paralelas e independentes nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15, 20 e 25°C/min, para a decomposição do sabugo de milho. Foram empregados os algoritmos apresentados no Apêndice B para o cálculo das curvas. As figuras correspondentes às réplicas e tréplicas constam no Apêndice C.

Figura 4.9 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 5°C/min.

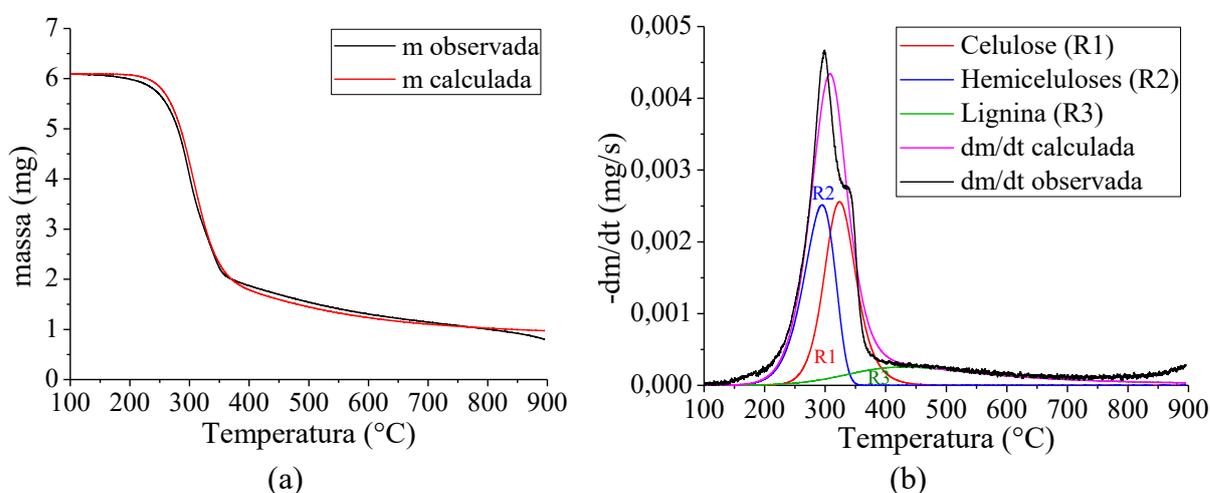


Figura 4.10 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 10°C/min.

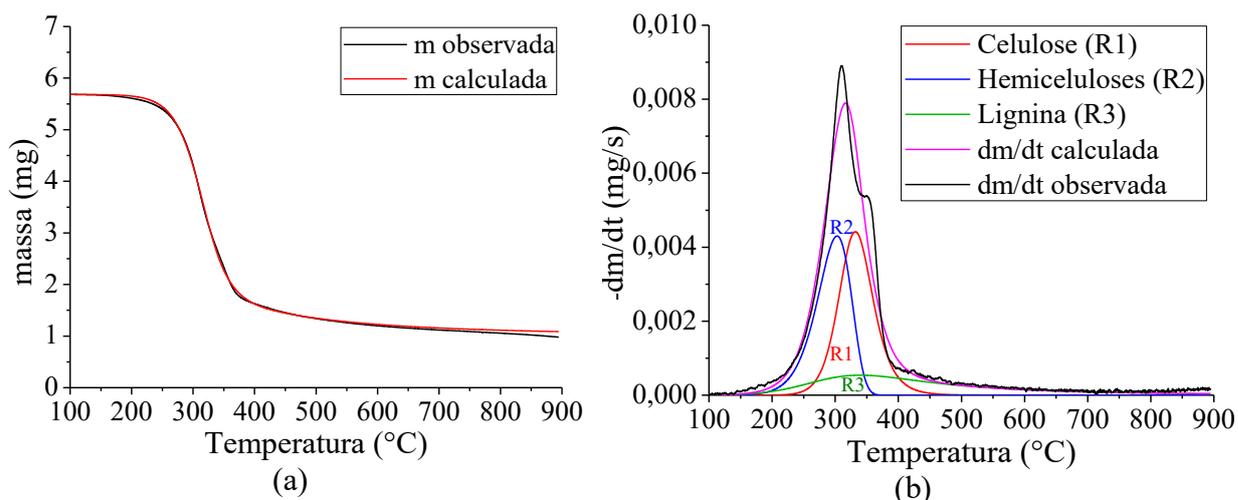


Figura 4.11 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 15°C/min.

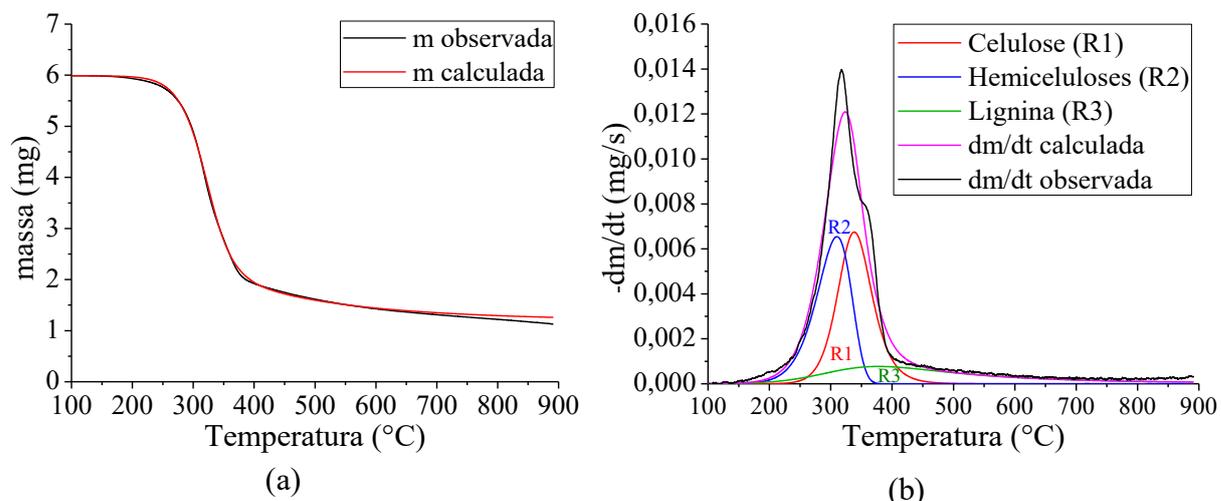


Figura 4.12 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 20°C/min.

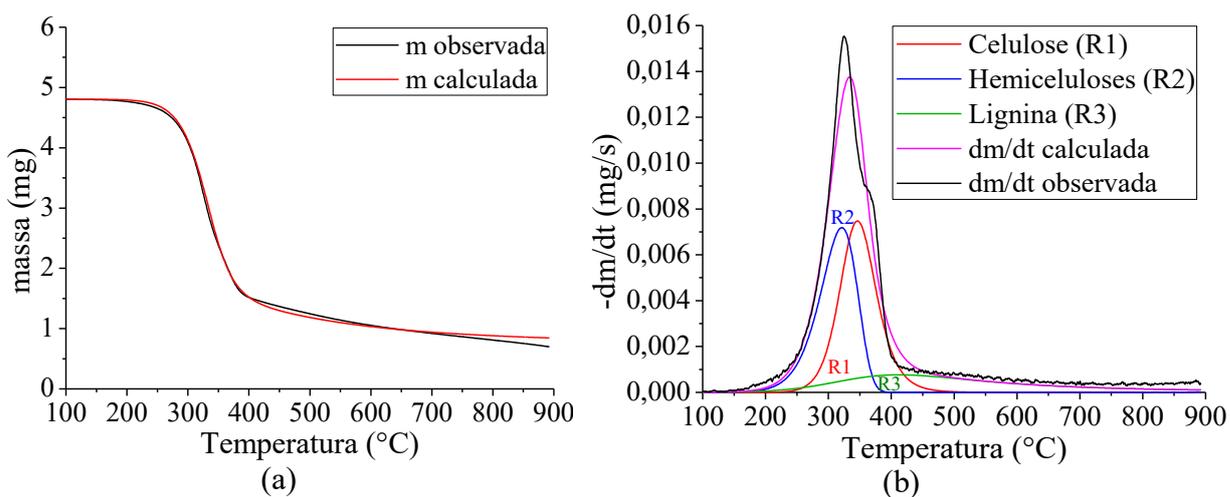
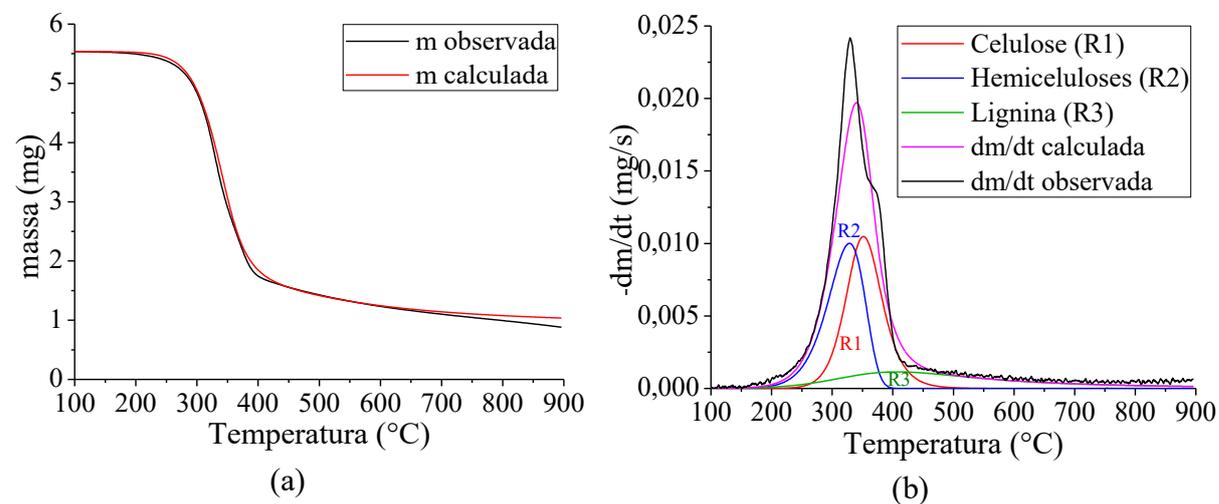


Figura 4.13 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 25°C/min.



Pela análise das curvas geradas pelo modelo RPI, foram identificados três picos, caracterizando três diferentes reações principais. O pico identificado como R2 refere-se à degradação das hemiceluloses que, segundo Biagini *et al.* (2008), é o macrocomponente mais reativo e por isso começa a se decompor primeiro. O segundo pico (R1) corresponde à degradação da celulose, tendo sua maior fração decomposta entre 240–390°C (VAMVUKA *et al.*, 2003). A reação R3, que possui o pico com menor taxa de degradação máxima, corresponde à decomposição da lignina, cuja degradação ocorre de forma lenta e gradual em uma ampla faixa de temperaturas, que começa em torno de 200°C e se estende até 850°C (VAMVUKA *et al.*, 2003).

Segundo Cardoso (2012), por se tratar de um material multicomponente, as reações de pirólise da biomassa ocorrem simultaneamente, mas a maior parte da decomposição térmica de seus macrocomponentes pode ser identificada em uma determinada faixa de temperaturas. Deste modo, cada uma das reações (R1, R2 e R3) representa a decomposição de um componente majoritário, permitindo a suposição de que as volatilizações de outros constituintes, menos significativos em termos de massa, também possam ocorrer.

O mecanismo de pirólise de uma biomassa assemelha-se ao mecanismo de volatilização de seus constituintes majoritários (CARDOSO, 2012). O sabugo de milho é formado majoritariamente por celulose, hemiceluloses e lignina, totalizando cerca de 78%, por este motivo foram consideradas apenas as reações de degradação térmica destes componentes. Assim como em outros trabalhos da literatura para diversas biomassas, a contribuição da decomposição térmica dos extrativos não foi considerada por estar presente em pequena quantidade (3,85% no sabugo de milho).

A Tabela 4.10 apresenta os resultados dos parâmetros cinéticos estimados para as reações de decomposição do sabugo de milho apresentadas nas Figuras 4.9 a 4.13, correspondentes às diferentes taxas de aquecimento.

Pela análise da Tabela 4.10, é possível verificar que os valores de energia de ativação das reações não variaram de maneira significativa com o aumento da taxa de aquecimento. Em alguns casos foi observada uma pequena queda da energia de ativação com o aumento da taxa de aquecimento, mas em outros casos nenhuma tendência clara foi observada.

Tabela 4.10 - Resultados do modelo de reações paralelas e independentes para o sabugo de milho:  $\beta$  em ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ),  $E_a$  em ( $\text{kJ}/\text{mol}$ ) e  $k_0$  dependente da ordem da reação ( $n_i$ ).

$\beta$	Componente	$k_0$	$E_a$	$n_i$
5	Celulose	$5,97 \cdot 10^{11}$	160,80	2
	Hemiceluloses	$7,96 \cdot 10^6$	101,74	1
	Lignina	$0,50 \cdot 10^2$	57,29	4
10	Celulose	$5,97 \cdot 10^{11}$	158,79	2
	Hemiceluloses	$7,96 \cdot 10^6$	99,50	1
	Lignina	$0,50 \cdot 10^2$	51,26	4
15	Celulose	$5,87 \cdot 10^{11}$	157,28	2
	Hemiceluloses	$8,46 \cdot 10^6$	98,49	1
	Lignina	$0,50 \cdot 10^2$	52,36	4
20	Celulose	$5,87 \cdot 10^{11}$	157,28	2
	Hemiceluloses	$8,86 \cdot 10^6$	98,99	1
	Lignina	$0,25 \cdot 10^2$	50,25	4
25	Celulose	$5,97 \cdot 10^{11}$	156,78	2
	Hemiceluloses	$8,96 \cdot 10^6$	98,69	1
	Lignina	$0,50 \cdot 10^2$	51,76	4

Os valores de energia de ativação calculados para a celulose variaram entre 156,78 e 160,80 kJ/mol. As hemiceluloses apresentaram variação dos valores de energia de ativação na faixa de 98,49–101,74 kJ/mol e para a lignina os valores variaram entre 50,25 e 57,29 kJ/mol. Os valores de energia de ativação determinados para os pseudo-componentes foram consistentes com os reportados na literatura, em que  $E_a$  varia de 150 a 286 kJ/mol para a celulose, entre 89 e 116 kJ/mol para as hemiceluloses e para a lignina a variação ocorre na faixa de 18 a 65 kJ/mol (MIRANDA, 2011).

Com a variação da taxa de aquecimento, o fator pré-exponencial variou de  $5,87 \cdot 10^{11}$  a  $5,97 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  para a celulose, de  $7,96 \cdot 10^6$  a  $8,96 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  para as hemiceluloses e de  $0,15 \cdot 10^2$  a  $0,50 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-3}\text{l}^3\text{s}^{-1}$  para a lignina. Hemiceluloses e celulose geralmente seguem uma cinética de primeira ou segunda ordem (SANTANA JÚNIOR, 2013; CARDOSO *et al.*,

2011). Santos (2011) encontraram ordens de reação de decomposição da lignina entre 3,5 e 4,5.

Na Tabela 4.11 são apresentados os coeficientes de determinação e os desvios para as curvas TG e DTG (observadas e calculadas), obtidos para os ajustes do modelo RPI na decomposição térmica do sabugo de milho.

Tabela 4.11 - Coeficientes de determinação e desvios para os ajustes do modelo de reações paralelas e independentes.

$\beta$ (°C/min)	TG		DTG	
	$R^2$	Desvio (%)	$R^2$	Desvio (%)
5	0,9978	1,5115	0,9653	3,8655
10	0,9995	0,7290	0,9761	3,3288
15	0,9994	0,8054	0,9788	3,0903
20	0,9988	1,1623	0,9755	3,3033
25	0,9986	1,2358	0,9503	4,1806

Verifica-se pela Tabela 4.11, que os modelos descreveram de forma satisfatória as reações principais da decomposição térmica do sabugo de milho. Os coeficientes de determinação variaram entre 0,9503 e 0,9995. Os ajustes apresentaram pequenos desvios, sendo o maior deles de 4,18%.

O modelo de reações paralelas e independentes apresenta algumas limitações, como a forte dependência entre os parâmetros estimados. Ainda assim, pode-se afirmar que os valores de energia de ativação aparente determinados neste estudo foram próximos aos reportados na literatura, como visto anteriormente. É válido ressaltar que a comparação dos parâmetros cinéticos para os componentes de biomassas distintas é limitada, uma vez que a cinética das reações dos componentes principais pode ser modificada por fatores como a decomposição de compostos minoritários e a ação catalítica de minerais presentes na biomassa (CARVALHO, 2016; CARDOSO, 2012).

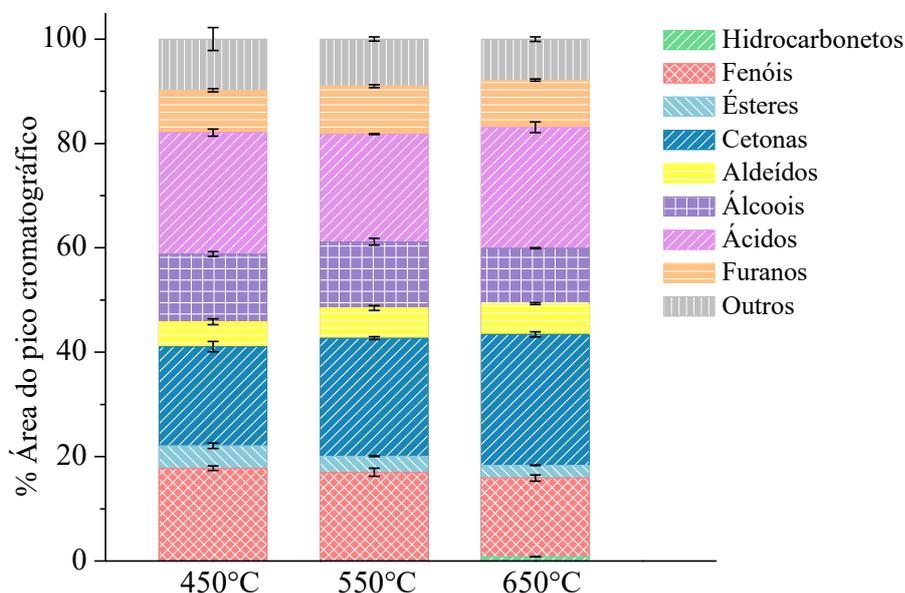
## 4.2 Pirólise analítica

### 4.2.1 Efeito da temperatura na pirólise analítica do sabugo de milho

A técnica de pirólise analítica foi empregada com o objetivo de avaliar o potencial da aplicação do sabugo de milho como fonte de biomassa para a produção de biocombustíveis por meio da análise dos vapores pirolíticos. A partir dos cromatogramas obtidos, para facilitar e simplificar a análise, os compostos identificados foram agrupados em hidrocarbonetos, fenóis, cetonas, aldeídos, ésteres, ácidos, furanos e outros. As médias e os desvios padrão referentes à porcentagem de área do pico cromatográfico de cada grupo de compostos foram calculados.

Os vapores pirolíticos são uma mistura complexa de compostos orgânicos cuja distribuição pode ser afetada pelas condições de pirólise. Os resultados relativos à pirólise analítica do sabugo de milho a 450, 550 e 650°C são apresentados na Figura 4.14.

Figura 4.14 - Efeito da temperatura na pirólise analítica do sabugo de milho.



Pela análise da Figura 4.14 é possível notar que os produtos foram predominantemente espécies oxigenadas e a conversão térmica do sabugo de milho puro apresentou elevada formação principalmente de ácidos, cetonas, fenóis, álcoois e furanos. Os principais compostos identificados em cada um desses grupos foram ácido acético; 1-hidroxi-2-propanona; 2-metoxi-4-vinilfenol; 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanediol e furfural, respectivamente.

Com o incremento da temperatura de reação na pirólise analítica do sabugo de milho puro, as porcentagens de área do pico cromatográfico de cada grupo permaneceram praticamente constantes, indicando que a temperatura não alterou de forma significativa o perfil de formação dos compostos. Carvalho *et al.* (2015) também não verificaram mudanças consideráveis no conteúdo dos principais componentes identificados, em resposta a variações na temperatura de reação da pirólise analítica do bagaço de sorgo sacarino.

Os principais compostos presentes nos vapores da micropirólise do sabugo de milho foram identificados e seus conteúdos foram monitorados com o aumento da temperatura de reação. A Tabela 4.12 apresenta as médias e os desvios padrão das porcentagens de área desses compostos a 450, 550 e 650°C.

Tabela 4.12 - Porcentagens de área dos principais compostos identificados na pirólise analítica do sabugo de milho em diferentes temperaturas.

Componente	Fórmula	Área (%)		
		450°C	550°C	650°C
Ácido acético	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	17,43±0,27	15,43±0,08	15,84±0,10
1-hidroxi-2-propanona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	8,07±0,16	8,86±0,10	9,71±0,07
2-metoxi-4-vinilfenol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	15,82±0,36	14,51±0,40	12,96±0,48
2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanediol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	8,25±0,04	7,72±0,04	7,26±0,33
Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	3,75±0,19	3,89±0,11	4,41±0,05

O ácido acético é um ácido carboxílico e um importante produto químico usado como matéria-prima para a produção de etil vinil, precursor do ácido tereftálico empregado na fabricação de polietileno (garrafas PET, fibras, etc.) (CARVALHO *et al.*, 2015; RASRENDRA *et al.*, 2011). Compostos fenólicos, como o 2-metoxi-4-vinilfenol, são amplamente utilizados na produção de resinas, na fabricação de adesivos, polímeros e como intermediários em sínteses para a indústria farmacêutica. São usados também como aromatizantes na indústria de alimentos (MCGRATH *et al.*, 2009). Furfural é um composto altamente versátil empregado na fabricação de uma grande variedade de produtos químicos importantes das indústrias de plásticos, farmacêutica e agroquímica. Além de sua aplicação mais recente, juntamente com seus derivados, no desenvolvimento de uma nova geração de biocombustíveis e bioplásticos (DIAS *et al.*, 2006).

A presença de compostos oxigenados é atribuída à composição das fibras lignocelulósicas que constituem a biomassa. Na pirólise do sabugo de milho houve predominância de compostos derivados da holocelulose (ácido acético, 1-hidroxi-2-propanona e furfural). Ácido acético é formado na decomposição térmica das hemiceluloses, enquanto os compostos furânicos como o furfural são oriundos da pirólise da celulose e das hemiceluloses. Já os compostos fenólicos, como o 2-metoxi-4-vinilfenol, são formados na decomposição da lignina.

Como mencionado anteriormente, é desejável promover o aumento do teor de hidrocarbonetos, visando à obtenção de produtos químicos de alto valor agregado. Além disso, a redução de compostos oxigenados é fundamental para contornar as características que conferem instabilidade ao bio-óleo. A natureza polar do bio-óleo proporcionada pela presença dos compostos oxigenados impossibilita que o mesmo seja misturado aos combustíveis derivados do petróleo (SIMÃO *et al.*, 2018). A presença de catalisadores no processo de pirólise pode promover a melhoria da qualidade dos produtos formados à medida que compostos orgânicos oxigenados são substituídos/eliminados, implicando no aumento da relação hidrogênio/carbono no produto final.

#### 4.2.2 Efeito da presença de catalisadores na pirólise analítica do sabugo de milho

A pirólise rápida catalítica de biomassas tem sido empregada como um meio de aprimorar a qualidade do bio-óleo. Diversos catalisadores heterogêneos são utilizados com o objetivo de alterar de forma seletiva os produtos formados, afetando assim as propriedades físicas e químicas do bio-óleo (BABICH *et al.*, 2011). A aplicação de diferentes zeólitas como catalisadores heterogêneos para a transformação de compostos oxigenados vem sendo extensivamente investigada (VICHAPHUND *et al.*, 2014; MIHALCIK *et al.*, 2011).

A distribuição dos produtos formados (% de área do pico cromatográfico) na pirólise analítica do sabugo de milho permite avaliar semiquantitativamente o desempenho da desoxigenação e produção de hidrocarbonetos, além do efeito da adição de catalisadores e da temperatura de operação na pirólise rápida desta biomassa.

As Figuras 4.15 e 4.16 apresentam o efeito da adição das zeólitas H $\beta$  e HZSM-5, respectivamente, bem como o efeito da temperatura de operação na composição final dos vapores da pirólise analítica do sabugo de milho. Os testes foram realizados em triplicata nas

proporções biomassa:catalisador de 1:1, 1:3 e 1:5 e nas temperaturas de reação de 450, 550 e 650°C.

Quando foi empregada a proporção biomassa:catalisador de 1:1, independentemente do catalisador, foi observado um pequeno aumento na produção de hidrocarbonetos em relação à pirólise não catalítica. Nesta proporção B:C é provável que a superfície de contato entre o catalisador e os vapores pirolíticos não tenha sido suficiente para promover um aumento mais pronunciado da produção de hidrocarbonetos (DU *et al.*, 2013).

Figura 4.15 - Efeito da adição de H $\beta$  e da temperatura na pirólise do sabugo de milho.

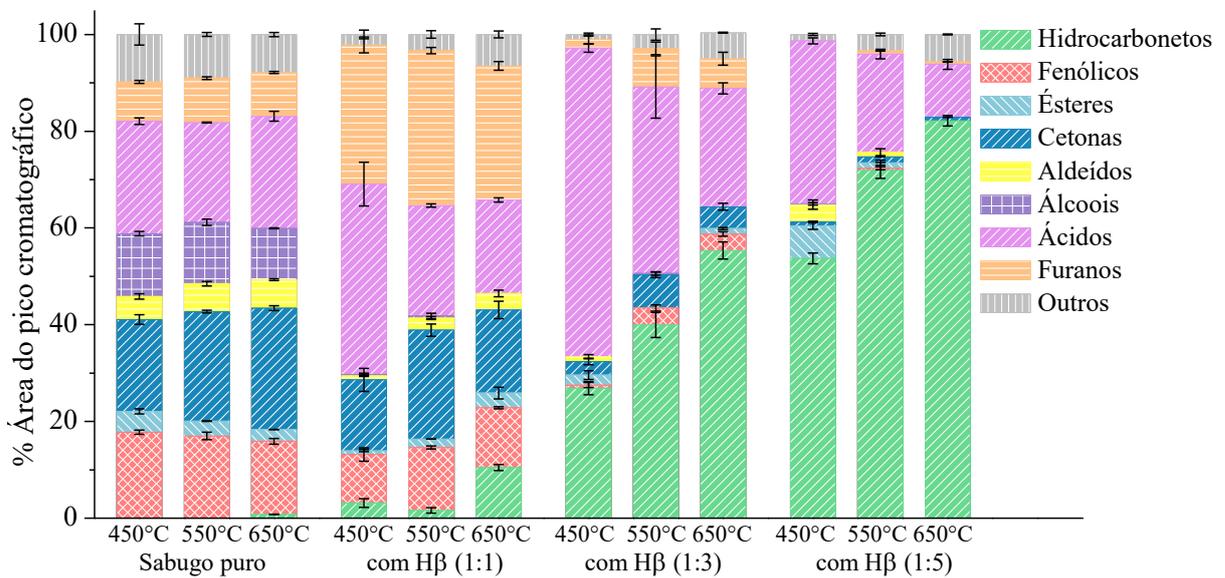
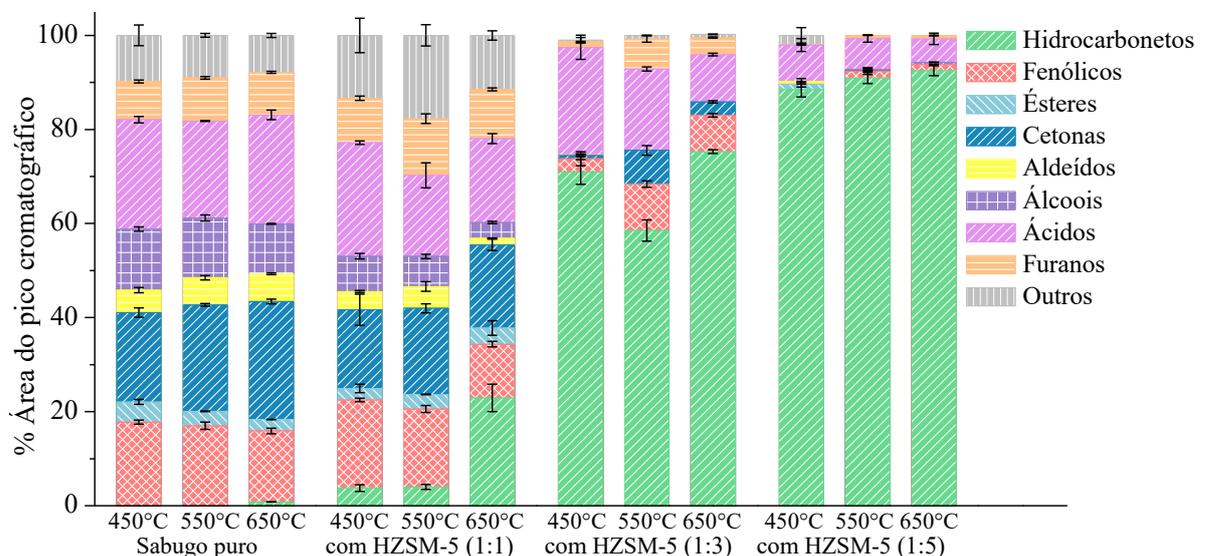


Figura 4.16 - Efeito da adição de HZSM-5 e da temperatura na pirólise do sabugo de milho.



Para a proporção biomassa:catalisador de 1:3, a seletividade para hidrocarbonetos aumentou consideravelmente, levando à formação de 75,2% área com o uso da HZSM-5 e 55,3% área com a H $\beta$ , nos testes conduzidos a 650°C. Para ambos catalisadores, a razão biomassa:catalisador de 1:5 e a temperatura de reação de 650°C foi a condição que conduziu à maior seletividade para hidrocarbonetos. O catalisador HZSM-5 eliminou de forma significativa muitos compostos indesejáveis, incluindo cetonas, ésteres e aldeídos, restando uma pequena quantidade de ácidos (5%), fenóis (1,3%), furanos (0,7%) e álcoois (0,5%). Nesta condição, o catalisador HZSM-5 alcançou o valor máximo de 92,5% área de hidrocarbonetos, enquanto H $\beta$  alcançou 82,1%. Outros estudos reportados na literatura também indicaram a zeólita HZSM-5 como a mais seletiva para a produção de hidrocarbonetos dentre várias testadas (DU *et al.*, 2013; YU *et al.*, 2012; MIHALCIK *et al.*, 2011).

Os produtos oxigenados voláteis entram nos poros da zeólita, reagem com o próton nos sítios ativos, onde são convertidos por meio de uma série de reações, incluindo desidratação, descarboxilação, descarbonilação, oligomerização e desidrogenação, resultando na produção de aromáticos e na remoção do oxigênio na forma de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (LI *et al.*, 2012; CARLSON *et al.*, 2009).

Pela análise das Figuras 4.15 e 4.16, é possível observar que ambos catalisadores se mostraram eficazes na redução de compostos oxigenados da pirólise do sabugo de milho. O incremento da quantidade de catalisador empregada e o aumento da temperatura favoreceram a formação de hidrocarbonetos, incluindo os compostos aromáticos. O catalisador HZSM-5 conduziu ao aumento da seletividade para 1,3-dimetilbenzeno; tolueno; 1-metilnaftaleno; 2,6-dimetilnaftaleno; benzeno e o-xileno. Já a zeólita H $\beta$  apresentou maior seletividade para tolueno; 1,3-dimetilbenzeno; benzeno; 2-metilnaftaleno; naftaleno e o-xileno.

A aplicação de diferentes catalisadores ácidos de zeólitas influenciou a distribuição dos produtos de pirólise. Embora ambos catalisadores tenham sido capazes de melhorar os rendimentos de hidrocarbonetos quando comparados à pirólise não catalítica, a zeólita HZSM-5 forneceu a maior seletividade para a formação desses compostos, apesar de possuir área superficial menor em comparação com a zeólita H $\beta$ . Um resultado similar foi obtido por Chagas *et al.* (2016) e justificado pela acidez e estrutura dos poros do catalisador (tamanho e forma dos canais), que possuem maior influência na seletividade para hidrocarbonetos aromáticos do que a área superficial do mesmo.

Uma possível explicação para a zeólita HZSM-5 ter sido mais seletiva na produção de aromáticos estaria relacionada à acidez dos catalisadores. Estudos anteriores atribuíram o incremento na produção de aromáticos à presença de sítios ácidos de Brønsted ativos, indicando que a seletividade depende não apenas da estrutura porosa do catalisador, mas também do tipo e número de sítios ácidos (CARLSON *et al.*, 2009). A Tabela 3.1 traz os dados de acidez total dos catalisadores e confirma que a acidez total da zeólita HZSM-5 é superior à da H $\beta$ . Kim *et al.* (2013) também verificaram que o conteúdo de hidrocarbonetos aromáticos obtido com o uso da zeólita H $\beta$  foi inferior ao obtido com a HZSM-5. Mihalcik *et al.* (2011) destacaram ainda que dentre as zeólitas ácidas testadas por estes autores, a zeólita H $\beta$  foi a mais afetada pela deposição de coque em seus poros, o que pode ter contribuído para a desativação prematura deste catalisador.

Além da distribuição dos sítios ácidos, a estrutura porosa complexa das zeólitas também desempenha um papel importante no processo de conversão térmica e na seletividade de hidrocarbonetos (JAE *et al.*, 2011). O diâmetro dos poros das zeólitas têm efeitos significativos em sua atividade catalítica e seletividade. Um diâmetro de poro relativamente grande, como ocorre na zeólita H $\beta$ , afeta as reações catalisadas, uma vez que resulta em menor contato com os vapores de pirólise, reduzindo o potencial de ocorrência de reações de craqueamento (MIHALCIK *et al.*, 2011). Assim, zeólitas de poros médios, como a HZSM-5, possuem diâmetro de poro considerado ideal para converter biomassas lignocelulósicas em compostos aromáticos, com baixa deposição de coque (JAE *et al.*, 2011).

Uma das principais desvantagens do uso das zeólitas como catalisadores no processo de pirólise rápida catalítica (CFP) de biomassas está relacionada à sua rápida desativação com o tempo e consequente perda de atividade e seletividade. A deposição de coque é o principal causador da perda de atividade durante a pirólise catalítica. Num reator de leito fluidizado borbulhante, por exemplo, a regeneração de catalisadores *in situ* pode ser feita por oxidação térmica no ar, usualmente entre 500 e 600°C. Nesta faixa de temperaturas, praticamente todo o coque depositado sobre a zeólita é removido pelo ar, sem que ocorram grandes modificações na sua estrutura porosa, propriedades texturais e morfológicas, cristalinidade e acidez. O catalisador é desativado de forma gradual, após repetidos ciclos de regeneração, até perder sua atividade irreversivelmente (HERACLEOUS *et al.*, 2019).

### 4.2.3 Análise estatística do planejamento de experimentos

Os cromatogramas e a relação completa dos compostos gerados nos testes de pirólise analítica do sabugo de milho com os catalisadores HZSM-5 e H $\beta$ , realizados seguindo o planejamento fatorial 3<sup>2</sup>, estão disponíveis no Apêndice D.

A relação entre as variáveis de resposta (teor de hidrocarbonetos e teor de oxigenados) e as variáveis independentes (temperatura de reação e concentração mássica de catalisador) foi investigada neste estudo. Na Tabela 4.13 são apresentadas as variáveis de entrada (reais e codificadas em seus respectivos níveis) e as respostas (*TH* e *TO*, %) obtidas em cada um dos ensaios.

Tabela 4.13 - Efeito da temperatura e da concentração mássica de catalisador nos teores de hidrocarbonetos e oxigenados.

Teste	$X_T$	$X_C$	$T$	$C$	HZSM-5		H $\beta$	
					<i>TH</i> (%)	<i>TO</i> (%)	<i>TH</i> (%)	<i>TO</i> (%)
1	-1	-1	450	1	4,04	90,97	2,82	94,78
2	-1	0	450	3	67,28	32,71	26,64	72,80
3	-1	1	450	5	86,31	13,68	53,02	46,35
4	0	-1	550	1	4,73	90,32	1,68	94,31
5	0	0	550	3	55,97	43,25	39,70	57,70
6	0	1	550	5	90,67	9,33	71,91	24,82
7	1	-1	650	1	24,88	71,78	10,78	84,15
8	1	0	650	3	75,06	24,29	55,82	38,89
9	1	1	650	5	94,01	5,99	81,95	12,49
10	0	0	550	3	61,45	37,88	36,86	62,48
11	0	0	550	3	58,13	41,13	43,22	52,38

[ $T$ ] = °C; [ $C$ ] = mg catalisador/mg biomassa

A análise estatística dos resultados obtidos no planejamento de experimentos possibilitou a obtenção de quatro correlações empíricas. As expressões em termos das variáveis de entrada nas formas codificadas que influenciaram significativamente as respostas com 90% de confiança, são apresentadas nas Equações 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4. As expressões foram determinadas para as variáveis dependentes *TH* (teor de hidrocarbonetos) e *TO* (teor de oxigenados), para os dois catalisadores, HZSM-5 (Eqs. 4.1 e 4.2) e H $\beta$  (Eqs. 4.3 e 4.4).

$$TH_{(HZSM-5)} = 60,21 + 6,05X_T + 8,42X_T^2 + 39,56X_C - 15,05X_C^2 \quad (4.1)$$

$$TO_{(HZSM-5)} = 39,06 - 5,88X_T - 8,03X_T^2 - 37,35X_C + 13,30X_C^2 \quad (4.2)$$

$$TH_{(H\beta)} = 38,58 + 11,01X_T + 31,93X_C + 5,24X_TX_C \quad (4.3)$$

$$TO_{(H\beta)} = 58,28 - 13,07X_T - 31,60X_C - 5,81X_TX_C \quad (4.4)$$

Foram obtidos valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,9857 (Eq. 4.1), 0,9862 (Eq. 4.2), 0,9826 (Eq. 4.3) e 0,9797 (Eq. 4.4), indicando o bom ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais. A análise da distribuição dos resíduos das regressões múltiplas evidenciou que os desvios calculados foram randômicos, independentes e seguiram uma distribuição normal.

Pelas Equações 4.1 e 4.2, para a zeólita HZSM-5, nota-se que a variável temperatura apresentou efeito linear positivo sobre  $TH$  e negativo sobre  $TO$ . Foi observado também o efeito quadrático da temperatura, positivo em  $TH$  e negativo em  $TO$ , mas de magnitudes próximas. A variável concentração mássica de catalisador exibiu efeito linear positivo sobre  $TH$  e negativo sobre  $TO$ . Foi verificado também, para a HZSM-5, o efeito quadrático da concentração, negativo em  $TH$  e positivo em  $TO$ . O termo quadrático indica um comportamento não linear do sistema, ou seja, o aumento ou diminuição dessa variável não produz uma variação constante na resposta devido aos efeitos da curvatura.

Pela Equação 4.3, para a zeólita H $\beta$ , verifica-se que a resposta  $TH$  é afetada positivamente pelos termos lineares de temperatura e concentração mássica de catalisador. Por outro lado, na Equação 4.4, foram verificados os efeitos lineares negativos de temperatura e concentração sobre  $TO$ . Vale ressaltar que apenas o catalisador H $\beta$  apresentou efeito de interação (positivo em  $TH$  e negativo em  $TO$ ) entre as duas variáveis independentes estudadas sobre as variáveis de resposta.

Nas quatro correlações observa-se que os parâmetros empíricos associados à  $X_C$  possuem valor em módulo maior que aqueles estimados para a variável  $X_T$ , indicando que a sua contribuição é mais expressiva e que a produção de hidrocarbonetos e oxigenados foi influenciada mais fortemente pela concentração mássica de catalisador. O efeito linear de concentração sobre o teor de hidrocarbonetos, na Equação 4.1, foi 6,5 vezes maior que o

efeito linear da temperatura. Já na Equação 4.3, observa-se que o efeito da concentração sobre o teor de hidrocarbonetos foi 2,9 vezes maior que o efeito da temperatura.

As análises de regressão dos dados experimentais foram realizadas de acordo com a metodologia da superfície de resposta (RSM), que permite visualizar com mais facilidade os efeitos e as interações entre as variáveis operacionais. As superfícies de resposta para HZSM-5 e H $\beta$  são apresentadas nas Figuras 4.17 e 4.18, respectivamente.

Figura 4.17 - Superfícies de resposta para HZSM-5: efeito da temperatura e da concentração mássica de catalisador em (a) TH (b) TO.

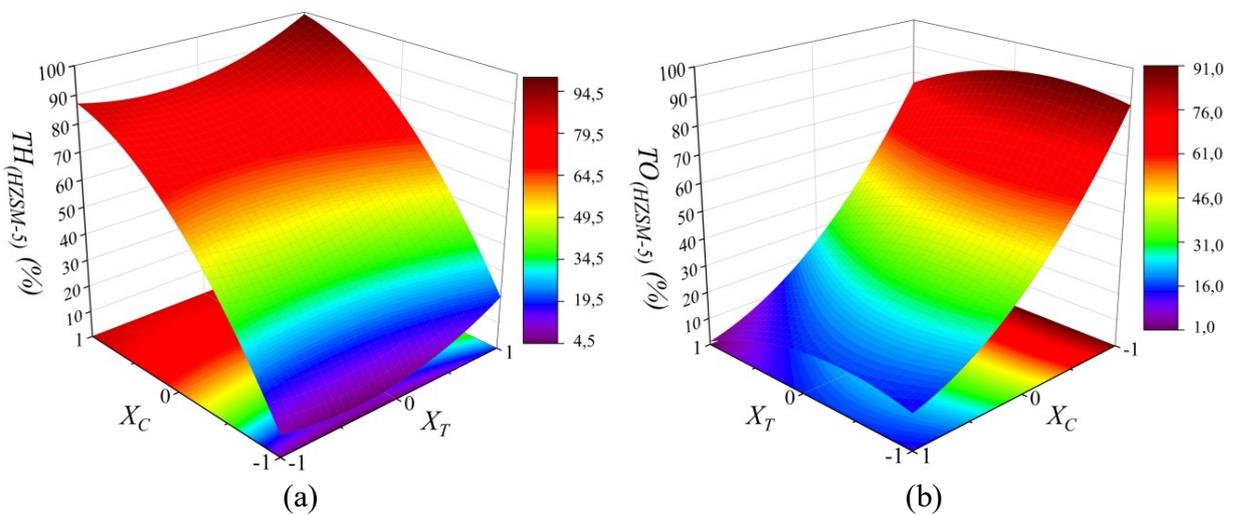
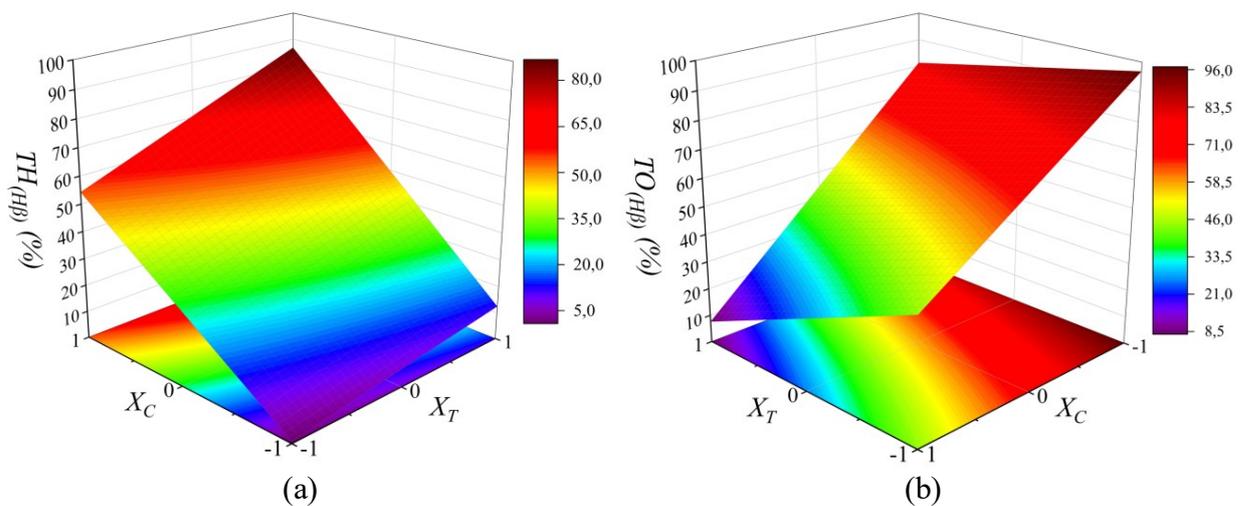


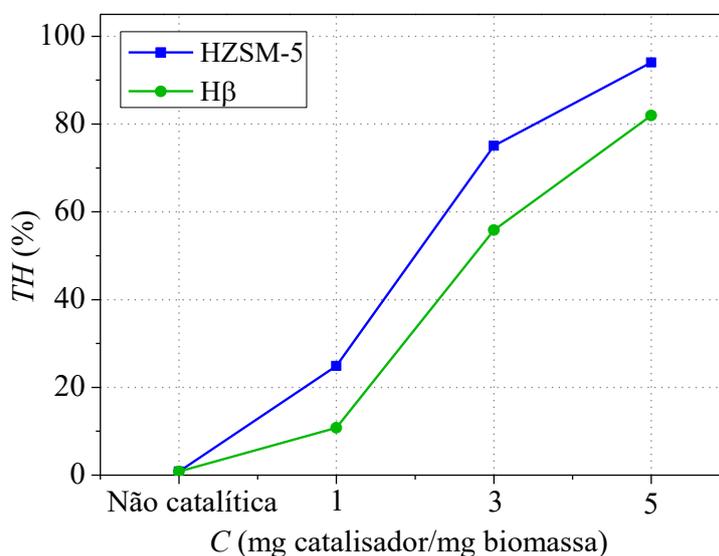
Figura 4.18 - Superfícies de resposta para H $\beta$ : efeito da temperatura e da concentração mássica de catalisador em (a) TH (b) TO.



Em concordância com o discutido anteriormente, quando as superfícies de resposta para HZSM-5 são analisadas na Figura 4.17, fica claro que a concentração de catalisador apresentou maior influência sobre  $TH$  e  $TO$  em comparação com a temperatura. Já para  $H\beta$ , é notado na Figura 4.18, que a concentração de catalisador e a temperatura apresentaram efeito sobre  $TH$  e  $TO$ , embora a influência da temperatura tenha sido mais suave. Para ambos catalisadores, o maior teor de oxigenados e o menor teor de hidrocarbonetos foram obtidos combinando os menores níveis de temperatura e de concentração mássica de catalisador. Para as duas zeólitas, a temperatura mais elevada e a maior quantidade de catalisador proporcionaram o aumento da seletividade para hidrocarbonetos ao mesmo tempo em que foram eficazes no processo de desoxigenação dos vapores, resultando no maior  $TH$  e menor  $TO$ .

Pela análise da Figura 4.19 para os teores de hidrocarbonetos obtidos a  $650^{\circ}\text{C}$  em diferentes concentrações dos catalisadores, é possível verificar claramente que a adição da quantidade adequada dos catalisadores pode promover um grande aumento na seletividade para hidrocarbonetos. Foi identificado um aumento de 3 vezes em  $TH$  com o incremento da concentração de HZSM-5 de 1 para 3 mg catalisador/mg biomassa, e de 1,3 vezes ao aumentar a concentração de HZSM-5 de 3 para 5. Já para a zeólita  $H\beta$  o aumento da concentração de catalisador de 1 para 3 mg catalisador/mg biomassa aumentou 5,2 vezes o teor de hidrocarbonetos produzido, enquanto o incremento da concentração de  $H\beta$  de 3 para 5 resultou em um valor de  $TH$  1,5 vezes maior.

Figura 4.19 - Efeito da concentração mássica de catalisador sobre o teor de hidrocarbonetos, na pirólise analítica de sabugo de milho a  $650^{\circ}\text{C}$ .



Chagas *et al.* (2016) observaram que o rendimento de aromáticos aumentou proporcionalmente com o aumento da razão catalisador/biomassa, sendo 10:1 a melhor razão para a produção de hidrocarbonetos aromáticos a partir da pirólise rápida de *Spirulina* com o emprego dos catalisadores HZSM-5 e H $\beta$ . Wang e Brown (2013) também estudaram o efeito das diferentes cargas de HZSM-5 (razões catalisador/biomassa de 5:1, 10:1 e 20:1) e verificaram que a produção máxima de hidrocarbonetos aromáticos ocorreu na razão 20:1.

Assim, com base na literatura, os resultados obtidos neste estudo sugerem que o aumento da concentração mássica de catalisador além da faixa experimental trabalhada, ou seja, acima de 5 mg catalisador/mg biomassa, poderia ocasionar ainda um pequeno aumento na produção de hidrocarbonetos. Entretanto, é importante ressaltar que o efeito da presença do catalisador é muito menos pronunciado em unidades de pirólise rápida de bancada ou piloto. A redução da seletividade dos catalisadores em reatores de leito fluidizado pode ser atribuída ao maior tempo de contato catalisador/vapor e também, por razões econômicas, às menores relações catalisador/biomassa empregadas nestas unidades.

Para pesquisas futuras, é altamente recomendável investigar o desempenho do catalisador após a remoção do coque da sua superfície por meio de ciclos de regeneração, de forma que a reutilização do catalisador possa reduzir, por exemplo, o custo da sua preparação, que para a zeólita HZSM-5 é de, aproximadamente, US\$ 6,93/10 g (BALASUNDRAM *et al.*, 2018).

### **4.3 Pirólise rápida em reator contínuo de leito fluidizado borbulhante**

#### **4.3.1 Ensaio na unidade experimental**

Durante os testes na unidade de pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante, apresentada na Figura 4.20, foram encontradas dificuldades na alimentação da biomassa, que podem estar relacionadas à morfologia irregular do sabugo de milho, diferente da casca de soja, que foi a biomassa utilizada por Oliveira (2015) no desenvolvimento da unidade. Diante disso, apenas uma pequena quantidade de biomassa foi alimentada no reator durante o teste (0,15 kg/h), inviabilizando os cálculos de rendimento dos produtos gerados (bio-óleo + *char* + gases não condensáveis).

Figura 4.20 - Unidade experimental de pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante.



Além disso, foi observado que o sistema de condensação dos vapores pirolíticos não vinha sendo eficiente, resultando na perda de grande parte do bio-óleo produzido. Diante disso, procedeu-se a remoção do trocador de calor helicoidal e a substituição do precipitador eletrostático em uso por um novo precipitador com 1,20 m de altura e 6 in de diâmetro externo. A unidade após as modificações é apresentada na Figura 4.21.

Figura 4.21 - (a) Unidade experimental de pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante após modificações; (b) Precipitador eletrostático (1,20 m de altura e 6 in de diâmetro externo).



A unidade com o novo precipitador e sem o trocador de calor helicoidal viabilizou o aumento da taxa de alimentação da biomassa, que passou a ser de 0,4 kg/h. Assim, os produtos foram quantificados e os resultados são apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Rendimento dos produtos da pirólise rápida.

Rendimento (%massa)		
Bio-óleo	Char	Gases não condensáveis
16,96	22,43	60,61

O valor obtido neste estudo para o rendimento de bio-óleo é inferior ao que a literatura reporta, em função, provavelmente, da eficiência do sistema de condensação/coleta de aerossóis. Boateng *et al.* (2007) realizaram a pirólise rápida de gramíneas em um reator de leito fluidizado em escala de bancada com taxa de alimentação de 2,5 kg/h e relataram um rendimento de bio-óleo superior a 60%. Sanna *et al.* (2011) realizaram a pirólise rápida dos grãos de cevada em leito fluidizado a 520°C e obtiveram um máximo de 49% de rendimento de bio-óleo. Heo *et al.* (2010) relataram um rendimento de 58,7% de bio-óleo na pirólise rápida de serragem em reator de leito fluidizado. Zhang *et al.* (2009) realizaram a pirólise rápida de sabugo de milho em leito fluidizado e obtiveram um rendimento de bio-óleo de 33,9%.

#### 4.3.2 Caracterização do bio-óleo

O bio-óleo apresentado na Figura 4.22 foi obtido no ensaio de pirólise rápida na unidade experimental antes das modificações e coletado no precipitador eletrostático.

Figura 4.22 - Bio-óleo da pirólise rápida de sabugo de milho.



Um conjunto de análises foi realizado para a caracterização deste bio-óleo e os resultados são apresentados a seguir.

### Propriedades físico-químicas do bio-óleo

A Tabela 4.15 lista os resultados médios e desvios padrão das análises realizadas para algumas propriedades físico-químicas do bio-óleo da pirólise rápida do sabugo de milho a 550°C em comparação com as de um óleo combustível pesado.

Tabela 4.15 - Propriedades físico-químicas do bio-óleo do sabugo de milho e de um óleo combustível pesado.

Propriedade	Bio-óleo de sabugo de milho	Óleo combustível pesado*
pH	4,4 ± 0,01	–
Teor de água (%)	4,62 ± 0,37	~0
Poder calorífico superior (PCS, MJ/kg)	24,71 ± 0,05	40
Viscosidade (cP)	311 ± 3,5 (40°C)	180 (50°C)
Composição elementar (%)		
Carbono	61,66	85
Oxigênio	28,31	1
Hidrogênio	6,64	11
Nitrogênio	2,19	0,30
Enxofre	1,20	–
H/C (molar)	1,29	1,55
O/C (molar)	0,34	0,01

\*Fonte: Adaptado (ZHANG *et al.*, 2007; CZERNIK e BRIDGWATER, 2004).

A água presente no bio-óleo é resultante da umidade original na matéria-prima e também produto das reações de desidratação que ocorrem durante a pirólise (ALVAREZ *et al.*, 2014). Apesar de melhorar as características de fluidez do bio-óleo, diminuindo a viscosidade, a água contribui para a redução do poder calorífico, dificuldade de ignição e diminuição da taxa de combustão em comparação aos combustíveis diesel (ZHANG *et al.*, 2007; CZERNIK e BRIDGWATER, 2004). O bio-óleo proveniente da pirólise rápida do sabugo de milho contém um teor de água relativamente baixo.

O poder calorífico superior (PCS) deve ser considerado quando se trata da aplicação direta do bio-óleo como combustível. É esperado que o bio-óleo obtido a partir de determinada biomassa apresente maior valor de PCS que a mesma, em função da fragmentação das suas macromoléculas em moléculas menores e com maior potencial energético das ligações carbono-carbono. Foi verificado o aumento do poder calorífico de 19,28 MJ/kg da biomassa para 24,71 MJ/kg do seu bio-óleo, confirmando o aumento do potencial de aplicação do bio-óleo como combustível. O valor obtido está dentro da faixa de PCS de outros bio-óleos provenientes de fontes de biomassa como madeira de carvalho (19,5 MJ/kg) e madeira de eucalipto (26,9 MJ/kg) (HASSAN *et al.*, 2016; GÓMEZ-MONEDERO *et al.*, 2015). Ainda assim, o sabugo de milho e o seu bio-óleo apresentaram valores de poder calorífico superior mais próximos entre si, em comparação com os valores de PCS dos óleos combustíveis convencionais derivados do petróleo (42–45MJ/kg), o que estaria relacionado com a presença de água e de compostos oxigenados no bio-óleo.

A acidez do bio-óleo se deve principalmente a presença de ácidos orgânicos, como o ácido acético (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004). O pH do bio-óleo de sabugo de milho foi de 4,4, sendo menos ácido do que o bio-óleo da casca de palmito e da casca de arroz, cujo pH é em torno de 2,5 (ASADULLAH *et al.*, 2013; TSAI *et al.*, 2007). O caráter ácido do bio-óleo inviabiliza sua aplicação em função dos possíveis danos em equipamentos e instalações do reator (BERTERO *et al.*, 2012; BRIDGWATER, 2003).

A viscosidade do combustível líquido afeta o dimensionamento das bombas e tubulações e também a temperatura de operação, e por isso é uma propriedade importante a ser considerada. A viscosidade dos óleos de pirólise costuma ser elevada e uma das razões seria o alto peso molecular de alguns dos constituintes químicos derivados da lignina (DEMIRBAS *et al.*, 2007). Além disso, a ocorrência de reações de polimerização e condensação resulta na formação de moléculas maiores e conseqüentemente no aumento da viscosidade (DIEBOLD e CZERNIK, 1997). O bio-óleo de sabugo de milho apresentou viscosidade dinâmica elevada. Em geral, um combustível com alta viscosidade resulta em fraca atomização e combustão incompleta (THANGALAZHY-GOPAKUMAR *et al.*, 2011).

A análise elementar do bio-óleo de sabugo de milho revelou um conteúdo elevado de oxigênio, típico de bio-óleos de fontes vegetais, uma vez que são constituídos de ácidos, fenóis, cetonas, etc. Um alto teor de oxigênio no bio-óleo resulta em baixa densidade energética, implicando em um poder calorífico cerca de 50% inferior ao dos óleos

combustíveis convencionais e também na imiscibilidade com combustíveis derivados do petróleo (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004). Foram identificados teores reduzidos de nitrogênio e enxofre, o que já era esperado uma vez que a matéria-prima precursora também não continha conteúdos relevantes desses componentes.

O bio-óleo é avaliado muitas vezes por suas relações O/C e H/C, sendo que uma baixa razão O/C e alta H/C atribuem maior qualidade ao produto líquido. Essas relações são especialmente importantes se o objetivo for usar o bio-óleo como substituto aos atuais combustíveis de transporte (DICKERSON e SORIA, 2013). A razão H/C do bio-óleo de sabugo de milho foi próxima à de um óleo combustível pesado (1,553) (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004). Já a razão O/C do bio-óleo (0,34) foi reduzida significativamente em comparação com a do sabugo de milho (0,88), isto porque parte do oxigênio é liberada nos gases não condensáveis, principalmente como CO<sub>2</sub> e CO, juntamente com a água produzida durante as reações de pirólise.

É importante ressaltar que devido à natureza heterogênea do bio-óleo tanto as suas propriedades quanto a sua composição são alteradas com o passar do tempo em função da ocorrência de uma série de reações. Durante o envelhecimento do bio-óleo, compostos reativos e insaturados reagem por meio de reações de polimerização, oxidação e esterificação, formando moléculas maiores, alterando as propriedades do bio-óleo.

### **Identificação dos compostos via GC/MS**

O bio-óleo de sabugo de milho produzido a 550°C foi caracterizado via GC/MS, a fim de identificar os compostos orgânicos e sua composição semiquantitativa no produto líquido da pirólise rápida. O resultado da análise da composição do bio-óleo está apresentado na Tabela 4.16. O ensaio foi realizado em triplicata e a relação completa dos compostos identificados nas demais análises está disponível no Apêndice F.

O bio-óleo de sabugo de milho trata-se de uma mistura complexa constituída de compostos orgânicos variados, resultantes das reações de despolimerização e fragmentação dos componentes principais da biomassa (celulose, hemiceluloses e lignina). A presença de oxigenados foi predominante (fenóis, ácidos, cetonas, monossacarídeos, etc). Esses compostos, comumente detectados no líquido da pirólise de fontes vegetais, afetam negativamente a estabilidade do bio-óleo e o conteúdo energético à medida que reduzem o seu

poder calorífico, além de aumentar a sua corrosividade (BRIDGWATER, 2003). Garba *et al.* (2018) e Makkawi *et al.* (2019) também identificaram um conteúdo elevado de compostos oxigenados nos bio-óleos do bagaço de cana de açúcar e de tamareira, respectivamente.

Tabela 4.16 - Principais compostos identificados no bio-óleo de sabugo de milho.

TR (min)	% Área	Componente	Fórmula	PM (g/mol)
30,392	3,56	3-metil-1,2-ciclopentanodiona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	112,13
32,203	6,65	Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	94,11
34,623	3,67	2-metil-fenol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108,14
36,416	5,70	4-metil-fenol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108,14
36,535	5,46	3-metil-fenol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108,14
38,712	4,17	2,5-dimetil-fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	122,16
40,460	1,52	2,6-dimetil-fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	122,16
40,668	13,83	4-etil-fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	122,16
40,820	1,51	3-etilfenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	122,16
41,950	1,01	2,3-dimetilfenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	122,16
42,706	2,06	1-etil-4-metoxibenzeno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	136,19
43,238	2,04	4-(1-metil-etil) fenol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	136,19
43,603	1,33	2,3-di-hidro-1H-inden-1-ona	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	132,16
43,743	2,34	1,4:3,6-dianidro- $\alpha$ -d-glucopirranose	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	144,13
44,799	28,03	2,3-dihidro-benzofurano	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	120,15
45,738	3,18	Resorcinol monoacetato	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	152,15
58,098	2,00	3,4-dihidro-6-hidroxi-2H-1-benzopiran-2-ona	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	164,16
60,412	1,96	Ácido acético (5-hidroxi-4-nitro-tetrahidropiran-3-il) éster	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>6</sub>	205,17
60,534	1,56	1,3-di-O-acetil- $\alpha$ - $\beta$ -d-ribopirranose	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>	234,20
60,991	8,42	D-alose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	180,16

O principal composto identificado no bio-óleo, com elevada percentagem de área do pico cromatográfico, foi o 2,3-dihidro-benzofurano, também conhecido como coumaran. Outros estudos destacaram o coumaran como um composto furânico importante, detectado em altas concentrações nos bio-óleos (ALVAREZ *et al.*, 2014; TSAI *et al.*, 2007). Compostos

furânicos e seus derivados são formados na decomposição primária das hemiceluloses e também na degradação da celulose por meio da combinação das reações de desidratação, abertura do anel e ciclização (LE BRECH *et al.*, 2016; BRANCA *et al.*, 2003).

Compostos fenólicos, como o 4-etil-fenol, o fenol e o 4-metil-fenol, foram recuperados em quantidades significativas. Azeez *et al.* (2010) também identificaram elevada concentração de fenóis no bio-óleo de sabugo de milho e relacionaram sua ocorrência à degradação da lignina. Compostos fenólicos são formados na decomposição das macromoléculas de lignina acima de 350°C e possuem grande aplicação comercial, como matérias-primas ou aditivos em vários processos químicos e na indústria farmacêutica (ALVAREZ *et al.*, 2014).

D-alose é um monossacarídeo e foi identificado em concentração elevada entre os produtos. Outro açúcar encontrado no bio-óleo foi o 1,4:3,6-dianidro- $\alpha$ -D-glucopiranosose, uma forma desidratada do levoglucosan, que por sua vez é formado a partir da degradação da celulose em temperaturas na faixa de 300–400°C (ALVAREZ *et al.*, 2014; AZEEZ *et al.*, 2010).

Cetonas como a 3-metil-1,2-ciclopentanodiona e a 2,3-di-hidro-1H-inden-1-ona foram identificadas no bio-óleo em baixo percentual. Cetonas são formadas por reações de condensação de frações derivadas dos carboidratos e também na decomposição de diversos oxigenados, açúcares e furanos, durante a pirólise de biomassas lignocelulósicas (ALVAREZ *et al.*, 2014; JACOBSON *et al.*, 2013).

A pirólise do sabugo de milho em reator de leito fluidizado borbulhante produziu um bio-óleo cuja composição revelou seu potencial como fonte alternativa de compostos precursores para diversos fins na indústria química. Caso a aplicação desejada seja para combustíveis para uso em transportes, as propriedades físico-químicas do bio-óleo sugerem a necessidade de aprimorá-lo antes do processamento em unidades de refino convencionais, o que pode ser feito através do *upgrading* catalítico.

O bio-óleo obtido na pirólise rápida do sabugo de milho após as modificações na unidade experimental é apresentado na Figura 4.23.

Figura 4.23 - Bio-óleo da pirólise rápida de sabugo de milho coletado no novo precipitador eletrostático.



Este bio-óleo também foi caracterizado e os resultados das análises foram listados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 - Propriedades físico-químicas do bio-óleo do sabugo de milho obtido na unidade de pirólise rápida modificada.

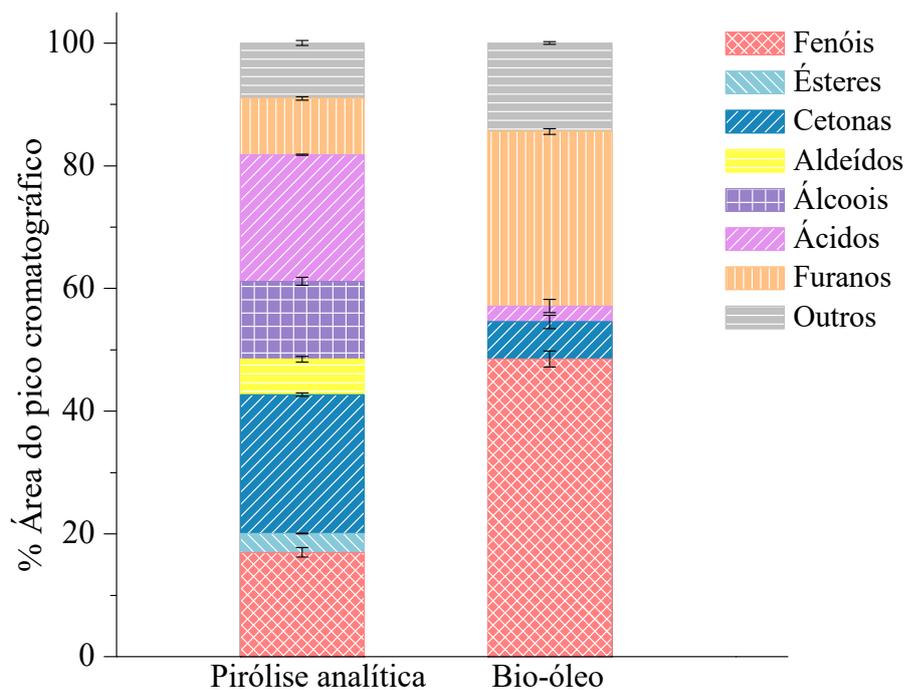
Propriedade	Bio-óleo de sabugo de milho
pH	3,30 ± 0,01
Teor de água (%)	9,75 ± 0,82
Poder calorífico superior (PCS, MJ/kg)	24,29 ± 0,14
Viscosidade (40°C, cP)	203 ± 4,02
Densidade real (kg/m <sup>3</sup> )	1177,6 ± 0,70
Composição elementar (%)	
Carbono	55,45 ± 0,30
Oxigênio	35,87 ± 0,29
Hidrogênio	6,03 ± 0,01
Nitrogênio	1,54 ± 0,01
Enxofre	1,12 ± 0,01

O bio-óleo produzido na unidade após as modificações apresentou pH mais ácido em comparação com o bio-óleo obtido anteriormente. Apresentou também teor de água mais elevado, o que acarretou na redução da viscosidade e do poder calorífico superior. A densidade foi consistente com a reportada na literatura para bio-óleos, que é de  $1200 \text{ kg/m}^3$  e superior à de um óleo combustível leve, que é de  $850 \text{ kg/m}^3$  (DEMIRBAS, 2009). Pela análise da composição elementar deste bio-óleo, foi verificado o aumento no teor de oxigênio, redução no teor de carbono e composição similar dos demais elementos em comparação com o bio-óleo produzido antes das modificações na unidade.

### Comparação entre os compostos identificados nos vapores da pirólise analítica do sabugo de milho e a composição do bio-óleo da pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante

A Figura 4.24 apresenta a comparação entre a distribuição dos compostos identificados na pirólise analítica do sabugo de milho puro a  $550^\circ\text{C}$  e o bio-óleo obtido na pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante (antes das modificações na unidade) na mesma temperatura.

Figura 4.24 - Comparação entre a composição dos vapores da pirólise analítica e do bio-óleo de sabugo de milho puro obtido a  $550^\circ\text{C}$ .



Em ambos os casos, verificou-se a predominância de compostos oxigenados na composição dos vapores da pirólise analítica e do bio-óleo. No entanto, os principais grupos de compostos identificados foram diferentes. Nos vapores gerados na pirólise analítica, a formação de ácidos e cetonas prevaleceu, enquanto o bio-óleo foi rico em compostos fenólicos e furanos.

De acordo com a literatura, esta diferença na composição pode ser atribuída à ocorrência de reações secundárias durante o processo de pirólise rápida no reator de leito fluidizado, uma vez que o tempo de residência ao qual os vapores da pirólise analítica são submetidos é bem menor do que o tempo de residência em um teste na unidade de pirólise rápida em leito fluidizado. Assim, as reações secundárias na micropirólise podem ser consideradas negligenciáveis. É importante destacar também a possível ocorrência de reações secundárias no transporte dos aerossóis do reator até o sistema de coleta (precipitador eletrostático). Além disso, a diferença de composição pode estar relacionada também à configuração e eficiência do sistema de coleta da fase orgânica da unidade (BORÉL, 2018; OLIVEIRA, 2015).

Outra possibilidade estaria ainda relacionada ao método usual empregado para a separação do carvão, que poderia estar permitindo a passagem de alguns finos pelos dois ciclones em série, que se acumulariam então no líquido coletado no precipitador (BRIDGWATER, 2003). As partículas quentes de carvão podem catalisar reações de craqueamento secundário dos voláteis, alterando a composição do bio-óleo (BORÉL, 2018). Além disso, a presença de finos de carvão no bio-óleo acelera o envelhecimento e agrava o problema de instabilidade. Assim, um sistema mais eficiente para a retenção de sólidos é necessário. Ademais, os diversos compostos presentes no bio-óleo produzido na unidade piloto apresentam características polares distintas na fase móvel (metanol), o que interfere na sua identificação. O referido solvente polar foi utilizado na extração dos compostos do bio-óleo, diluição e preparação das amostras para as análises cromatográficas.

#### 4.3.3 Caracterização do resíduo sólido da pirólise

O resíduo sólido ilustrado na Figura 4.25 foi obtido no processo de pirólise rápida e submetido às análises de densidade real, microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de energia dispersiva, análise elementar e termogravimetria. O resíduo foi coletado nos ciclones e é composto por *char* e finos de areia elutriados pelo gás inerte de fluidização.

Figura 4.25 - Resíduo sólido obtido na pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante.



### Densidade real

A densidade real dos resíduos sólidos obtidos nos ensaios de pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante foi determinada e está apresentada na Tabela 4.18. “RS1” refere-se ao resíduo sólido obtido no teste realizado na unidade experimental antes das modificações e “RS2” corresponde ao resíduo sólido coletado no teste conduzido na nova configuração da unidade.

Tabela 4.18 - Densidade real dos resíduos sólidos.

Densidade real (kg/m <sup>3</sup> )	
$\rho_{RS1}$	$\rho_{RS2}$
2082,2 ± 2,2	1809,5 ± 6,5

Os elevados valores de densidade real dos resíduos sólidos sugerem a presença de areia junto ao *char*. Algumas possíveis explicações para isto poderiam estar relacionadas à velocidade de fluidização e também a granulometria da areia, desta forma as partículas mais finas de areia teriam sido carreadas para fora do reator, sendo coletadas junto ao *char*. Algumas alternativas para contornar este problema seriam aumentar a granulometria da areia e operar em baixa velocidade de fluidização.

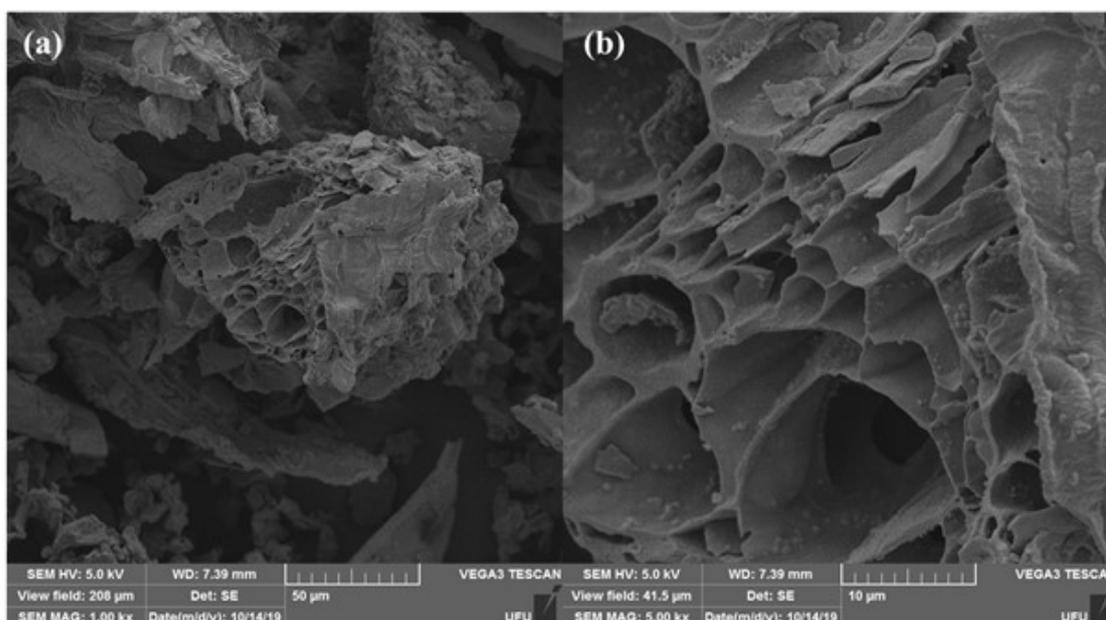
### Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia do resíduo sólido (RS1) coletado nos ciclones e oriundo da decomposição do sabugo de milho no processo de pirólise rápida em leito fluidizado

borbulhante foi analisada por microscopia eletrônica de varredura nas ampliações de 1000 e 5000x. As imagens obtidas são apresentadas na Figura 4.26.

Em comparação com a morfologia do sabugo de milho apresentada na Figura 4.1, foi verificada a formação de poros na superfície do material, em decorrência do craqueamento térmico da matriz lignocelulósica e posterior liberação dos voláteis presentes na biomassa (BORÉL, 2018). Além disso, o resíduo sólido apresentou morfologia heterogênea, com partículas irregulares e estruturas mal definidas.

Figura 4.26 - Estrutura morfológica do resíduo sólido da pirólise rápida de sabugo de milho nas ampliações de: (a) 1000x; (b) 5000x.



A composição do resíduo sólido (*RSI*) foi analisada por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV-EDS) e é apresentada na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 - Resultado da composição do resíduo sólido *RSI* por EDS.

Elemento	% (peso)
C	41,81
O	38,86
Si	18,92
K	0,21
Fe	0,20

Como esperado o resíduo sólido é composto majoritariamente por carbono e oxigênio, e em menor quantidade por uma fração mineral. O teor de silício identificado sugeriu, novamente, a presença de areia junto ao *char*. Elementos com baixa massa molecular, como o hidrogênio, não puderam ser identificados em função das limitações do equipamento (espectrômetro de energia dispersiva – EDS).

### Análise elementar

A composição elementar do resíduo sólido (*RS2*) foi determinada utilizando um analisador elementar e é apresentada na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 - Composição elementar do resíduo sólido *RS2*.

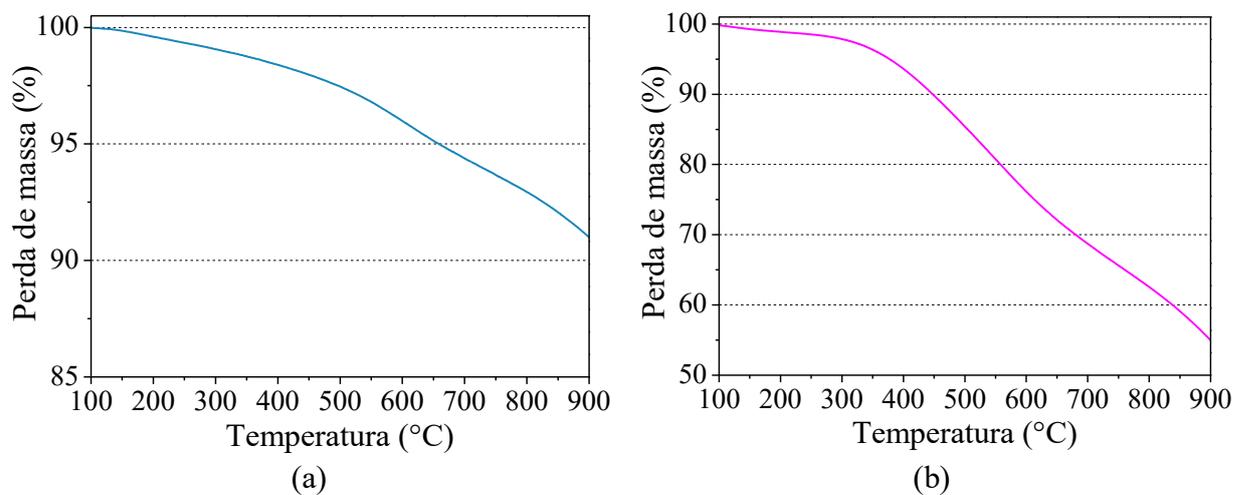
Elemento	% (peso)
C	48,02
H	2,43
N	0,89
S	0,63

Assim como observado na análise de composição por EDS para o resíduo *RS1*, o resultado obtido na análise elementar do resíduo sólido *RS2* também apresentou baixo teor de carbono (48,02%) quando comparado a outros *chars* reportados na literatura: 77,60%, 57,29% e 74,40% de carbono no *char* obtido na pirólise de sabugo de milho (500°C), palha de milho (500°C) e palha de trigo (525°C), respectivamente (AHMAD *et al.*, 2014).

### Análise termogravimétrica

Os resíduos sólidos gerados nos ensaios de pirólise rápida e coletados nos ciclones também foram analisados por termogravimetria. Os testes foram conduzidos empregando a taxa de aquecimento de 25°C/min e as curvas de perda de massa (TG) são apresentadas na Figura 4.27.

Nos resíduos sólidos coletados nos ciclones, a impregnação de materiais voláteis no *char* ocorreu de forma menos acentuada, e por isso as curvas TG revelaram a baixa perda de massa, especialmente para o *RS1*.

Figura 4.27 - Curvas TG para os resíduos sólidos: (a) *RS1*; (b) *RS2*.

A Figura 4.28 ilustra o resíduo sólido *RS2* após ter sido submetido ao teste termogravimétrico, deixando evidente a presença de areia (fração mais fina) junto ao *char*.

Figura 4.28 - Resíduo após o teste termogravimétrico com o *RS2*.

---

---

## CAPÍTULO 5

---

---

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES



ESTE capítulo são abordadas as principais conclusões obtidas com o presente estudo sobre a caracterização da biomassa utilizada (sabugo de milho), as análises termogravimétricas e cinética de degradação, a pirólise analítica da biomassa pura e com a presença de catalisadores e os testes na unidade de pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante. São apresentadas também algumas sugestões para trabalhos futuros.

#### 5.1 Conclusões

##### 5.1.1 Caracterização do sabugo de milho

A caracterização físico-química do sabugo de milho revelou que os teores de materiais voláteis, cinzas e umidade encontram-se dentro da faixa desejável para biomassas que serão pirolisadas. Além disso, verificou-se que esta biomassa é composta majoritariamente por celulose e hemiceluloses, que são a principal fonte de voláteis, e por lignina, a principal fonte de carvão. De modo geral, os resultados das análises físico-químicas do sabugo de milho encontram-se na mesma faixa de outras fontes de biomassa já utilizadas em processos de pirólise, evidenciando seu potencial para competir favoravelmente com outras matérias-primas empregadas na produção de biocombustíveis. Assim, ficou clara a importância do conhecimento da composição da biomassa como forma de avaliar seu potencial energético visando o seu aproveitamento por termoconversão e a substituição parcial de fontes não renováveis.

As análises termogravimétricas possibilitaram o entendimento do comportamento de degradação térmica do sabugo de milho. Foram observados três estágios de perda de massa: perda de água (até 180°C); devolatilização (180–500°C), que corresponde ao estágio de decomposição dos macrocomponentes da biomassa; e estágio de degradação lenta, onde

ocorre a formação de carvão (a partir de 500°C). Com o aumento da taxa de aquecimento empregada, os picos principais das curvas de derivada de perda de massa foram deslocados para maiores temperaturas, o que se deve provavelmente aos efeitos combinados de transferência de calor e cinética de decomposição.

A cinética de degradação do sabugo de milho foi estudada utilizando modelos de reação global e de energia de ativação distribuída que apresentaram valores médios de energia de ativação aparente entre 148,80 e 166,23 kJ/mol, e também pelo modelo de reações paralelas e independentes. Este modelo apontou a ocorrência de três reações com cinéticas distintas, correspondentes à degradação das hemiceluloses, da celulose e da lignina. Os valores de energia de ativação estimados para cada um dos principais componentes foram: celulose (156,78–160,80 kJ/mol), hemiceluloses (98,49–101,74 kJ/mol) e lignina (50,25–57,29 kJ/mol). Os diferentes modelos cinéticos estudados apresentaram bons ajustes aos dados experimentais.

### 5.1.2 Pirólise analítica

Os componentes identificados no processo de pirólise analítica do sabugo de milho na ausência de catalisador foram predominantemente espécies oxigenadas. O incremento da temperatura não alterou de forma significativa o perfil de formação dos compostos. O emprego dos catalisadores ácidos HZSM-5 e H $\beta$  apontaram a seletividade para hidrocarbonetos aromáticos (compostos utilizados na síntese de diversos produtos) e a eficiência em reduzir os compostos oxigenados. O uso da zeólita HZSM-5 em especial, causou uma diminuição acentuada no teor de oxigenados, além do aumento notável de hidrocarbonetos aromáticos especialmente quando foi empregada na proporção biomassa:catalisador de 1:5 e a 650°C. Na mesma condição, o uso de H $\beta$  conduziu a resultados inferiores, o que pode estar relacionado com a menor acidez desse catalisador e maior propensão à deposição de coque em seus poros.

O emprego da metodologia da superfície de resposta em conjunto com o planejamento fatorial  $3^k$  na pirólise analítica do sabugo de milho, evidenciou que, para cada zeólita, a maior temperatura combinada com a maior concentração mássica de catalisador proporcionou o aumento da seletividade para hidrocarbonetos ao mesmo tempo em que foi eficaz no processo de desoxigenação dos vapores. O nível mais alto da temperatura de reação

(650°C) e da concentração mássica de catalisador (5 mg catalisador/mg de biomassa) resultou no maior teor de hidrocarbonetos e menor teor de oxigenados, para cada catalisador.

As correlações empíricas para o teor de hidrocarbonetos e compostos oxigenados foram estabelecidas usando um modelo quadrático com  $R^2 = 0,9857$  (*TH*) e  $0,9862$  (*TO*) para HZSM-5, e  $0,9826$  (*TH*) e  $0,9797$  (*TO*) para H $\beta$ , indicando o bom ajuste dos modelos empíricos aos dados experimentais.

### 5.1.3 Pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante

O bio-óleo de sabugo de milho produzido na planta piloto contínua de pirólise rápida foi caracterizado e revelou uma mistura complexa constituída por uma grande variedade de compostos orgânicos, especialmente fenóis e furanos, podendo ser usado como fonte de produtos químicos de alto valor agregado.

A caracterização do bio-óleo e sua composição deixaram evidente a importância da realização do *upgrading* catalítico do líquido da pirólise rápida a fim de aprimorar suas propriedades para que o mesmo tenha aplicação como biocombustível para uso em transportes.

A discrepância entre os compostos identificados nos vapores da pirólise analítica do sabugo de milho e a composição do bio-óleo sugere a ocorrência de reações secundárias durante o processo de pirólise rápida no reator de leito fluidizado, enquanto na pirólise analítica essas reações secundárias são consideradas negligenciáveis em função do curto tempo de residência (na ordem de milissegundos).

Foram realizadas melhorias no sistema de coleta dos aerossóis na unidade experimental com a remoção do trocador de calor helicoidal e substituição do precipitador eletrostático de 1 m de altura e 3,5 in de diâmetro externo por outro com 1,20 m de altura e 6 in de diâmetro externo. O ensaio realizado na nova configuração da unidade experimental indicou que as modificações aumentaram a eficiência do sistema de condensação. A unidade experimental operou em condições que produziram rendimentos dos produtos de: 16,96% de bio-óleo, 22,43% de *char* e 60,61% de gases não condensáveis.

Embora o reator de pirólise rápida tenha conduzido à formação de compostos desejados, alguns ajustes no reator de pirólise ainda devem ser implementados como, por

exemplo, na velocidade de fluidização do sólido inerte, melhorias no sistema de alimentação de biomassa e também coleta dos aerossóis. Essas adequações objetivam melhorar o controle do processo de pirólise e aumentar o rendimento dos produtos.

## 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

A fim de dar continuidade ao estudo de pirólise rápida catalítica e no desenvolvimento da unidade contínua de pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante, são sugeridas as seguintes investigações:

- Realizar as análises termogravimétricas das misturas sabugo de milho/HZSM-5 e sabugo de milho/H $\beta$  para que a influência da presença de catalisador no perfil de decomposição da biomassa possa ser avaliada.
- Elaborar as curvas de calibração para os principais compostos identificados na pirólise analítica do sabugo de milho (puro e na presença de catalisadores) empregando padrões analíticos a fim de realizar a quantificação dos compostos.
- Realizar a pirólise rápida catalítica do sabugo de milho na unidade de leito fluidizado borbulhante, empregando os catalisadores HZSM-5 e H $\beta$ .
- Caracterizar o bio-óleo obtido por pirólise rápida catalítica em termos de teor de água, PCS, acidez, viscosidade e composição elementar. Realizar a identificação dos compostos via GC/MS e comparar estes resultados com os obtidos para o líquido da pirólise não catalítica, a fim de avaliar o melhoramento da qualidade do bio-óleo.
- Avaliar o efeito das condições operacionais (temperatura de reação, velocidade do gás de fluidização, tamanho da partícula de biomassa, etc.) na pirólise rápida do sabugo de milho na unidade de leito fluidizado borbulhante.
- Realizar estudos relacionados à desativação do catalisador heterogêneo utilizado nos testes de pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante, bem como avaliar os procedimentos para recuperação deste catalisador. Após a regeneração, medir a área superficial e a acidez do catalisador para avaliar as possíveis alterações na sua atividade catalítica.

---

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

---

- ABNISA, F.; WAN DAUD, W. M. A.; SAHU, J. N. Optimization and characterization studies on bio-oil production from palm shell by pyrolysis using response surface methodology. **Biomass and Bioenergy**, v. 35(8), p. 3604–3616, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.05.011>
- 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**, v. 530, p. 95–106, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.12.007>
- ABOYADE, A. O.; HUGO, T. J.; CARRIER, M.; MEYER, E. L.; STAHL, R.; KNOETZE, J. H.; GÖRGENS, J. F. Non-isothermal kinetic analysis of the devolatilization of corn cobs and sugar cane bagasse in an inert atmosphere. **Thermochimica Acta**, v. 517, p. 81–89, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.01.035>
- ABU BAKAR, M. S.; TITILLOYE, J. O. Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 103, p. 362–368, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.09.005>
- AGUIAR, C. M. **Hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulasas produzidas pelo fungo *Aspergillus niger***. 2010. 106 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010. <http://tede.unioeste.br/handle/tede/1886>
- AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A. U.; LIM, J. E.; ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN, D.; VITHANAGE, M.; LEE, S. S.; OK, Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19–33, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>
- AHMAD, M.; SUBAWI, H. New Van Krevelen diagram and its correlation with the heating value of biomass. **Full Length Research Paper**, v. 2, p. 295–301, 2013.

- AHO, A.; KUMAR, N.; ERÄNEN, K.; SALMI, T.; HUPA, M.; MURZIN, D. Y. Catalytic Pyrolysis of Biomass in a Fluidized Bed Reactor. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 85(5), p. 473–480, 2007. <https://doi.org/10.1205/psep07012>
- AHO, A.; KUMAR, N.; ERÄNEN, K.; SALMI, T.; HUPA, M.; MURZIN, D. Y. Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure. **Fuel**, v. 87(12), p. 2493–2501, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.02.015>
- AHO, A.; TOKAREV, A.; BACKMAN, P.; KUMAR, N.; ERÄNEN, K.; HUPA, M.; HOLMBOM, B.; SALMI, T.; MURZIN, D. Catalytic Pyrolysis of Pine Biomass Over H-Beta Zeolite in a Dual-Fluidized Bed Reactor: Effect of Space Velocity on the Yield and Composition of Pyrolysis Products. **Topics in Catalysis**, v. 54, p. 941-948, 2011. <https://doi.org/10.1007/s11244-011-9716-8>
- AKALIN, M. K.; KARAGÖZ, S. Analytical pyrolysis of biomass using gas chromatography coupled to mass spectrometry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 61, p. 11–16, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.06.006>
- 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**, v. 128, p. 162–169, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.074>
- APRILE, C.; CORMA, A.; GARCIA, H. Enhancement of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> through spatial structuring and particle size control: from subnanometric to submillimetric length scale. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 10(6), p. 769–783, 2008. <https://doi.org/10.1039/b712168g>
- ASADULLAH, M.; AB RASID, N. S.; KADIR, S. A. S. A.; AZDARPOUR, A. Production and detailed characterization of bio-oil from fast pyrolysis of palm kernel shell. **Biomass and Bioenergy**, v. 59, p. 316–324, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.08.037>
- ASADULLAH, M.; RAHMAN, M. A.; ALI, M. M.; RAHMAN, M. S.; MOTIN, M. A.; SULTAN, M. B.; ALAM, M. R. Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. **Fuel**, v. 86, p. 2514–2520, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.02.007>

- ASADULLAH, M.; ZHANG, S.; Li, C.-Z. Evaluation of structural features of chars from pyrolysis of biomass of different particle sizes. **Fuel Processing Technology**, v. 91(8), p. 877–881, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.08.008>
- ASTM E1641 – 16, **Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry Using the Ozawa/Flynn/Wall Method**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org.
- AYSU, T.; KÜÇÜK, M. M. Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products. **Energy**, v. 64, p.1002–1025, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.11.053>
- AZEEZ, A. M.; MEIER, D.; ODERMATT, J.; WILLNER, T. Fast Pyrolysis of African and European Lignocellulosic Biomasses Using Py-GC/MS and Fluidized Bed Reactor. **Energy & Fuels**, v. 24(3), p. 2078–2085, 2010. <https://doi.org/10.1016/10.1021/ef9012856>
- BABICH, I. V.; VAN DER HULST, M.; LEFFERTS, L.; MOULIJN, J. A.; O’CONNOR, P.; SESHAN, K. Catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality liquid bio-fuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 35(7), p. 3199–3207, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.043>
- BALASUNDRAM, V.; IBRAHIM, N.; KASMANI, R. M.; ISHA, R.; HAMID, M. K. A.; HASBULLAH, H.; ALI, R. R. Catalytic upgrading of sugarcane bagasse pyrolysis vapours over rare earth metal (Ce) loaded HZSM-5: Effect of catalyst to biomass ratio on the organic compounds in pyrolysis oil. *Applied Energy*, v. 220, p. 787–799, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.03.141>
- BALOCH, H. A.; NIZAMUDDIN, S.; SIDDIQUI, M. T. H.; RIAZ, S.; JATOI, A. S.; DUMBRE, D. K.; MUBARAK, N. M.; SRINIVASAN, M. P., GRIFFIN, G. J. Recent advances in production and upgrading of bio-oil from biomass: A critical overview. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 5101–5118, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.050>
- BARROS NETO, B; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

- BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory**. Academic Press, 2010. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374988-8.00002-7>
- BERTERO, M.; DE LA PUENTE, G.; SEDRAN, U. Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning. **Fuel**, v. 95, p. 263–271, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.041>
- BERTERO, M.; GOROSTEGUI, H. A.; ORRABALIS, C. J.; GUZMÁN, C. A.; CALANDRI, E. L.; SEDRAN, U. Characterization of the liquid products in the pyrolysis of residual chañar and palm fruit biomasses. **Fuel**, v. 116, p. 409–414, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.027>
- BIAGINI, E.; FANTEI, A.; TOGNOTTI, L. Effect of the heating rate on the devolatilization of biomass residues. **Thermochimica Acta**, v. 472(1-2), p. 55–63, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.03.015>
- 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**, v. 46(7), p. 1891–1897, 2007. <https://doi.org/10.1021/ie0614529>
- BORÉL, L. D. M. S. **Estudo de aplicação da pirólise rápida em leito de jorro para valorização de resíduos agroindustriais**. 2018. 174 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/23378>
- BOREL, L. D. M. S.; LIRA, T. S.; RIBEIRO, J. A.; ATAÍDE, C. H.; BARROZO, M. A. S. Pyrolysis of brewer's spent grain: Kinetic study and products identification. **Industrial Crops and Products**, v. 121, p. 388–395, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.05.051>
- BRANCA, C.; GIUDICIANNI, P.; DI BLASI, C. GC/MS Characterization of Liquids Generated from Low-Temperature Pyrolysis of Wood. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42(14), p. 3190–3202, 2003. <https://doi.org/10.1021/ie030066d>

- BRIDGWATER, A. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91(2-3), p. 87–102, 2003. [https://doi.org/10.1016/s1385-8947\(02\)00142-0](https://doi.org/10.1016/s1385-8947(02)00142-0)
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. **Organic Geochemistry**, v. 30(12), p. 1479–1493, 1999. [https://doi.org/10.1016/s0146-6380\(99\)00120-5](https://doi.org/10.1016/s0146-6380(99)00120-5)
- BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 1–73, 2000. [https://doi.org/10.1016/s1364-0321\(99\)00007-6](https://doi.org/10.1016/s1364-0321(99)00007-6)
- BRIDGWATER, T. Challenges and Opportunities in Fast Pyrolysis of Biomass: Part I. **Johnson Matthey Technology Review**, v. 62(1), p. 118–130, 2018. <https://doi.org/10.1595/205651318x696693>
- 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**. John Wiley & Sons, 2011. <https://doi.org/10.1002/9781119990840.ch1>
- BROWN, R. C.; WANG, K. **Fast Pyrolysis of Biomass: Advances in Science and Technology**. Londres: Royal Society of Chemistry, 2017, 291p. <https://doi.org/10.1039/9781788010245>
- BUTLER, E.; DEVLIN, G.; MEIER, D.; MCDONNELL, K. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 4171–4186, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.035>
- CAMPUZANO, F.; BROWN, R. C.; MARTÍNEZ, J. D. Auger reactors for pyrolysis of biomass and wastes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 102, p. 372–409, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.014>

- CAO, Q.; XIE, K. C.; BAO, W. R.; SHEN, S. G. Pyrolytic behavior of waste corn cob. **Bioresource Technology**, v. 94, p. 83–89, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.10.031>
- CARDOSO, C. R. **Efeito da temperatura e da adição de sais inorgânicos na pirólise analítica de resíduo de tabaco**. 2012. 216 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15062>
- CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Analytical pyrolysis of tobacco residue: Effect of temperature and inorganic additives. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 99, p. 49–57, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.029>
- CARDOSO, C. R.; MIRANDA, M. R.; SANTOS, K. G.; ATAÍDE, C. H. Determination of kinetic parameters and analytical pyrolysis of tobacco waste and sorghum bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92(2), p. 392–400, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.07.013>
- CARLSON, T. R.; TOMPSETT, G. A.; CONNER, W. C.; Huber, G. W. Aromatic Production from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass-Derived Feedstocks. **Topics in Catalysis**, v. 52(3), p. 241–252, 2009. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9160-6>
- CARRIER, M.; LOPPINET-SERANI, A.; DENUX, D.; LASNIER, J. -M.; HAMPICHAVANT, F.; CANSELL, F.; AYMONIER, C. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 298–307, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.067>
- CARRIER, M.; JOUBERT, J. -E.; DANJE, S.; HUGO, T.; GÖRGENS, J.; KNOETZE, J. (HANSIE). Impact of the lignocellulosic material on fast pyrolysis yields and product quality. **Bioresource Technology**, v. 150, p. 129–138, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.134>
- CARVALHO, W. S. **Pirólise rápida do bagaço de sorgo sacarino: Influência da temperatura, de aditivos e de catalisadores**. 2016. 230 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15093>

- CARVALHO, W. S.; OLIVEIRA, T. J.; CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Thermogravimetric analysis and analytical pyrolysis of a variety of lignocellulosic sorghum. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 95, p. 337–345, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.11.010>
- CHAGAS, B. M. E.; DORADO, C.; SERAPIGLIA, M. J.; MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A.; MELO, M. A. F.; ATAÍDE, C. H. Catalytic pyrolysis-GC/MS of *Spirulina*: Evaluation of a highly proteinaceous biomass source for production of fuels and chemicals. **Fuel**, v. 179, p. 124–134, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.076>
- CHIARAMONTI, D.; BONINI, M.; FRATINI, E.; TONDI, G.; GARTNER, K.; BRIDGWATER, A. V., GRIMM, H. P.; SOLDAINI, I.; WEBSTER, A.; Baglioni, P. Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines – Part 1 : emulsion production. **Biomass and Bioenergy**, v. 25(1), p. 85–99, 2003. [https://doi.org/10.1016/s0961-9534\(02\)00183-6](https://doi.org/10.1016/s0961-9534(02)00183-6)
- COLLARD, F. -X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 594–608, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora UNICAMP, 2007.
- CONESA, J. A.; DOMENE, A. Biomasses pyrolysis and combustion kinetics through n-th order parallel reactions. **Thermochimica Acta**, v. 523(1-2), p. 176–181, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.05.021>
- CRUZ, J. M.; DOMÍNGUEZ, J. M.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C. Preparation of fermentation media from agricultural wastes and their bioconversion into xylitol. **Food Biotechnology**, v. 14(1-2), p. 79–97, 2000. <https://doi.org/10.1080/08905430009549981>
- CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. **Energy & Fuels**, v. 18(2), p. 590–598, 2004. <https://doi.org/10.1021/ef034067u>

- DE CONTO, D.; SILVESTRE, W. P.; BALDASSO, C.; GODINHO, M. Performance of rotary kiln reactor for the elephant grass pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 153–160, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.082>
- DEBDOUBI, A.; EL AMARTI, A.; COLACIO, E.; BLESAS, M. J.; HAJJAJ, L. H. The effect of heating rate on yields and compositions of oil products from esparto pyrolysis. **International Journal of Energy Research**, v. 30(15), p. 1243–1250, 2006. <https://doi.org/10.1002/er.1215>
- DEMIRBAS, A. Biorefineries: Current activities and future developments. **Energy Conversion and Management**, v. 50(11), p. 2782–2801, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.06.035>
- DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 30, p. 219–230, 2004. [https://doi.org/10.1016/s0140-6701\(04\)80660-x](https://doi.org/10.1016/s0140-6701(04)80660-x)
- DEMIRBAS, A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72(2), p. 243–248, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.07.003>
- DEMIRBAS, A. Relationships between heating value and lignin, moisture, ash and extractive contents of biomass fuels. **Energy Exploration & Exploitation**, v. 20(1), p. 105–111, 2002. <https://doi.org/10.1260/014459802760170420>
- DEMIRBAS, A. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 88(6), p. 591–597, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.01.010>
- DI BLASI, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, p. 47–90, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2006.12.001>
- DI BLASI, C. D.; LANZETTA, M.; Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 40, p. 287–303, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(97\)00028-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00028-4)

- DIAS, A. S.; LIMA, S.; PILLINGER, M.; VALENTE, A. A. Acidic cesium salts of 12-tungstophosphoric acid as catalysts for the dehydration of xylose into furfural. **Carbohydrate Research**, v. 341, p. 2946–2953, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2006.10.013>
- DICKERSON, T.; SORIA, J. Catalytic Fast Pyrolysis: A Review. **Energies**, v. 6(1), p. 514–538, 2013. <https://doi.org/10.3390/en6010514>
- DIEBOLD, J. P.; CZERNIK, S. Additives To Lower and Stabilize the Viscosity of Pyrolysis Oils during Storage. **Energy & Fuels**, v. 11(5), p. 1081–1091, 1997. <https://doi.org/10.1021/ef9700339>
- DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 129, p. 695–716, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>
- DHYANI, V.; BHASKAR, T. Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels. **Pyrolysis of Biomass**, p. 217–244, 2019. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816856-1.00009-9>
- DOYLE, C. D. Kinetic analysis of thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 5, p. 285–292, 1961. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1961.070051506>
- DU, Z.; MA, X.; LI, Y.; CHEN, P.; LIU, Y.; LIN, X.; LEI, H.; RUAN, R. Production of aromatic hydrocarbons by catalytic pyrolysis of microalgae with zeolites: Catalyst screening in a pyroprobe. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 397–401, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.053>
- EASTERLY, J. L.; BURNHAM, M. Overview of biomass and waste fuel resources for power production. **Biomass and Bioenergy**, v. 10(2-3), p. 79–92, 1996. [http://dx.doi.org/10.1016/0961-9534\(95\)00063-1](http://dx.doi.org/10.1016/0961-9534(95)00063-1)
- ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; MARTÍNEZ, G.; ROMÁN, S. Catalytic pyrolysis of exhausted olive oil waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85(1-2), p. 197–203, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.018>

- EPE – Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2019. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-ben>. Acesso em: 17 nov. 2019.
- EROL, M.; HAYKIRI-ACMA, H.; KÜÇÜKBAYRAK, S. Calorific value estimation of biomass from their proximate analyses data. **Renewable Energy**, v. 35(1), p. 170–173, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.05.008>
- FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>. Acesso em: 17 dez. 2019.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin/Boston: Walter de Gruyter, 1989.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Remagen: Verlag Kessel, 2003.
- FIELD, C. B.; CAMPBELL, J. E.; LOBELL, D. B. Biomass energy: the scale of the potential resource. **Trends in Ecology & Evolution**, v. 23, p. 65–72, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2007.12.001>
- FLANIGEN, E. M. Chapter 2 Zeolites and molecular sieves: An historical perspective. Introduction to Zeolite Science and Practice. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 137, p. 11–35, 2001. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(01\)80243-3](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(01)80243-3)
- FLYNN, J. H.; WALL, L. A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters**, v. 4(5), p. 323–328, 1966. <https://doi.org/10.1002/pol.1966.110040504>
- FOSTER, A. J.; JAE, J.; CHENG, Y. -T.; HUBER, G. W.; LOBO, R. F. Optimizing the aromatic yield and distribution from catalytic fast pyrolysis of biomass over ZSM-5. **Applied Catalysis A: General**, v. 423-424, p. 154–161, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.02.030>
- FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. **Journal of Polymer Science Part**

- C: **Polymer Symposia**, v. 6(1), p. 183–195, 2007. <https://doi.org/10.1002/polc.5070060121>
- GAO, N.; LI, A.; QUAN, C.; DU, L.; DUAN, Y. TG–FTIR and Py–GC/MS analysis on pyrolysis and combustion of pine sawdust. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, p. 26–32, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.009>
- GARBA, M. U.; MUSA, U.; OLUGBENGA, A. G.; MOHAMMAD, Y. S.; YAHAYA, M.; IBRAHIM, A. A. Catalytic upgrading of bio-oil from bagasse: Thermogravimetric analysis and fixed bed pyrolysis. **Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 7, p. 776–781, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.bjbas.2018.11.004>
- GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**, v. 103(1), p. 249–258, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.004>
- GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data. **Fuel**, v. 117, p. 1139–1147, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.049>
- GARCIA-PEREZ, M.; CHAALA, A.; PAKDEL, H.; KRETSCHMER, D.; ROY, C. Characterization of bio-oils in chemical families. **Biomass and Bioenergy**, v. 31(4), p. 222–242, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2006.02.006>
- GARROTE, G.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. **Holz Als Roh - Und Werkstoff**, v. 57, p. 191–202, 1999. <https://doi.org/10.1007/s001070050039>
- GAYUBO, A. G.; AGUAYO, A. T.; ATUTXA, A.; AGUADO, R.; BILBAO, J. Transformation of Oxygenate Components of Biomass Pyrolysis Oil on a HZSM-5 Zeolite. I. Alcohols and Phenols. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43(11), p. 2610–2618, 2004. <https://doi.org/10.1021/ie030791o>
- GELDART, D.; ABRAHAMSEN, A. R. Homogeneous fluidization of fine powders using various gases and pressures **Powder Technology**, v. 19(1), p. 133–136, 1978. [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(78\)80084-9](https://doi.org/10.1016/0032-5910(78)80084-9)

- GIANNETTO, G. **Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**. 1 ed. Caracas: Editorial Innovación Tecnológica, 1990.
- GÓMEZ-MONEDERO, B.; BIMBELA, F.; ARAUZO, J.; FARIA, J.; RUIZ, M. P. Pyrolysis of Red Eucalyptus, Camelina Straw, and Wheat Straw in an Ablative Reactor. **Energy & Fuels**, v. 29(3), p. 1766–1775, 2015. <https://doi.org/10.1021/ef5026054>
- GOU, M.-L.; CAI, J.; SONG, W.; DUAN, Y.; LIU, Z.; NIU, Q. Improved performance of mesoporous HZSM-5 designed with selective deactivation of external surface acidity in the isomerization of styrene oxide. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 297, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110037>
- GREENHALF, C. E.; NOWAKOWSKI, D. J.; BRIDGWATER, A. V.; TITLOYE, J.; YATES, N.; RICHE, A.; SHIELD, I. Thermochemical characterisation of straws and high yielding perennial grasses. **Industrial Crops and Products**, v. 36(1), p. 449–459, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.10.025>
- GRØNLI, M. G., VÁRHEGYI, G.; DI BLASI, C. Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41(17), p. 4201–4208, 2002. <https://doi.org/10.1021/ie0201157>
- GUEDES, R. E.; LUNA, A. S.; TORRES, A. R. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 129, p. 134–149, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.019>
- GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos: um nanomundo a serviço da catálise**. Lisboa: Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.
- HAMEED, S.; SHARMA A.; PAREEK V.; WU H.; YU, Y. A review on biomass pyrolysis models: Kinetic, network and mechanistic models. **Biomass and Bioenergy**, v. 123, p. 104–122, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.02.008>
- HASSAN, E. B.; ABOU-YOUSEF, H.; STEELE, P.; EL-GIAR, E. Characterization of bio-oils from the fast pyrolysis of white oak and sweetgum. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 38(1), p. 43–50, 2016. <https://doi.org/10.1080/15567036.2011.649338>

- HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S. Thermogravimetric Investigation on the Thermal Reactivity of Biomass During Slow Pyrolysis. **International Journal of Green Energy**, v. 6(4), p. 333–342, 2009. <https://doi.org/10.1080/15435070903106959>
- HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S.; KUCUKBAYRAK, S. Effect of heating rate on the pyrolysis yields of rapeseed. **Renewable Energy**, v. 31(6), p. 803–810, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2005.03.013>
- HELL, R. Molecular physiology of plant sulfur metabolism. **Planta**, v. 202, p. 138–148, 1997. <https://doi.org/10.1007/s004250050112>
- HEO, H. S.; PARK, H. J.; PARK, Y.-K.; RYU, C.; SUH, D. J., SUH, Y.-W., YIM, J.-H.; KIM, S.-S. Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed. **Bioresource Technology**, v. 101(1), p. S91–S96, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.003>
- HERACLEOUS, E.; PACHATOURIDOU, E.; HERNÁNDEZ-GIMÉNEZ, A. M.; HERNANDO, H.; FAKIN, T.; PAIONI, A. L., BALDUS, M.; SERRANO, D. P.; BRUIJNINCX, P. C. A.; WECKHUYSEN, B. M.; LAPPAS, A. A. Characterization of deactivated and regenerated zeolite ZSM-5-based catalyst extrudates used in catalytic pyrolysis of biomass. **Journal of Catalysis**, v. 380, p. 108–122, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.10.019>
- HERNÁNDEZ MENA, L. E. **Estudo experimental da pirólise lenta de bambu (*Dendrocalamus giganteus* Munro) e caracterização do carvão vegetal gerado**. 2014. 110 p. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP, 2014. <http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/265886>
- HU, S.; JESS, A.; XU, M. Kinetic study of Chinese biomass slow pyrolysis: Comparison of different kinetic models. **Fuel**, v. 86(17-18), p. 2778–2788, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.02.031>
- HUANG, Y. F.; KUAN, W. H.; CHIUEH, P. T.; LO, S. L. Pyrolysis of biomass by thermal analysis–mass spectrometry (TA–MS). **Bioresource Technology**, v. 102(3), p. 3527–3534, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.049>

- IEA – International Energy Agency. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics>. Acesso em: 17 nov. 2019.
- IZA – International Zeolite Association. Disponível em: <http://www.iza-online.org/>. Acesso em: 05 abril 2020.
- INTANI, K.; LATIF, S.; KABIR, A. K. M. R.; MÜLLER, J. Effect of self-purging pyrolysis on yield of biochar from maize cobs, husks and leaves. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 541–551, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.114>
- IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A.; ANTONAKOU, E. V.; PAPAIZISI, K. M.; LAPPAS, A. A.; ATHANASSIOU, C. Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13(4), p. 750–762, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.01.004>
- IONASHIRO, M. GIOLITO, I. **Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2005.
- ISLAM, M. R.; PARVEEN, M.; HANIU, H. Properties of sugarcane waste-derived bio-oils obtained by fixed-bed fire-tube heating pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 101(11), p. 4162–4168, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.137>
- JACOBSON, K.; MAHERIA, K. C.; KUMAR DALAI, A. Bio-oil valorization: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 91–106, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.036>
- JAE, J.; TOMPSETT, G. A.; FOSTER, A. J.; HAMMOND, K. D.; AUERBACH, S. M.; LOBO, R. F.; HUBER, G. W. Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion. **Journal of Catalysis**, v. 279(2), p. 257–268, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.019>
- JANSEN, C.; LÜBBERSTEDT, T. Turning Maize Cobs into a Valuable Feedstock. **BioEnergy Research**, v. 5(1), p. 20–31, 2011. <https://doi.org/10.1007/s12155-011-9158-y>

- JIANG, X.; ELLIS, N. Upgrading Bio-oil through Emulsification with Biodiesel: Mixture Production. **Energy & Fuels**, v. 24(2), p. 1358–1364, 2010a. <https://doi.org/10.1021/ef9010669>
- JIANG, X.; ELLIS, N. Upgrading Bio-oil through Emulsification with Biodiesel: Thermal Stability. **Energy & Fuels**, v. 24(4), p. 2699–2706, 2010b. <https://doi.org/10.1021/ef901517k>
- KABAKCI, S. B.; HACIBEKTAŞOĞLU, S. Catalytic Pyrolysis of Biomass Literature Review. In: **Pyrolysis**. SAMER, M., Ed. Londres: IntechOpen Limited, 2017. <https://doi.org/10.5772/67569>
- KALIYAN, N.; MOREY, R. V. Densification characteristics of corn cobs. **Fuel Processing Technology**, v. 91(5), p. 559–565, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.01.001>
- KAWAMOTO, H.; MURAYAMA, M.; SAKA, S. Pyrolysis behavior of levoglucosan as an intermediate in cellulose pyrolysis: polymerization into polysaccharide as a key reaction to carbonized product formation. **Journal of Wood Science**, v. 49(5), p. 469–473, 2003. <https://doi.org/10.1007/s10086-002-0487-5>
- KIM, B.-S.; KIM, Y.-M.; JAE, J.; WATANABE, C.; KIM, S.; JUNG, S.-C.; KIM, S. C.; PARK, Y.-K. Pyrolysis and catalytic upgrading of Citrus *unshiu* peel. **Bioresource Technology**, v. 194, p. 312–319, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.035>
- KIM, J. W.; PARK, S. H.; JUNG, J.; JEON, J.-K.; KO, C. H.; JEONG, K.-E.; PARK, Y.-K. Catalytic pyrolysis of mandarin residue from the mandarin juice processing industry. **Bioresource Technology**, v. 136, p. 431–436, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.062>
- 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 Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15138>
- KLASS, D.L. **Biomass renewable energy, fuels, and chemicals**. San Diego: Academic Press, 1998.

- KOOPMANS, A.; KOPPEJAN, J. Agricultural and forest residues: generation, utilization and availability. 1997. Disponível em: <http://www.fao.org/3/AD576E/ad576e00.pdf>. Acesso em: 17 dez. 2019.
- KUMAR, A.; WANG, L.; DZENIS, Y. A.; JONES, D. D.; HANNA, M. A. Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock. **Biomass and Bioenergy**, v. 32(5), p. 460–467, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.11.004>
- 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**, v. 117, p. 334–346, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.10.013>
- LENZ, L. W. Comparative Histology of the Female Inflorescence of Zea Mays L. **Annals of the Missouri Botanical Garden**, v. 35(4), p. 353, 1948. <https://doi.org/10.2307/2394700>
- LEWANDOWSKI, I.; KICHERER, A. Combustion quality of biomass: practical relevance and experiments to modify the biomass quality of Miscanthus x giganteus. **European Journal of Agronomy**, v. 6, p. 163–177, 1997. [https://doi.org/10.1016/S1161-0301\(96\)02044-8](https://doi.org/10.1016/S1161-0301(96)02044-8)
- LI, X.; LEI, T.; WANG, Z.; LI, X.; WEN, M.; YANG, M.; CHEN, G.; HE, X.; XU, H.; GUAN, Q.; LI, Z. Catalytic pyrolysis of corn straw with magnetic solid acid catalyst to prepare levulinic acid by response surface methodology. **Industrial Crops and Products**, 116, 73–80, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.02.049>
- LI, X.; SU, L.; WANG, Y.; YU, Y.; WANG, C.; LI, X.; WANG, Z. Catalytic fast pyrolysis of Kraft lignin with HZSM-5 zeolite for producing aromatic hydrocarbons. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 6(3), p. 295–303, 2012. <https://doi.org/10.1007/s11783-012-0410-2>
- LI, Z.; ZHAO, W.; MENG, B.; LIU, C.; ZHU, Q.; ZHAO, G. Kinetic study of corn straw pyrolysis: Comparison of two different three-pseudocomponent models. **Bioresourc Technology**, v. 99(16), p. 7616–7622, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.003>

- LIN, J. -L.; KEENER, H. M.; ESSENHIGH, R. H. Pyrolysis and combustion of corncobs in a fluidized bed: Measurement and analysis of behavior. **Combustion and Flame**, v. 100(1-2), p. 271–282, 1995. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)00143-g](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)00143-g)
- LIRA, T. S.; SANTOS, K. G.; MURATA, V. V.; GIANESELLA, M.; BARROZO, M. A. S. The Use of Nonlinearity Measures in the Estimation of Kinetic Parameters of Sugarcane Bagasse Pyrolysis. **Chemical Engineering & Technology**, v. 33(10), p. 1699–1705, 2010. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000137>
- LISA, K.; STANTON, A. R.; CZERNIK, S. **Production of Hydrocarbon Fuels from Biomass by Catalytic Fast Pyrolysis**. Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2012.
- LÓPEZ, A.; DE MARCO, I.; CABALLERO, B. M.; ADRADOS, A.; LARESGOITI, M. F. Deactivation and regeneration of ZSM-5 zeolite in catalytic pyrolysis of plastic wastes. **Waste Management**, v. 31(8), p. 1852–1858, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.04.004>
- LU, Q.; W. -Z.; ZHU, X. -F. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. **Energy Conversion and Management**, v. 50(5), p. 1376–1383, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.01.001>
- LU, Q.; YANG, X.; DONG, C.; ZHANG, Z.; ZHANG, X.; ZHU, X. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, p. 430–438, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.08.006>
- MAITY, S. K. Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part II. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 1446–1466, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.075>
- MAKKAWI, Y.; EL SAYED, Y.; SALIH, M.; NANCARROW, P.; BANKS, S.; BRIDGWATER, T. Fast pyrolysis of date palm (*Phoenix dactylifera*) waste in a bubbling fluidized bed reactor. **Renewable Energy**, v. 143, p. 719–730, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.028>

- MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29(2), p. 358–364, 2006. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422006000200028>
- MATOS, J. R., MACHADO, L.D.B. Introdução à Análise Térmica e Termogravimetria. In: CANEVAROLO, JR., SEBASTIÃO, V. **Caracterização de Polímeros**, São Paulo: Artliber Editora, 2004, p. 209–228.
- MCCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C. Zeolite structures. In: JACOBS, P. A.; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C.; VAN BEKKUM, H. **Introduction to Zeolite Science and Practice**. 2 ed. Amsterdam: Elsevier, 2001. pp. 38-40.
- MCGRATH, T. E.; BROWN, A. P.; MERUVA, N. K.; CHAN, W. G. Phenolic compound formation from the low temperature pyrolysis of tobacco. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 84(2), p. 170–178, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.01.008>
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 37–46, 2002a. [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(01)00118-3)
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 47–54, 2002b. [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(01\)00119-5](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(01)00119-5)
- MEIER, D.; FAIX, O. Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry. In: Methods in Lignin Chemistry. **Springer Series in Wood Science**. Berlin, Heidelberg: Springer, 1992. p. 177–199.
- MELLIGAN, F.; HAYES, M. H. B.; KWAPINSKI, W.; LEAHY, J. J. Hydro-Pyrolysis of Biomass and Online Catalytic Vapor Upgrading with Ni-ZSM-5 and Ni-MCM-41. **Energy Fuels**, v. 26, p. 6080-6090, 2012. <https://doi.org/10.1021/ef301244h>
- MIHALCIK, D. J.; MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 92, p. 224–232, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.06.001>

- MIRANDA, M. R. S. **Bagaço do sorgo: estimativa de parâmetros cinéticos e pirólise analítica**. 2011. 105 p. Dissertação (Mestrado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15157>
- MISHRA, G.; BHASKAR, T. Non isothermal model free kinetics for pyrolysis of rice straw. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 614–621, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.045>
- MIURA, K.; MAKI, T. A Simple Method for Estimating  $f(E)$  and  $k_0(E)$  in the Distributed Activation Energy Model. **Energy & Fuels**, v. 12(5), p. 864–869, 1998. <https://doi.org/10.1021/ef970212q>
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 848–889, 2006. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>
- MOLDOVEANU, S. C. Chapter 3 Review of analytical pyrolysis instrumentation. In: **Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry**. Analytical Pyrolysis of Synthetic Organic Polymers. Elsevier, 2005. v. 25, p. 109–143.
- 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>
- MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de Materiais**. São Paulo: I Editora, 2002.
- MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A.; GOLDBERG, N. M.; LIMA, I. M.; LAIRD, D. A.; HICKS, K. B. Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast

- pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 34(1), p. 67–74, 2010b. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.09.012>
- MUNALULA, F.; MEINCKEN, M. An evaluation of South African fuelwood with regards to calorific value and environmental impact. **Biomass and Bioenergy**, v. 33(3), p. 415–420, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.08.011>
- NEVES, H. J. C.; FREITAS, A. M. C. **Introdução à cromatografia gás-líquido de alta resolução**. 1 ed. Póvoa de Santa Iria: Dias de Sousa Ltda., 1996, 207 p. ISBN 972-967-900-2
- OKELLO, C.; PINDOZZI, S.; FAUGNO, S.; BOCCIA, L. Development of bioenergy technologies in Uganda: A review of progress. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 55–63, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.004>
- 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. 181 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15088>
- OLIVEIRA, T. J. P.; CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Bubbling fluidization of biomass and sand binary mixtures: Minimum fluidization velocity and particle segregation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 72, p. 113–121, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.06.010>
- 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**, v. 120(1), p. 427–438, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4600-6>
- ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments. **Thermochimica Acta**, v. 380(1), p. 67–78, 2001. [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(01\)00634-7](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(01)00634-7)

- ÓRFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials – three independent reactions model. **Fuel**, v. 78, p. 349–358, 1999. [https://doi.org/10.1016/s0016-2361\(98\)00156-2](https://doi.org/10.1016/s0016-2361(98)00156-2)
- OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38(11), p. 1881–1886, 1965. <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>
- ÖZBAY, N.; APAYDIN-VAROL, E.; BURCU UZUN, B.; EREN PÜTÜN, A. Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis. **Energy**, v. 33(8), p. 1233–1240, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.04.006>
- PARASCANU, M. M.; SANDOVAL-SALAS, F.; SOREANU, G.; VALVERDE, J. L.; SANCHEZ-SILVA, L. Valorization of Mexican biomasses through pyrolysis, combustion and gasification processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, p. 509–522, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.079>
- PARK, Y. -K.; HEO, H. S.; LEE, H. W.; PARK, S. H.; JUNG, S. -C.; PARK, S. -S.; SEO, S.-G. Wild reed of Suncheon Bay: Potential bio-energy source. **Renewable Energy**, v. 42, p. 168–172, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.08.025>
- PATWARDHAN, P. R.; BROWN, R. C.; SHANKS, B. H. Understanding the Fast Pyrolysis of Lignin. **ChemSusChem**, v. 4(11), p. 1629–1636, 2011. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100133>
- PLOTEGHER, F.; RIBEIRO, C. Síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 para uso em sistemas de adsorção química. **Embrapa Instrumentação-Comunicado Técnico (INFOTECA-E)**, São Carlos, 2009.
- PÜTÜN, A. E. Biomass to Bio-Oil via Fast Pyrolysis of Cotton Straw and Stalk. **Energy Sources**, v. 24(3), p. 275–285, 2002. <https://doi.org/10.1080/009083102317243656>
- PÜTÜN, E. Catalytic pyrolysis of biomass: Effects of pyrolysis temperature, sweeping gas flow rate and MgO catalyst. **Energy**, v. 35(7), p. 2761–2766, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.02.024>
- QU, T.; GUO, W.; SHEN, L.; XIAO, J.; ZHAO, K. Experimental Study of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose, and Lignin. **Industrial**

- & **Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 10424–10433, 2011. <https://doi.org/10.1021/ie1025453>
- RAHMAN, M. M.; CAI, J. Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil – A review. **Fuel Processing Technology**, v. 180, p. 32–46, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.08.002>
- RAJ, T.; KAPOOR, M.; GAUR, R.; CHRISTOPHER, J.; LAMBA, B.; TULI, D. K.; KUMAR, R. Physical and Chemical Characterization of Various Indian Agriculture Residues for Biofuels Production. **Energy & Fuels**, v. 29(5), p. 3111–3118, 2015. <https://doi.org/10.1021/ef5027373>
- RAJA, S. A.; KENNEDY, Z. R.; PILLAI, B. C.; LEE, C. L. R. Flash pyrolysis of jatropha oil cake in electrically heated fluidized bed reactor. **Energy**, v. 35(7), p. 2819–2823, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.03.011>
- 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>
- RASRENDRA, C. B.; GIRISUTA, B.; VAN DE BOVENKAMP, H. H.; WINKELMAN, J. G. M.; LEIJENHORST, E. J.; VENDERBOSCH, R. H.; WINDT, M.; MEIER, D.; HEERES, H. J. Recovery of acetic acid from an aqueous pyrolysis oilphase by reactive extraction using tri-n-octylamine. **Chemical Engineering Journal**, v. 176, p. 244–252, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.082>
- RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. **Fuel**, v. 75(8), p. 987–998, 1996. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(96\)00030-0](https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00030-0)
- RIEGEL, I.; MOURA, A. B. D.; MORISSO, F. D. P.; MELLO, F. S. Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acacia mearnsii* de Wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. **Revista Árvore**, v. 32(3), p. 533–543, 2008. <https://doi.org/10.1590/s0100-67622008000300014>
- RITTER, S. K. Lignocellulose: A complex biomaterial. **Chemical and Engineering News**. Washington, v. 86, n.49, p. 10–15, 2008.

- RODRIGUES, T. O.; ROUSSET, P.; VALE, A. T.; BROUST, F. Bioóleo: Uma alternativa para valorização energética da biomassa. **Revista Brasileira de Energia**, v. 17, n. 2, p. 39–56, 2011.
- ROQUE-DIAZ, P.; UNIVERSITY, C.; VILLAS, L.; SHEMET, C. V. ZH.; LAVRENKO, V. A.; KHRISTICH, V. A. Studies on thermal decomposition and combustion mechanism of bagasse under non-isothermal conditions. **Thermochimica Acta**, v. 93, p. 349–352, 1985. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)85088-7](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)85088-7)
- SÁNCHEZ, C. Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi. **Biotechnology Advances**, v. 27, p. 185–194, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.001>
- 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**, v. 102(22), p. 10695–10703, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.092>
- SANTANA, J. A.; CARVALHO, W. S.; ATAÍDE, C. H. Catalytic effect of ZSM-5 zeolite and HY-340 niobic acid on the pyrolysis of industrial kraft lignins. **Industrial Crops and Products**, v. 111, p. 126–132, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.10.023>
- SANTANA JÚNIOR, J. A. **Decomposição térmica da casca de soja pura e misturada com NaCl, MgCl<sub>2</sub> e ZnCl<sub>2</sub>**. 2013. 199 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15220>
- SANTANA JÚNIOR, J. A. **Efeito catalítico de zeólita ZSM-5 e ácido nióbico HY-340 na pirólise e hidropirólise de ligninas kraft industriais**. 2018. 116 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/21308>
- SANTANA JÚNIOR, J. A.; MENEZES, A. L.; ATAÍDE, C. H. Catalytic upgrading of fast hydrolysis vapors from industrial Kraft lignins using ZSM-5 zeolite and HY-340 niobic acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 144, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104720>

- SANTOS, K. G. **Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa e leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo**. 2011. 261 p. Tese (Doutorado em Engenharias) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15058>
- SANTOS, K. G.; LOBATO, F. S.; LIRA, T. S.; MURATA, V. V.; BARROZO, M. A. S. Sensitivity analysis applied to independent parallel reaction model for pyrolysis of bagasse. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90(11), p. 1989–1996, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.04.007>
- SCHROEDER, M. Utilizing the clean development mechanism for the deployment of renewable energies in China. **Applied Energy**, v. 86(2), p. 237–242, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.04.019>
- SHARMA, A.; RAO, T. R. Kinetics of pyrolysis of rice husk. **Bioresource Technology**, v. 67(1), p. 53–59, 1999. [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(99\)00073-5](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(99)00073-5)
- SILVEIRA, Z. C. **Análise Estatística e Otimização de Parâmetros de Projeto em Componentes de Sistemas Mecânicos**. 2003. 190 p. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003. <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/262988>
- SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A.; PILÓ-VELOSO, D. A pirólise como técnica analítica. **Química Nova**, v. 31(6), p. 1543–1552, 2008. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422008000600045>
- SIMÃO, B. L.; SANTANA JÚNIOR, J. A.; CHAGAS, B. M. E.; CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Pyrolysis of *Spirulina maxima*: Kinetic modeling and selectivity for aromatic hydrocarbons. **Algal Research**, v. 32, p. 221–232, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.04.007>
- SOARES, V. C.; BIANCHI, M. L.; TRUGILHO, P. F.; PEREIRA, A. J.; HÖFLER, J. Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. **Revista Árvore**, v. 38(3), p. 543–549, 2014. <https://doi.org/10.1590/s0100-67622014000300017>

- SOUZA, E. F. F. S.; SOUZA, E. F. S.; SILVA, L. D. B.; RESENDE, C. G. F.; NASCENTES, A. L. Avaliação da capacidade adsortiva do sabugo de milho triturado. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 2, n. 4, p.1174–1190, 2019.
- STEFANIDIS, S. D.; KALOGIANNIS, K. G.; ILIOPOULOU, E. F.; MICHAILOF, C. M.; PILAVACHI, P. A.; LAPPAS, A. A. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 143–150, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.013>
- THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; ADHIKARI, S.; GUPTA, R. B.; TU, M.; TAYLOR, S. Production of hydrocarbon fuels from biomass using catalytic pyrolysis under helium and hydrogen environments. **Bioresource Technology**, v. 102(12), p. 6742–6749, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.03.104>
- TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. **Bioresource Technology**, v. 98(1), p. 22–28, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.005>
- UNIVERSITÄT FREIBURG. Silicatchemie – Zeolithe. Disponível em: [http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate\\_8\\_9.html](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate_8_9.html). Acesso em: 22 dez. 2019.
- USDA – United States Department of Agriculture. Foreign Agricultural Service. Grain: World Markets and Trade (February 2019). Disponível em: <https://www.fas.usda.gov/data/grain-world-markets-and-trade>. Acesso em: 22 dez. 2019.
- UZUN, B. B.; SARIOĞLU, N. Rapid and catalytic pyrolysis of corn stalks. **Fuel Processing Technology**, v. 90(5), p. 705–716, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.01.012>
- VAMVUKA, D.; KAKARAS, E.; KASTANAKI, E.; GRAMMELIS, P. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. **Fuel**, v. 82, p. 1949–1960, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00153-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00153-4)
- VAN DER HAGE, E. R. E.; MULDER, M. M.; BOON, J. J. Structural characterization of lignin polymers by temperature-resolved in-source pyrolysis – mass spectrometry and Curie-point pyrolysis – gas chromatography/mass spectrometry. **Journal of Analytical**

- and **Applied Pyrolysis**, v. 25, p. 149–183, 1993. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(93\)80038-2](https://doi.org/10.1016/0165-2370(93)80038-2)
- VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, 89(5), 913–933, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>
- VENDERBOSCH, R.; PRINS, W. Fast pyrolysis technology development. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 4(2), p. 178–208, 2010. <https://doi.org/10.1002/bbb.205>
- VICHAPHUND, S.; AHT-ONG, D.; SRICHAROENCHAikul, V. Production of aromatic compounds from catalytic fast pyrolysis of Jatropha residues using metal/HZSM-5 prepared by ion-exchange and impregnation methods. **Renewable Energy**, v. 79, p. 28–37, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.10.013>
- VIRMOND, E.; ROCHA, J. D.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J. Valorization of agroindustrial solid residues and residues from biofuel production chains by thermochemical conversion: a review, citing Brazil as a case study. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30(2), p. 197–230, 2013. <https://doi.org/10.1590/s0104-66322013000200001>
- VITOLO, S.; BRESCI, B.; SEGGIANI, M.; GALLO, M. G. Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: Behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading-regenerating cycles. **Fuel**, v.80, p. 17–26, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00063-6](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00063-6)
- VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. **Thermochimica Acta**, v. 340-341, p. 53–68, 1999. [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(99\)00253-1](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(99)00253-1)
- WACHIRAPAKORN, C.; PILACHAI, K.; WANAPAT, M.; PAKDEE, P.; CHERDTHONG, A. Effect of ground corn cobs as a fiber source in total mixed ration on feed intake, milk yield and milk composition in tropical lactating crossbred Holstein cows. **Animal Nutrition**, v. 2(4), p. 334–338, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.aninu.2016.08.007>

- WANG, J. M.; CAI, F. P.; JIN, F. Q.; WANG, B.; JIANG, B. Study of Biomass Pyrolysis with TG-FTIR Technique. **Advanced Materials Research**, v. 512-515, p. 468–472, 2012. [10.4028/www.scientific.net/amr.512-515.468](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.512-515.468)
- WANG, K.; BROWN, R. C. Catalytic pyrolysis of microalgae for production of aromatics and ammonia. **Green Chemistry**, v. 15(3), p. 675–681, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3gc00031a>
- WANG, S.; LUO, Z. **Pyrolysis of biomass**. Berlin: Walter de Gruyter GmbH, 2017, 268p.
- 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), p. 1–33, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.01.004>
- WU, W.; MEI, Y.; ZHANG, L.; LIU, R.; CAI, J. Effective Activation Energies of Lignocellulosic Biomass Pyrolysis. **Energy & Fuels**, v. 28(6), p. 3916–3923, 2014. <https://doi.org/10.1021/ef5005896>
- XAVIER, T. P. **Contribuições para a pirólise da casca de macadâmia em leito de jorro cônico**. 2016. 162 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – 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**, v. 299, p. 210–216, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.05.034>
- XIU, S.; SHAHBAZI, A. Bio-oil production and upgrading research: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16(7), p. 4406–4414, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.028>
- YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86(12-13), p. 1781–1788, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>

- YANG, S. I.; WU, M. S.; C. Y. WU. Application of biomass fast pyrolysis part I: Pyrolysis characteristics and products. **Energy**, v. 66, p. 162–171, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.12.063>
- YAO, F.; WU, Q.; LEI, Y.; GUO, W.; XU, Y. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93(1), p. 90–98, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.10.012>
- YILDIZ, G.; PRONK, M.; DJOKIC, M.; VAN GEEM, K. M.; RONSSE, F.; VAN DUREN, R.; PRINS, W. Validation of a new set-up for continuous catalytic fast pyrolysis of biomass coupled with vapour phase upgrading. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 103, p. 343–351, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.001>
- 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**, v. 112, p. 96–104, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.090>
- YU, Y.; LI, X.; SU, L.; ZHANG, Y.; WANG, Y.; ZHANG, H. The role of shape selectivity in catalytic fast pyrolysis of lignin with zeolite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 447-448, p. 115–123, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.012>
- YU, Y. H.; KIM, S. D.; LEE, J. M.; LEE, K. H. Kinetic studies of dehydration, pyrolysis and combustion of paper sludge. **Energy**, v. 27(5), p. 457–469, 2002. [https://doi.org/10.1016/s0360-5442\(01\)00097-4](https://doi.org/10.1016/s0360-5442(01)00097-4)
- ZABETI, M.; NGUYEN, T. S.; LEFFERTS, L.; HEERES, H. J.; SESHAN, K. In situ catalytic pyrolysis of lignocellulose using alkali-modified amorphous silica alumina. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 374–381, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.034>
- ZHANG, H.; XIAO, R.; HUANG, H.; XIAO, G. Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 100(3), p. 1428–1434, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.08.031>

- ZHANG, L.; BAO, Z.; XIA, S.; LU, Q.; WALTERS, K. Catalytic Pyrolysis of Biomass and Polymer Wastes. **Catalysts**, v. 8(12), p. 659, 2018.  
<https://doi.org/10.3390/catal8120659>
- ZHANG, Q.; CHANG, J.; WANG, T.; XU, Y. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion and Management**, v. 48(1), p. 87–92, 2007.  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.05.010>
- ZHENG, J.; YI, W.; WANG, N. Bio-oil production from cotton stalk. **Energy Conversion and Management**, v. 49(6), p. 1724–1730, 2008.  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.11.005>
- ZHOU, L.; YANG, H.; WU, H.; WANG, M.; CHENG, D. Catalytic pyrolysis of rice husk by mixing with zinc oxide: Characterization of bio-oil and its rheological behavior. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 385–391, 2013.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.003>
- ZHOU, Y.; LIU, Y.; JIANG, W.; SHAO, L.; ZHANG, L.; FENG, L. Effects of pyrolysis temperature and addition proportions of corncob on the distribution of products and potential energy recovery during the preparation of sludge activated carbon. **Chemosphere**, v. 221, p. 175–183, 2019.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.026>

---

---

## APÊNDICE A

---

---

### ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

As análises termogravimétricas para o sabugo de milho foram realizadas em triplicata. No Capítulo 4 foram apresentados os resultados referentes à média das análises. Neste anexo são apresentados os resultados individuais das análises.

Figura A.1 - Curvas TG e DTG para o sabugo de milho (Teste 1).

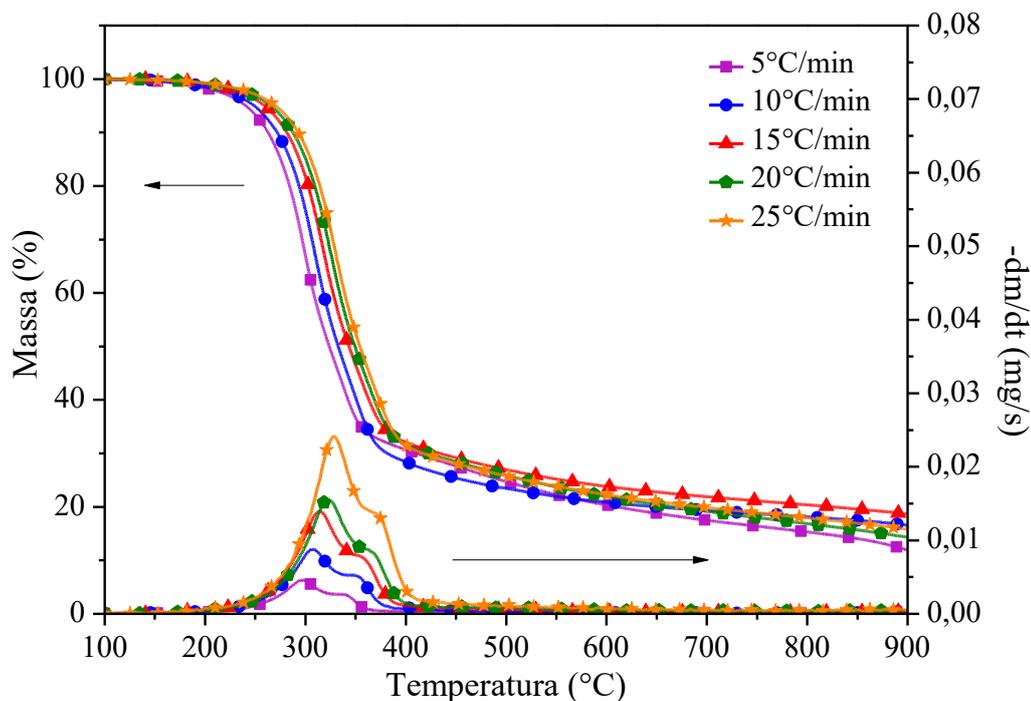


Figura A.2 - Curvas TG e DTG para o sabugo de milho (Teste 2).

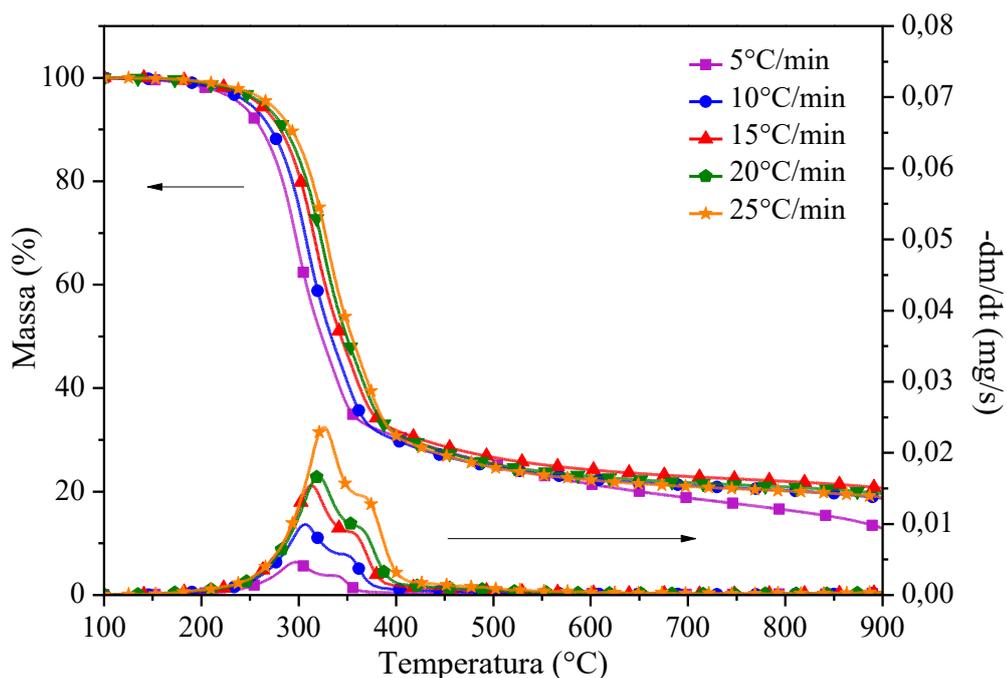
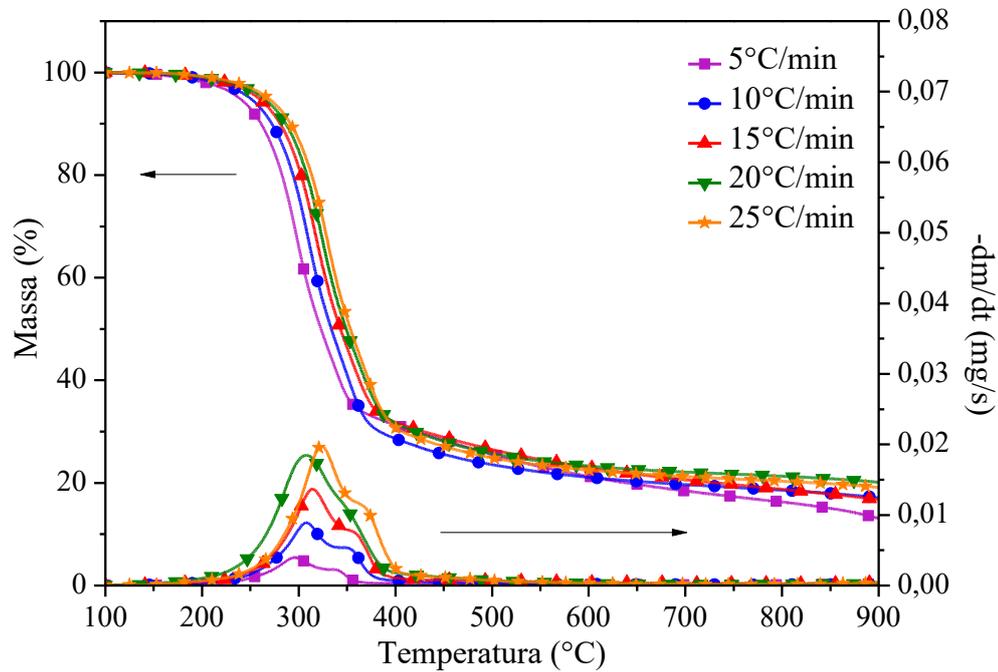


Figura A.3 - Curvas TG e DTG para o sabugo de milho (Teste 3).



### Modelos de Reação Global

Nesta seção são apresentadas as figuras correspondentes às réplicas e tréplicas para as regressões lineares realizadas para determinação dos parâmetros cinéticos. A Figura A.4 corresponde ao modelo de Friedman, em que se tem  $\ln(d\alpha/dt)$  versus  $1/T$ . A Figura A.5 representa o modelo de Flynn-Wall-Ozawa, em que se tem  $\ln\beta$  versus  $1/T$ . E a Figura A.6 corresponde ao modelo de Miura-Maki, em que se tem  $\ln(\beta/T^2)$  versus  $1/T$ . Nas Tabelas A.1, A.2 e A.3 são apresentadas as equações das retas obtidas a partir das regressões lineares.

Figura A.4 - Regressões lineares para identificação dos parâmetros cinéticos para o sabugo de milho pelo modelo de Friedman: (a) réplica, (b) tréplica.

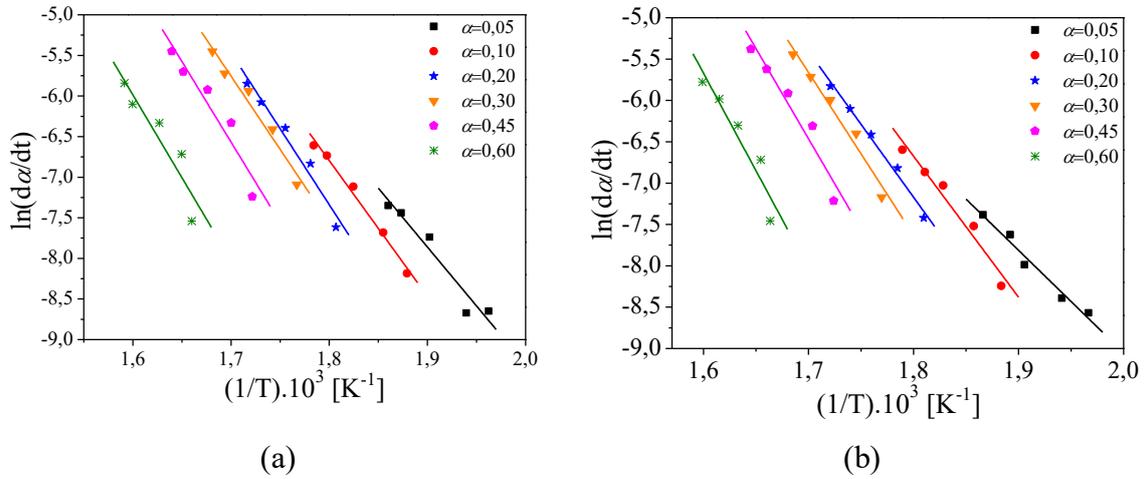


Figura A.5 - Regressões lineares para identificação dos parâmetros cinéticos para o sabugo de milho pelo modelo de Flynn-Wall-Ozawa: (a) réplica, (b) tréplica.

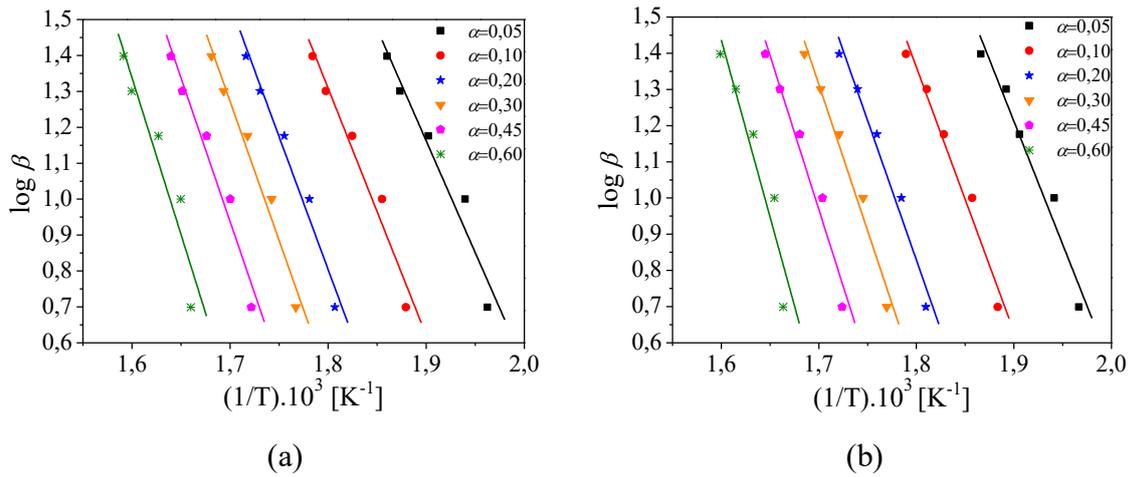


Figura A.6 - Regressões lineares para identificação dos parâmetros cinéticos para o sabugo de milho pelo modelo de Miura-Maki: (a) réplica, (b) tréplica.

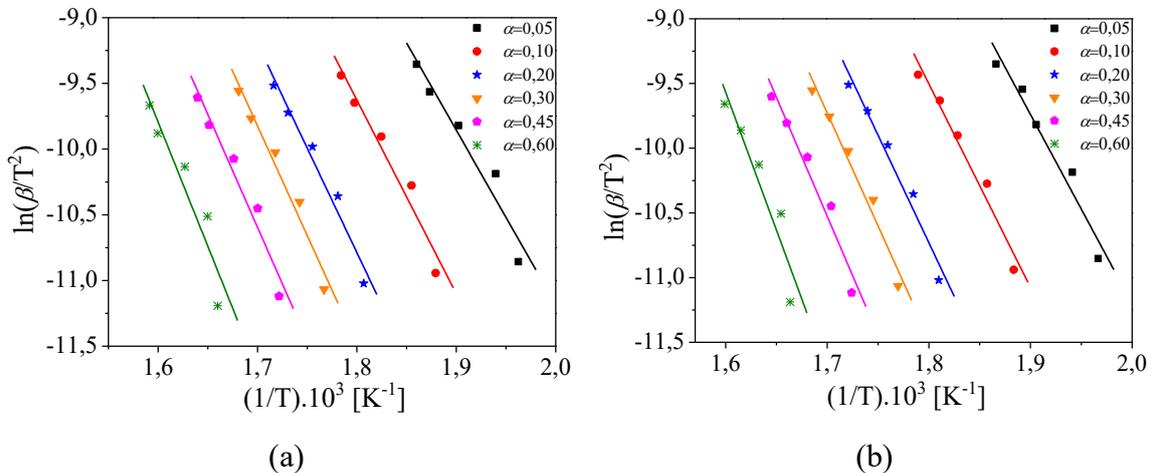


Tabela A.1 - Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para o sabugo de milho.

$\alpha$	Linearização	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$\overline{E_a}$ (kJ/mol)	Desvio
0,05	-14507 T <sup>-1</sup> + 19,70	0,941	120,61	117,91	11,29
	-12381 T <sup>-1</sup> + 15,71	0,972	102,94		
	-15658 T <sup>-1</sup> + 21,95	0,985	130,18		
0,10	-16721 T <sup>-1</sup> + 23,30	0,989	139,02	139,58	1,63
	-17056 T <sup>-1</sup> + 24,03	0,962	141,80		
	-16590 T <sup>-1</sup> + 23,19	0,998	137,93		
0,20	-18715 T <sup>-1</sup> + 26,35	0,968	155,60	152,43	4,09
	-17640 T <sup>-1</sup> + 24,58	0,989	146,66		
	-18649 T <sup>-1</sup> + 26,34	0,991	155,05		
0,30	-18057 T <sup>-1</sup> + 24,94	0,966	150,13	158,96	6,25
	-19687 T <sup>-1</sup> + 27,81	0,970	163,68		
	-19613 T <sup>-1</sup> + 27,66	0,996	163,06		
0,45	-19819 T <sup>-1</sup> + 27,13	0,917	164,78	180,64	12,70
	-21805 T <sup>-1</sup> + 30,60	0,933	181,29		
	-23557 T <sup>-1</sup> + 33,48	0,978	195,85		
0,60	-20407 T <sup>-1</sup> + 26,67	0,858	169,66	193,69	18,72
	-23585 T <sup>-1</sup> + 32,06	0,899	196,09		
	-25899 T <sup>-1</sup> + 35,76	0,949	215,32		

Tabela A.2 - Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn-Wall-Ozawa para o sabugo de milho.

$\alpha$	Linearização	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$\overline{E_a}$ (kJ/mol)	Desvio
0,05	-6225,2 T <sup>-1</sup> + 12,99	0,952	110,50	118,75	5,92
	-6802,7 T <sup>-1</sup> + 14,14	0,962	121,63		
	-6931,7 T <sup>-1</sup> + 14,39	0,992	124,12		
0,10	-6872,1 T <sup>-1</sup> + 13,68	0,963	122,53	128,48	4,24
	-7303,2 T <sup>-1</sup> + 14,51	0,972	130,89		
	-7363,6 T <sup>-1</sup> + 14,61	0,993	132,03		
0,20	-7401,8 T <sup>-1</sup> + 14,13	0,972	132,37	137,05	3,42
	-7707,4 T <sup>-1</sup> + 14,70	0,971	138,31		
	-7818,5 T <sup>-1</sup> + 14,90	0,995	140,46		
0,30	-7743,9 T <sup>-1</sup> + 14,44	0,971	138,76	144,04	3,88
	-8081,9 T <sup>-1</sup> + 15,05	0,975	145,38		
	-8217,6 T <sup>-1</sup> + 15,28	0,995	147,98		
0,45	-7991,2 T <sup>-1</sup> + 14,52	0,961	143,28	151,48	6,22
	-8494,4 T <sup>-1</sup> + 15,41	0,962	152,83		
	-8785,7 T <sup>-1</sup> + 15,88	0,991	158,34		
0,60	-8732,4 T <sup>-1</sup> + 15,31	0,902	157,04	175,02	13,81
	-9790,2 T <sup>-1</sup> + 17,10	0,905	177,41		
	-10484 T <sup>-1</sup> + 18,21	0,967	190,61		

Tabela A.3 - Resultados obtidos a partir do modelo de Miura-Maki para o sabugo de milho.

$\alpha$	Linearização	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$\overline{E_a}$ (kJ/mol)	Desvio
0,05	$-13287 T^{-1} + 15,39$	0,945	110,47	118,69	5,90
	$-14620 T^{-1} + 18,04$	0,956	121,55		
	$-14921 T^{-1} + 18,62$	0,991	124,05		
0,10	$-14731 T^{-1} + 16,89$	0,957	122,47	128,39	4,21
	$-15727 T^{-1} + 18,81$	0,968	130,75		
	$-15869 T^{-1} + 19,05$	0,992	131,93		
0,20	$-15908 T^{-1} + 17,85$	0,968	132,26	136,89	3,39
	$-16614 T^{-1} + 19,17$	0,967	138,13		
	$-16872 T^{-1} + 19,62$	0,994	140,27		
0,30	$-16670 T^{-1} + 18,52$	0,967	138,59	143,79	3,83
	$-17451 T^{-1} + 19,94$	0,971	145,09		
	$-17765 T^{-1} + 20,46$	0,994	147,70		
0,45	$-17210 T^{-1} + 18,66$	0,956	143,08	151,39	6,30
	$-18372 T^{-1} + 20,71$	0,957	152,74		
	$-19044 T^{-1} + 21,80$	0,990	158,33		
0,60	$-18876 T^{-1} + 20,41$	0,890	156,94	174,90	13,81
	$-21317 T^{-1} + 24,54$	0,894	177,23		
	$-22916 T^{-1} + 27,10$	0,964	190,52		

---

---

## APÊNDICE B

---

---

ALGORITMO PARA ESTIMATIVA DOS  
PARÂMETROS CINÉTICOS  
REAÇÕES PARALELAS E INDEPENDENTES

## ALGORITMO 1

## ESCOLHA DO NÚMERO DE PONTOS PARA APLICAÇÃO DA MÉDIA MÓVEL

```

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

sheets = readxls('5.2.xls')
dados = sheets(1)
t_obs = dados(2:9994,1);
Temp_obs = dados(2:9994,2);
M_obs= dados(2:9994,3);
DM_obs=diff(M_obs);

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

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

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

//-----Salvar dados-----
dM=[Temp_obs(5:9991)',-M(1),-M(2),-M(3),-M(4),-M(5),-M(6),-M(7)];
dM2=[Temp_obs(2:9993)',-DM_obs'];
//
fprintfMat('mediamovel.dat',dM); //salavar dados em dat
fprintfMat('dm.dat',dM2);
disp('F I M')

```

## ALGORITMO 2

## DETERMINAÇÃO DAS ESTIMATIVAS INICIAIS PARA OS PARÂMETROS CINÉTICOS

```

clc
clear
lines(0)
mode(-1)

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

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

    X(1)=p(1)*exp(-p(2)/(8.314*(356+5/60*t_obs)))*((1-xC)^p(3))
    X(2)=p(4)*exp(-p(5)/(8.314*(356+5/60*t_obs)))*((1-xH)^p(6))
    X(3)=p(7)*exp(-p(8)/(8.314*(356+5/60*t_obs)))*((1-xL)^p(9))

endfunction

//-----leitura de dados experimentais-----
sheets = readxls('5.2.xls')
dados = sheets(1)
t_obs = dados(2:9944,1)';//todas as linhas, coluna 2
Temp_obs = dados(2:9944,2)';//50 dados a menos pois a média móvel descarta 25 no início e 25 no fim
M_obs= dados(2:9944,3)';
c=[0.3992;0.3719;0.2289]//vetor com valores de frações mássicas de cada componente
m=[6.094313;0.780293]//vetor com as massas inicial e residual da análise

//----- média móvel para dm/dt-----
DM=list();//lista para passar dados experimentais
DM_obs=diff(M_obs);
Z=[50]//50 pontos para média móvel
for j=1:l
    for i=0:length(DM_obs)-Z(j)-1
        a(i+1)=sum(DM_obs(1+i:i+1+Z(j)))/Z(j);
    end
    DM=a;
end
dmdt_obs=-DM;

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

//-----vetor de estimativas iniciais-----
p=[60.0e+10;1.6e+5;2;8.0e+6;1.0123e+05;1;0.15e+2;5.7e+04;4]
//-----Resolver EDO-----
lista=list(fun1,p,c,m)
Xcal=ode([x0],t0,t_obs,lista)
for i=1:length(t_obs)
    Xcalc(i)=c*Xcal(:,i);
end

```

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

    dm1(i)=p(1)*exp(-p(2)/(8.314*(356+5/60*t_obs(i))))*((1-yC)^p(3))*c(1)*(m(1)-m(2))
    dm2(i)=p(4)*exp(-p(5)/(8.314*(356+5/60*t_obs(i))))*((1-yH)^p(6))*c(2)*(m(1)-m(2))
    dm3(i)=p(7)*exp(-p(8)/(8.314*(356+5/60*t_obs(i))))*((1-yL)^p(9))*c(3)*(m(1)-m(2))

end
dXcalc=diff(Xcalc);//1:2223
dMcalc=dXcalc.*(m(1)-m(2));//1:2223
Mcalc=m(1)-(Xcalc*(m(1)-m(2)));

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

plot(Temp_obs(2:9943),dMcalc,'m-');
plot(Temp_obs(28:9919),dmdt_obs,'k-');
subplot(1,2,2)
plot(Temp_obs,M_obs,'b')
plot(Temp_obs,Mcalc,'r-.')
T=356+5/60*t_obs;
scf(1)
clf()
plot(Temp_obs,'r-.')
plot(T,'b-.')

disp(' F I M ')
```

## ALGORITMO 3

## OTIMIZAÇÃO DOS VALORES DE PARÂMETROS CINÉTICOS

```

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

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

dt=diff(t);
xv=[x];
M=[c'*x*(m(1)-m(2))];
for i=1:length(t)-1
    xA=x(1);
    xL=x(2);
    xH=x(3);

    f(1)=(p(1)*10^12)*exp((-p(2)*10^6)/(8.314*(356+5/60*t(i))))*(1-xA)^(p(3)*10)
    f(2)=(p(4)*10^7)*exp((-p(5)*10^6)/(8.314*(356+5/60*t(i))))*(1-xL)^(p(6)*10)
    f(3)=(p(7)*10^3)*exp((-p(8)*10^5)/(8.314*(356+5/60*t(i))))*(1-xH)^(p(9)*10)

    x=x+f*dt(i)
    xv=[xv x];
    M=[M;c'*x*(m(1)-m(2))]; // DM TOTAL
end
M=M(28:9919); // [25+3; total-(1.5*média móvel)]
endfunction
//-----
function [f]=funX(t, ycalc, p)
yA=ycalc(1);
yL=ycalc(2);
yH=ycalc(3);

f(1)=(p(1)*10^12)*exp((-p(2)*10^6)/(8.314*(356+5/60*t)))*(1-yA)^(p(3)*10)
f(2)=(p(4)*10^7)*exp((-p(5)*10^6)/(8.314*(356+5/60*t)))*(1-yL)^(p(6)*10)
f(3)=(p(7)*10^3)*exp((-p(8)*10^5)/(8.314*(356+5/60*t)))*(1-yH)^(p(9)*10)

f=real(f)
endfunction

//-----Função objetivo-----
function f_obj=f_custo_discreto(p, y);
t=y(1);
t0=y(2);

```

```

x0=y(3);
c=y(4);
dMdt_obs=y(5);
x0=zeros(3,1);
[dMcalc]=fdiscreto(x0,t,p,c,m)
for i=1:9892/[total-(1.5*média móvel)]-27 (=1/2 média móvel+2)
    otim(i)=(dMcalc(i)-dMdt_obs(i))^2;
end
f_obj=sum(otim);
endfunction

//-----Programa principal-----
y=list();
//-----leitura de dados experimentais-----
sheets = readxls('5.2.xls')
dados = sheets(1)
t_obs = dados(2:9944,1)';//todas as linhas, coluna 2
Temp_obs = dados(2:9944,2)';//50 dados a menos pois a média móvel descarta 25 no início e 25 no fim
M_obs = dados(2:9944,3)';
c=[0.3992;0.3719;0.2289]//vetor com valores de frações mássicas de cada componente
m=[6.094313;0.780293]//vetor com as massas inicial e residual da análise

//----- média móvel para dm/dt-----
DM=list();//lista para passar dados experimentais
DM_obs=diff(M_obs);
Z=[50]//50 pontos para média móvel
for j=1:1
    for i=0:length(DM_obs)-Z(j)-1
        a(i+1)=sum(DM_obs(1+i:i+1+Z(j)))/Z(j);
    end
    DM=a;
end
dMdt_obs=-DM';
//-----cálculo de conversão observada-----
Xobservado=list();//lista para passar dados experimentais
X_obs=(m(1)-M_obs)/(m(1)-m(2));
Xobservado=X_obs;

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

p=[60.0e+10;1.6e+5;2;8.0e+6;1.0123e+05;1;0.15e+2;5.7e+04;4]//vetor com valores de estimativas iniciais
v=[1e12,1e6,10,1e7,1e6,10,1e3,1e5,10]// vetor para
for i=1:9
    p2(i)=p(i)/v(i);
end
//-----Valores máximos e mínimos-----
//----XVmin----
XVmin=p2*0.995;

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

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

//ordens

```

```

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

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

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

//-----Evolução diferencial-----

NP = 200;

itermax = 50;

F = 0.8;

CR = 0.8;

strategy = 7

report = 5;

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

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

    dm1(i)=((p_opt(1)*10^12)*exp((-p_opt(2)*10^6)/(8.314*(356+5/60*t_obs(i))))*(1-
yA)^(p_opt(3)*10))*c(1)*(m(1)-m(2))
    dm2(i)=((p_opt(4)*10^7)*exp((-p_opt(5)*10^6)/(8.314*(356+5/60*t_obs(i))))*(1-
yL)^(p_opt(6)*10))*c(2)*(m(1)-m(2))
    dm3(i)=((p_opt(7)*10^3)*exp((-p_opt(8)*10^5)/(8.314*(356+5/60*t_obs(i))))*(1-
yH)^(p_opt(9)*10))*c(3)*(m(1)-m(2))

end

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

for i=1:length(p)
    p_opt2(i)=p_opt(i)*v(i);
end

```

```

disp(p_opt2)
t=t_obs(28:9919);
//-----R2 e Desvio-----
//Curvas TG
Erro=sum((Mcalc_opt'-M_obs)^2);
A = length(Mcalc_opt);
Media_M_obs = mean(M_obs);
R2 = 1-((norm(Mcalc_opt'-M_obs))^2/(norm(M_obs-Media_M_obs))^2);
Desvio= 100*(Erro/A)^0.5/max(M_obs);
printf("Os valores de R2 e Desvio para o ajuste das curvas TG são: R2 = %g e Desvio = %g\n",R2,Desvio)

//Curvas DTG
Erro1=dMcalc_opt(28:9919)'-dMdt_obs;
S_Erro = sum(Erro1.*Erro1);
B = length(dMcalc_opt);
Media_dM_obs = mean(dMdt_obs);
R21 = 1-((norm(dMcalc_opt(28:9919)'-dMdt_obs))^2/(norm(dMdt_obs-Media_dM_obs))^2);
Desvio1= 100*(S_Erro/B)^0.5/norm(max(dMdt_obs));
printf("Os valores de R2 e Desvio para o ajuste das curvas DTG são: R2 = %g e Desvio = %g\n",R21,Desvio1)

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

plot(Temp_obs(2:9943),dMcalc_opt','m-')
plot(Temp_obs(28:9919),dMdt_obs,'k-');
scf(2)
clf()
plot(Temp_obs,M_obs,'b')
plot(Temp_obs,Mcalc_opt,'r-.')
disp(' F I M ')

//-----Salvar dados-----
M=[Temp_obs(28:9919)',M_obs(28:9919)',Mcalc_opt(28:9919),dMdt_obs'];
dM=[dm1(28:9919),dm2(28:9919),dm3(28:9919),dMcalc_opt(28:9919)];
//
fprintfMat('5.2dM.dat',dM);//salvar dados em dat
fprintfMat('5.2M.dat',M);
//

```

---

---

## APÊNDICE C

---

---

# MODELO DE REAÇÕES PARALELAS E INDEPENDENTES

Nesta seção são apresentadas as réplicas e tréplicas das curvas TG e DTG obtidas através dos ajustes pelo modelo de reações paralelas e independentes.

Figura C.1 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 5°C/min (réplica).

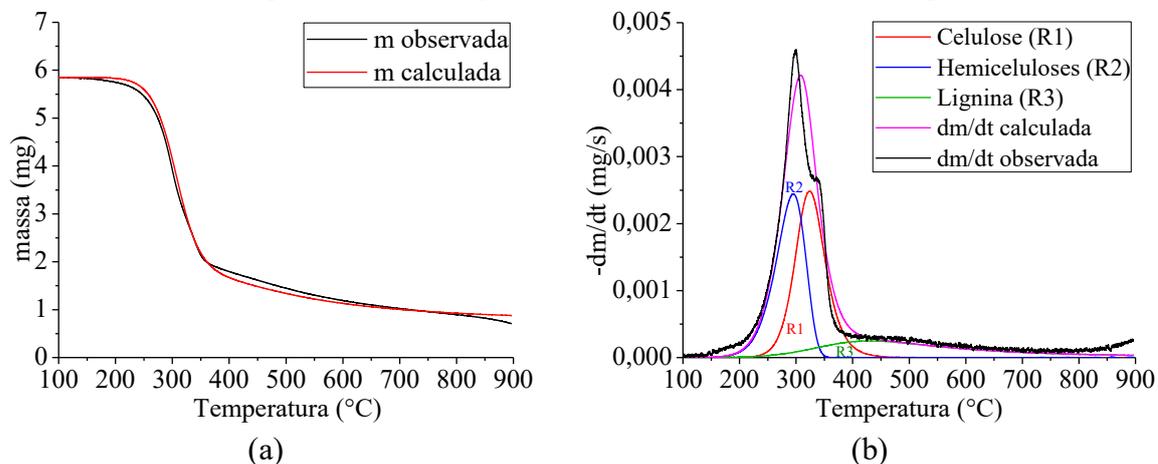


Figura C.2 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 5°C/min (tréplica).

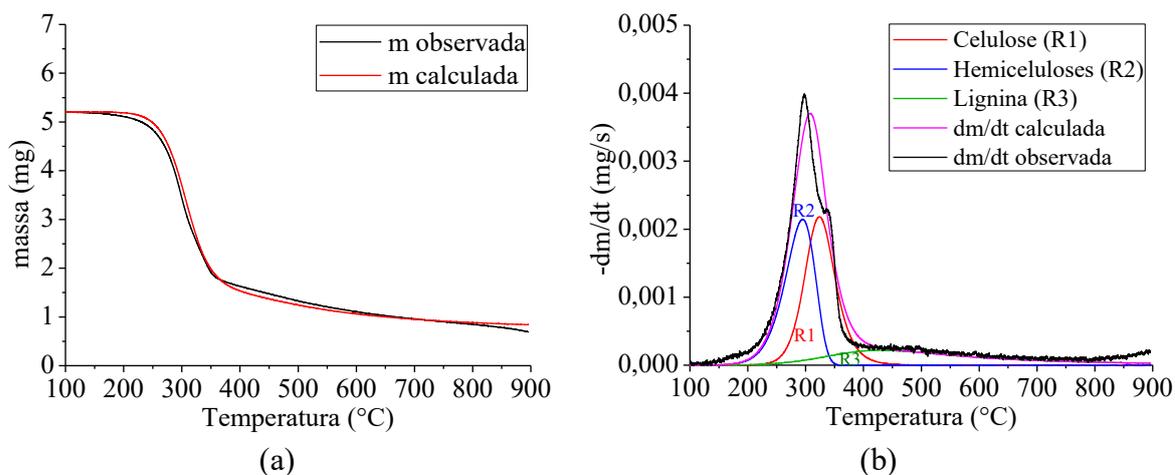


Figura C.3 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 10°C/min (réplica).

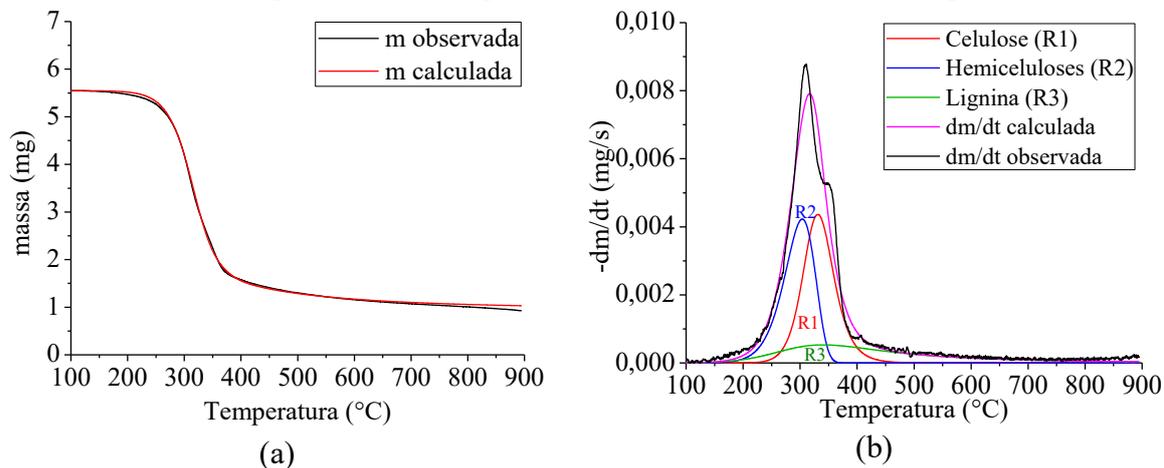


Figura C.4 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 10°C/min (tréplica).

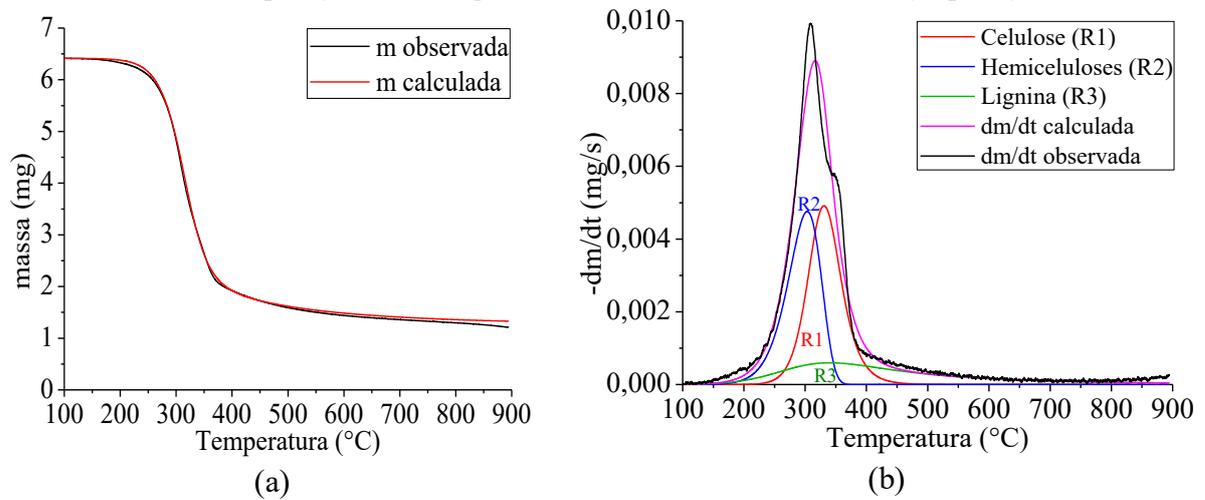


Figura C.5 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 15°C/min (réplica).

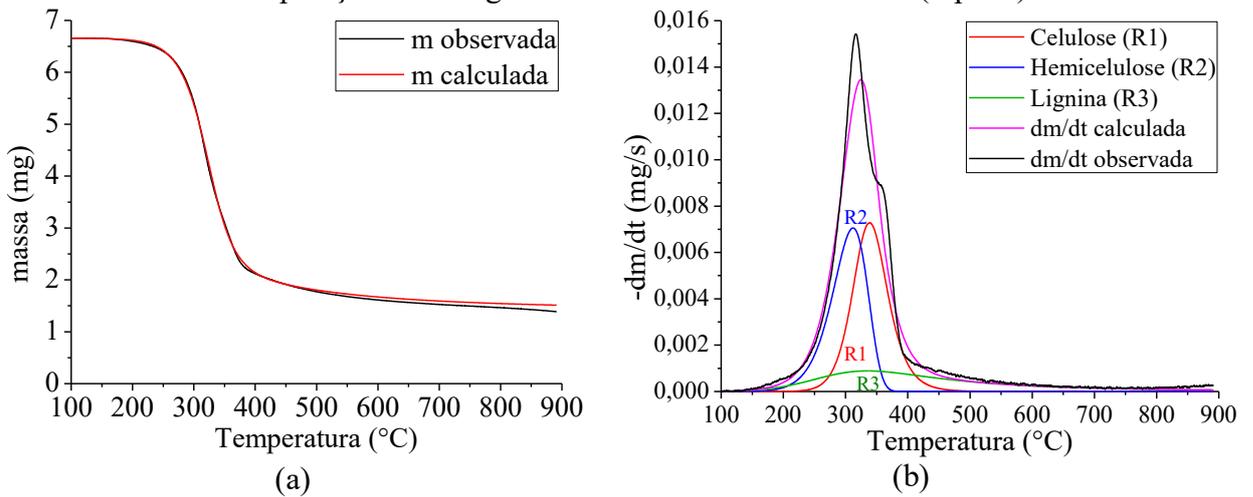


Figura C.6 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 15°C/min (tréplica).

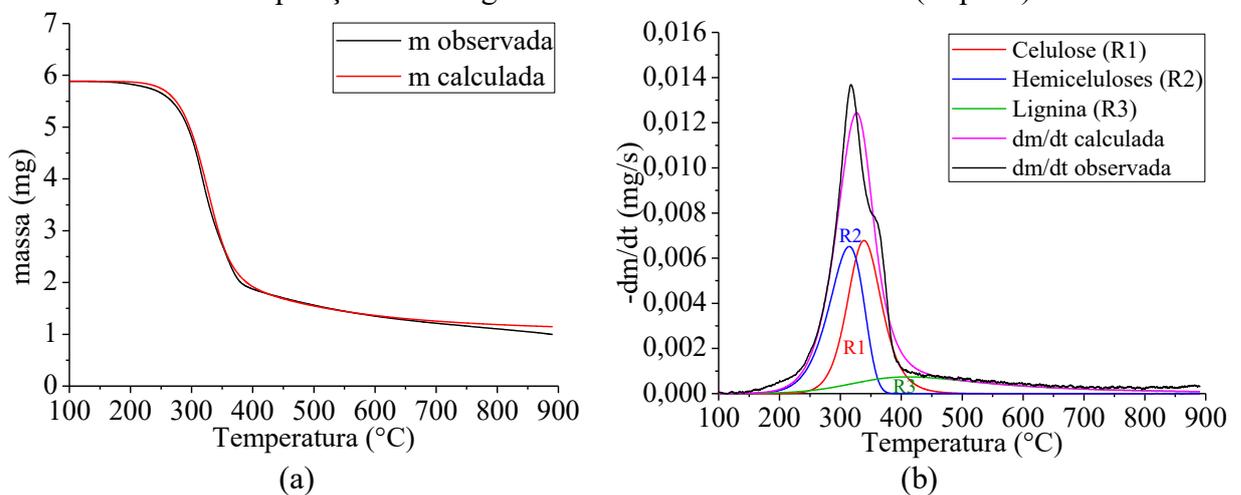


Figura C.7 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 20°C/min (réplica).

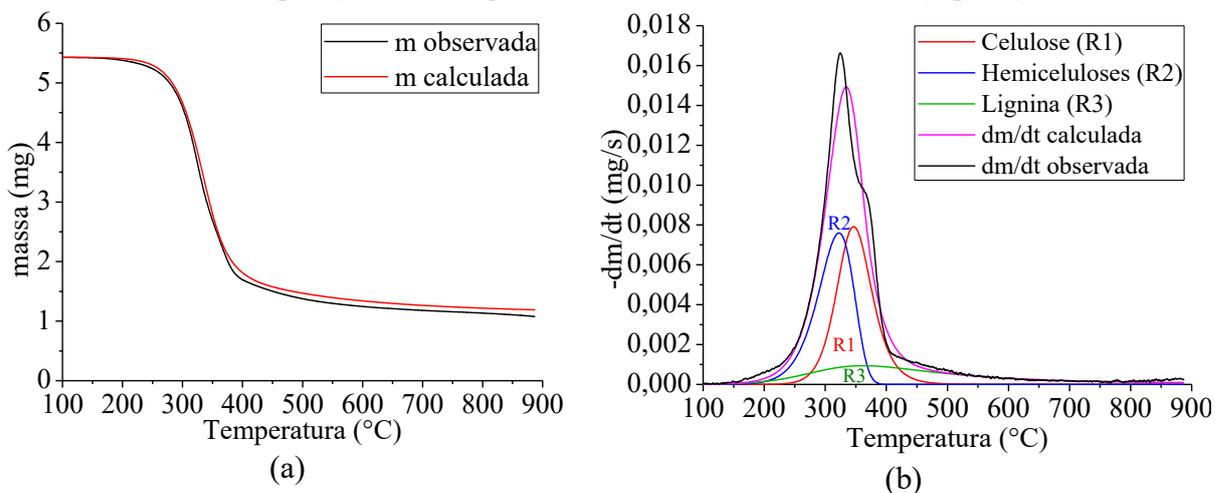


Figura C.8 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 20°C/min (tréplica).

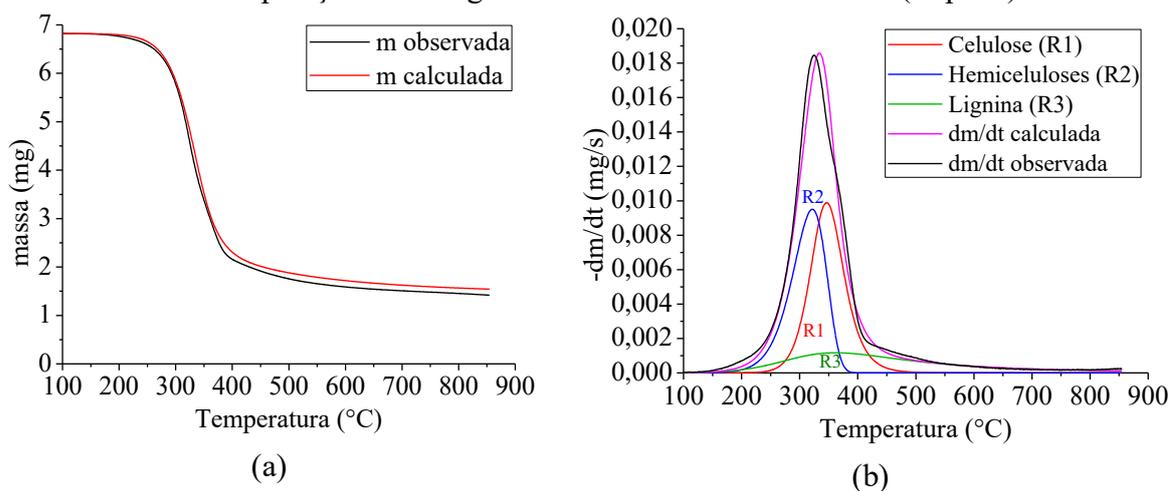


Figura C.9 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 25°C/min (réplica).

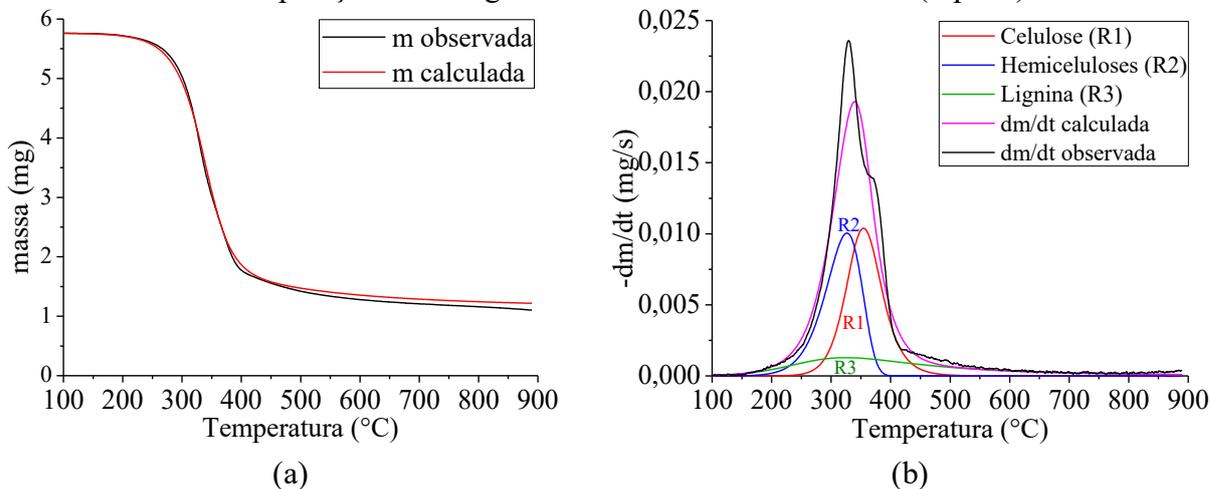
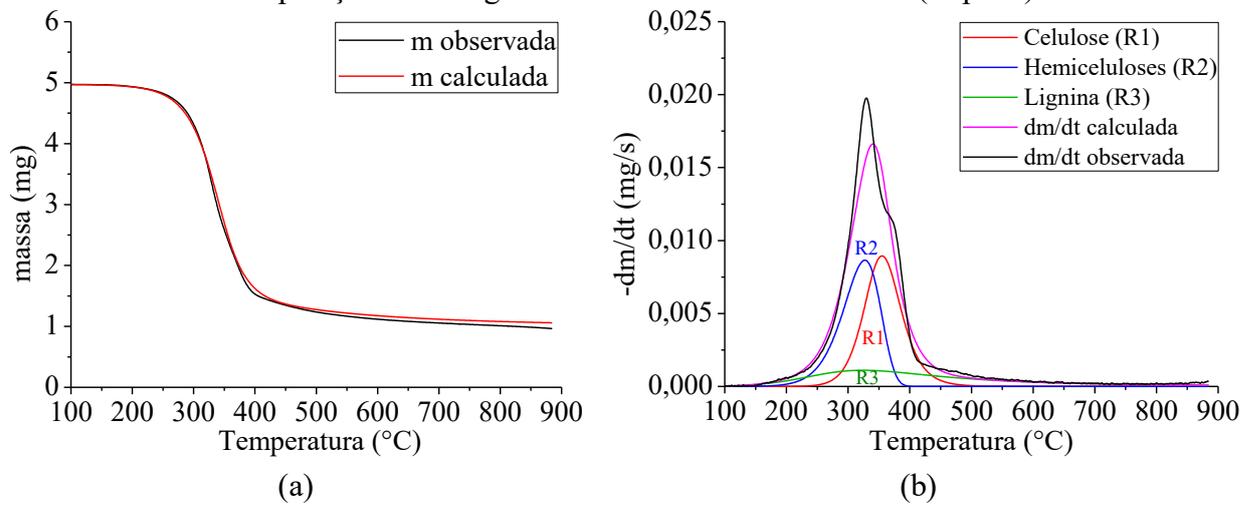


Figura C.10 - Curvas (a) TG e (b) DTG, experimental e calculada pelo modelo RPI para a decomposição do sabugo de milho na taxa de 25°C/min (tréplica).



---

---

## APÊNDICE D

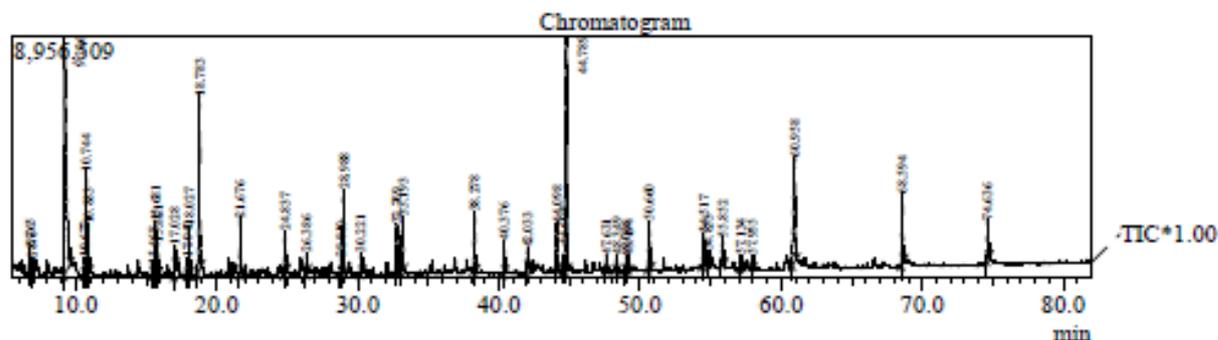
---

---

CROMATOGRAMAS: PIRÓLISE ANALÍTICA DO  
SABUGO DE MILHO COM HZSM-5 E H $\beta$

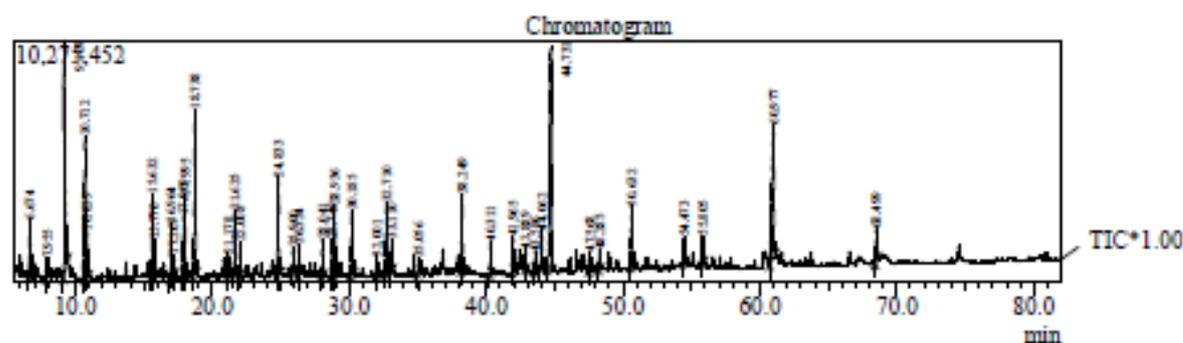
## Cromatogramas do planejamento 3<sup>k</sup> para HZSM-5

Pirólise Analítica - Sabugo de Milho: HZSM-5 (1:1) a 450°C



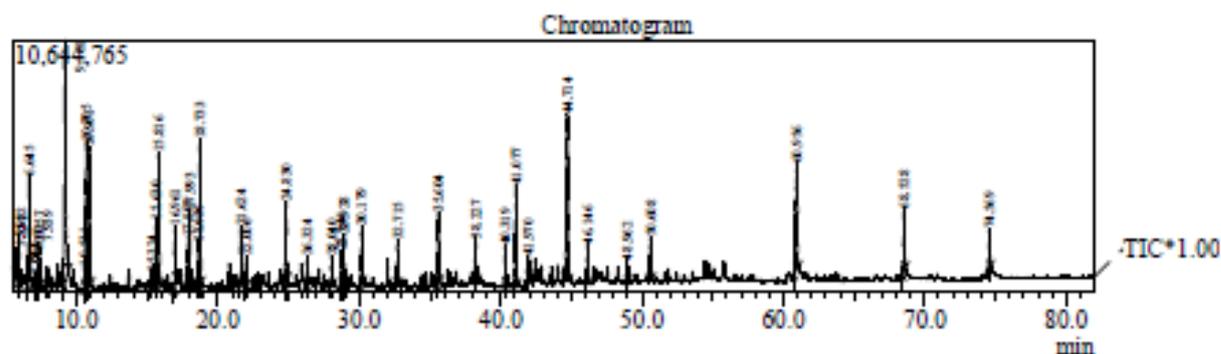
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	6.765	5898851	1.37	2,3-Butanedione
2	6.876	1423112	0.33	1-Butanol, 2-methyl-
3	9.226	74505497	17.32	Acetic acid
4	10.622	2631350	0.61	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-
5	10.744	19186105	4.46	2-Propanone, 1-hydroxy-
6	10.883	7005917	1.63	Toluene
7	15.468	1573144	0.37	1-Hydroxy-2-butanone
8	15.681	8582032	1.99	Acetic acid, (acetyloxy)-
9	15.821	4579792	1.06	o-Xylene
10	17.028	3718873	0.86	(S)-5-Hydroxymethyl-2[5H]-furanone
11	17.940	2447447	0.57	Heptanal, 2-methyl-
12	18.027	7260376	1.69	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
13	18.783	34613455	8.05	Furfural
14	21.676	8354977	1.94	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
15	24.837	8446860	1.96	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-
16	26.386	2997285	0.70	4,5-Trimethylene-2H-1,3-oxazine-3H-2,6-dic
17	28.810	2336852	0.54	2-Pentanone, 3-methylene-
18	28.988	16596346	3.86	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
19	30.221	4336246	1.01	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
20	32.769	8702008	2.02	Phenol, 2-methoxy-
21	33.193	14780465	3.44	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-5,6-dimethyl-
22	38.278	11388095	2.65	Cyclopropyl carbinol
23	40.376	4214058	0.98	Tetradecane
24	42.033	2745023	0.64	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
25	44.098	10352264	2.41	1,3-Propanediol, 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-
26	44.604	1868961	0.43	1,3-Di-O-acetyl-.alpha.-.beta.-d-ribose
27	44.789	67189380	15.62	2-Methoxy-4-vinylphenol
28	47.631	2174794	0.51	.beta.-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate
29	48.349	2491752	0.58	1,3-Di-O-acetyl-.alpha.-.beta.-d-ribose
30	49.024	1608384	0.37	Pentadecane
31	49.194	1846216	0.43	Pentafluoropropionic acid, pentadecyl ester
32	50.660	11162051	2.59	1,3-Propanediol, 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-
33	54.517	7747266	1.80	Butanal, 3-hydroxy-
34	54.833	1663441	0.39	Dodecanoic acid
35	55.852	6256977	1.45	Butanal, 3-hydroxy-
36	57.134	2200110	0.51	2-Butanone, 4-hydroxy-
37	57.955	1782431	0.41	1H-Indene-1,5(6H)-dione, 2,3,7,7a-tetrahydr
38	60.958	32566102	7.57	D-Allose
39	68.594	13553331	3.15	Pentadecanoic acid
40	74.636	7441136	1.73	Octadecanoic acid
		430228762	100.00	

## Pirólise Analítica - Sabugo de Milho: HZSM-5 (1:1) a 550°C



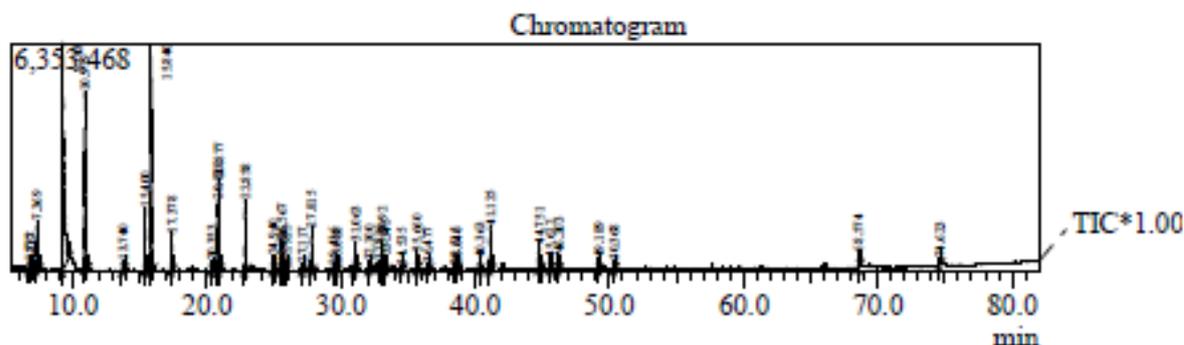
Peak#	R. Time	Area	Area%	Name
1	6.674	12403502	2.07	2,3-Butanedione
2	7.955	4321560	0.72	2-Amino-1,3-propanediol
3	9.167	64257822	10.72	Acetic acid
4	10.712	31408279	5.24	2-Propanone, 1-hydroxy-
5	10.839	9095757	1.52	Toluene
6	15.632	16125609	2.69	Acetic acid, (acetyloxy)-
7	15.770	7174867	1.20	o-Xylene
8	16.964	11817709	1.97	(S)-5-Hydroxymethyl-2[5H]-furanone
9	17.207	4463217	0.74	Butanoic acid, 2-propenyl ester
10	17.909	11618983	1.94	Propanal
11	17.995	14706620	2.45	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
12	18.738	39467054	6.59	Furfural
13	21.178	5181798	0.86	2-Furanmethanol
14	21.625	10153927	1.69	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
15	22.008	5514405	0.92	2-Butanone
16	24.833	23966301	4.00	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-
17	25.900	4676453	0.78	cis-1,2-Cyclohexanediol
18	26.324	5775158	0.96	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
19	28.041	7338512	1.22	2(5H)-Furanone
20	28.746	7046419	1.18	2-Decenal, (E)-
21	28.936	14733924	2.46	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
22	30.185	15336112	2.56	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
23	32.001	4040994	0.67	Phenol
24	32.710	14606557	2.44	Phenol, 2-methoxy-
25	33.110	7684172	1.28	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-5,6-dimethyl-
26	35.056	6998425	1.17	Nonane, 5-butyl-
27	38.249	19123929	3.19	Cyclopropyl carbinol
28	40.311	5059749	0.84	Tetradecane
29	41.965	6053973	1.01	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
30	42.889	3899338	0.65	Cyclopentanone, 2-methyl-
31	43.586	3826635	0.64	1,4:3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glucopyranose
32	44.062	10593577	1.77	1,3-Propanediol, 2-(hydroxymethyl)-2-nitro-
33	44.731	80708785	13.47	4-Hydroxy-3-methylacetophenone
34	47.568	3749890	0.63	$\beta$ -D-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate
35	48.285	4047267	0.68	1,3-Butanediol, diacetate
36	50.632	18028639	3.01	1,3-Propanediol, 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-
37	54.473	6836663	1.14	Butanal, 3-hydroxy-
38	55.805	7408698	1.24	Butanal, 3-hydroxy-
39	60.977	63322386	10.57	D-Allose
40	68.499	6716940	1.12	Pentadecanoic acid
		599290605	100.00	

## Pirólise Analítica - Sabugo de Milho: HZSM-5 (1:1) a 650°C



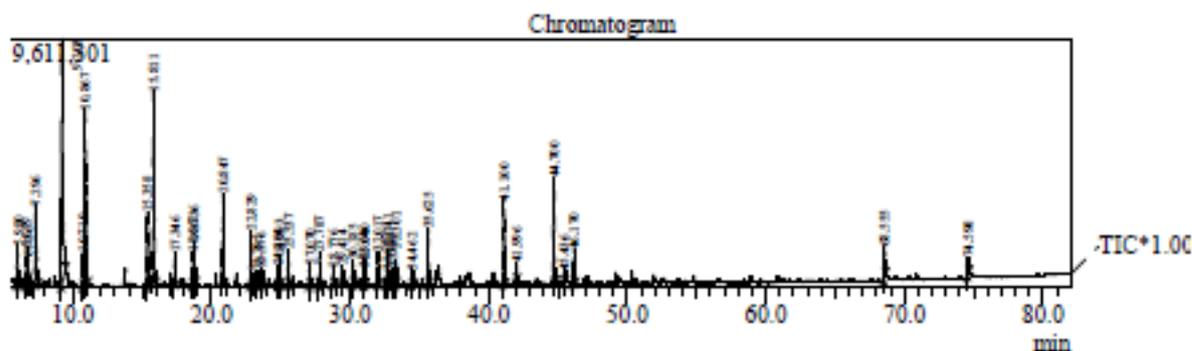
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	5.751	3546790	0.63	Isobutylene epoxide
2	5.932	8791872	1.57	Furan, 2-methyl-
3	6.645	16775856	2.99	2,3-Butanedione
4	7.044	1583954	0.28	Propanoic acid, anhydride
5	7.260	2712213	0.48	Benzene
6	7.357	10028521	1.79	Benzene
7	7.939	2520897	0.45	1,3-Diamino-2-propanol
8	9.161	61923544	11.03	Acetic acid
9	10.531	3058395	0.54	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-
10	10.705	30424821	5.42	2-Propanone, 1-hydroxy-
11	10.901	40105900	7.14	Toluene
12	15.324	4208789	0.75	Ethylbenzene
13	15.630	12745627	2.27	Acetic acid, (acetyloxy)-
14	15.816	32110669	5.72	Benzene, 1,3-dimethyl-
15	16.961	9964664	1.77	(S)-5-Hydroxymethyl-2[5H]-furanone
16	17.897	8074736	1.44	Propanal
17	17.993	13614701	2.42	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
18	18.636	5936544	1.06	2-Cyclopenten-1-one
19	18.733	29859271	5.32	Furfural
20	21.624	8779526	1.56	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
21	22.006	4654356	0.83	5,9-Dodecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E,E)
22	24.830	18247987	3.25	1,2-Cyclopentanedione
23	26.324	4655064	0.83	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
24	28.040	4773022	0.85	2(5H)-Furanone
25	28.746	6089285	1.08	3-Trifluoroacetoxypentadecane
26	28.928	10067755	1.79	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
27	30.179	11583447	2.06	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
28	32.715	6566358	1.17	Phenol, 2-methoxy-
29	35.604	13422327	2.39	Naphthalene
30	38.227	8448326	1.50	Cyclopropyl carbinol
31	40.319	5638386	1.00	Tetradecane
32	41.077	20427628	3.64	Naphthalene, 2-methyl-
33	41.970	3161194	0.56	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
34	44.714	51733826	9.21	4-Hydroxy-3-methylacetophenone
35	46.146	8179177	1.46	Naphthalene, 1,7-dimethyl-
36	48.962	2860767	0.51	Octadecane
37	50.608	8883093	1.58	1,3-Propanediol, 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-
38	60.956	44737483	7.97	D-Allose
39	68.528	13223072	2.35	Pentadecanoic acid
40	74.569	7420063	1.32	Octadecanoic acid
		561539906	100.00	

Pirólise Analítica - Sabugo de Milho: HZSM-5 (1:3) a 450°C



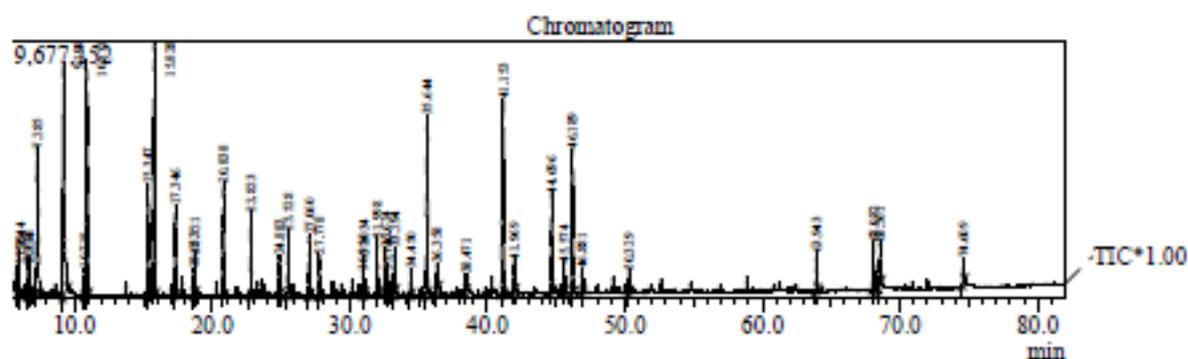
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	6.772	946713	0.44	2,3-Butanedione
2	6.867	1161451	0.53	2-Pentanone, 3-methyl-
3	7.369	8785052	4.04	Benzene
4	9.243	51956327	23.88	Acetic acid
5	10.919	28812956	13.24	Toluene
6	13.740	1508501	0.69	Propanoic acid
7	15.400	7587574	3.49	Ethylbenzene
8	15.840	30067961	13.82	Benzene, 1,3-dimethyl-
9	17.378	4368009	2.01	o-Xylene
10	20.353	1019376	0.47	Benzene, propyl-
11	20.828	6800955	3.13	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
12	20.877	9900072	4.55	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-
13	22.858	8242025	3.79	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
14	24.940	1840705	0.85	Benzofuran
15	25.567	4148526	1.91	Indane
16	25.686	683935	0.31	Benzene, 1-methyl-3-propyl-
17	25.925	1490283	0.69	Benzene, 1,2-diethyl-
18	27.117	897055	0.41	Indene
19	27.815	4957231	2.28	1-Phenyl-1-butene
20	29.436	1006808	0.46	2,5-Furandione, 3-methyl-
21	29.688	852999	0.39	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-
22	31.063	4080744	1.88	1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl-
23	32.100	1545553	0.71	Phenol
24	32.816	1473839	0.68	Phenol, 2-methoxy-
25	33.092	2944292	1.35	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-
26	33.345	1944322	0.89	1,4-Dihydronaphthalene
27	34.535	769852	0.35	Phenol, 2-methyl-
28	35.660	2331591	1.07	Naphthalene
29	36.477	1398505	0.64	p-Propargyloxycytoluene
30	38.515	1087497	0.50	1H-Indene, 1,3-dimethyl-
31	38.646	1067078	0.49	Phenol, 2,5-dimethyl-
32	40.363	1133964	0.52	Tetradecane
33	41.125	6099569	2.80	Naphthalene, 2-methyl-
34	44.751	4405598	2.03	2-Methoxy-4-vinylphenol
35	45.612	1848343	0.85	Naphthalene, 1-ethyl-
36	46.203	2425066	1.11	Naphthalene, 1,7-dimethyl-
37	49.189	1303081	0.60	1-Pentadecene
38	50.368	1176051	0.54	Naphthalene, 2-(1-methylethyl)-
39	68.574	2385614	1.10	Pentadecanoic acid
40	74.623	1087412	0.50	Octadecanoic acid
		217542485	100.00	

Pirólise Analítica - Sabugo de Milho: HZSM-5 (1:3) a 550°C



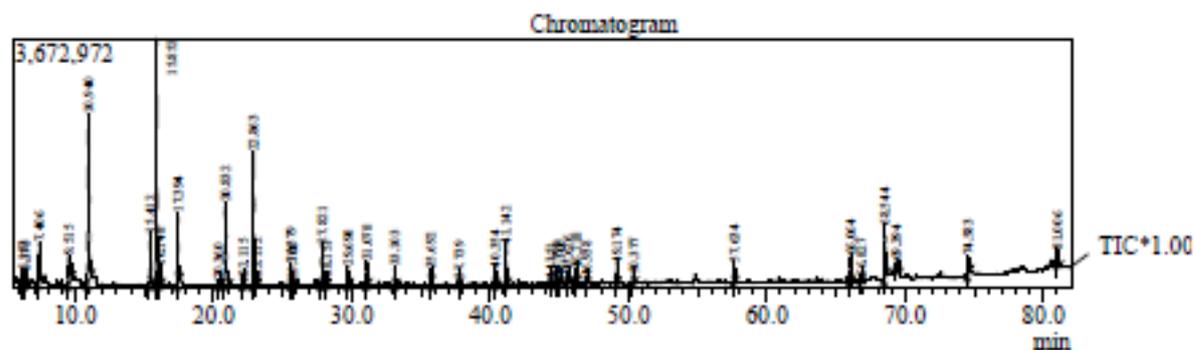
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	5.980	8227615	2.22	Furan, 2-methyl-
2	6.679	6930676	1.87	2,3-Butanedione
3	6.756	3151981	0.85	2-Butanone
4	7.296	19003809	5.13	Benzene
5	9.203	54616016	14.73	Acetic acid
6	10.719	4648973	1.25	2-Propanone, 1-hydroxy-
7	10.867	46498920	12.54	Toluene
8	15.358	11308332	3.05	Ethylbenzene
9	15.811	40285018	10.87	Benzene, 1,3-dimethyl-
10	17.346	5173777	1.40	o-Xylene
11	18.662	4372233	1.18	2-Cyclopenten-1-one
12	18.736	7640047	2.06	3-Furaldehyde
13	20.847	18818331	5.08	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
14	22.829	8555487	2.31	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
15	23.295	2057455	0.55	2-Cyclopentene-1,4-dione
16	23.576	3038943	0.82	2-Cyclopentene-1,4-dione
17	24.804	3318157	0.90	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-
18	24.893	5104479	1.38	Benzofuran
19	25.537	5390341	1.45	Indane
20	27.070	3051398	0.82	Indene
21	27.787	5008338	1.35	1-Phenyl-1-butene
22	28.776	2876630	0.78	4(1H)-Pyrimidinone, 6-methyl-
23	29.414	2604754	0.70	Furan, 2,2'-methylenebis-
24	30.185	4175421	1.13	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
25	30.964	2768369	0.75	Benzofuran, 2-methyl-
26	31.040	3650595	0.98	Indan, 1-methyl-
27	32.017	6098983	1.65	Phenol
28	32.633	2215282	0.60	Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-
29	32.741	6344629	1.71	Phenol, 2-methoxy-
30	33.067	2488767	0.67	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,3-dimethyl-
31	33.301	3715512	1.00	Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-
32	34.462	2464837	0.66	Phenol, 2-methyl-
33	35.625	9796148	2.64	Naphthalene
34	41.100	15910690	4.29	Naphthalene, 2-methyl-
35	41.996	2191367	0.59	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
36	44.700	21180946	5.71	2-Methoxy-4-vinylphenol
37	45.436	1595205	0.43	2-Methoxy-4-vinylphenol
38	46.170	6621725	1.79	Naphthalene, 2,6-dimethyl-
39	68.555	5087436	1.37	Pentadecanoic acid
40	74.598	2726194	0.74	Octadecanoic acid
		370713816	100.00	

## Pirólise Analítica - Sabugo de Milho: HZSM-5 (1:3) a 650°C



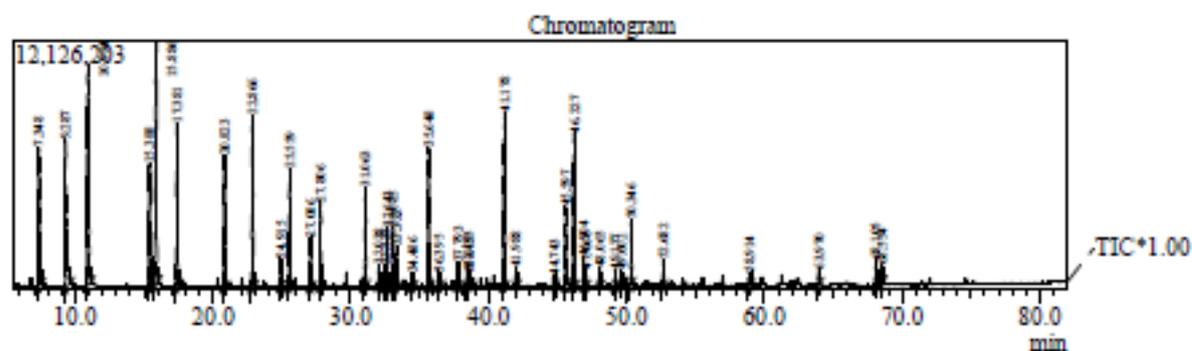
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	5.770	4195777	0.70	Acetonitrile
2	5.944	5703931	0.95	Furan, 2-methyl-
3	6.622	7247692	1.20	Methyl vinyl ketone
4	6.734	3555220	0.59	2-Butanone
5	7.285	41523045	6.88	Benzene
6	9.199	50067064	8.30	Acetic acid
7	10.718	3494579	0.58	2-Propanone, 1-hydroxy-
8	10.871	67988269	11.27	Toluene
9	15.347	17180937	2.85	Ethylbenzene
10	15.828	58958035	9.77	Benzene, 1,3-dimethyl-
11	17.346	15425715	2.56	o-Xylene
12	18.652	3232660	0.54	2-Cyclopenten-1-one
13	18.721	6263736	1.04	3-Furaldehyde
14	20.838	23577621	3.91	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
15	22.823	12971534	2.15	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
16	24.883	7166006	1.19	Benzofuran
17	25.528	10258203	1.70	Indane
18	27.060	9632453	1.60	Indene
19	27.778	6097872	1.01	Benzene, 1-methyl-2-(2-propenyl)-
20	30.956	3903976	0.65	Benzofuran, 2-methyl-
21	31.034	5729453	0.95	Indan, 1-methyl-
22	31.998	10089454	1.67	Phenol
23	32.624	7021182	1.16	Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-
24	32.740	3781627	0.63	Phenol, 2-methoxy-
25	33.294	7047304	1.17	Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-
26	34.450	4421208	0.73	Phenol, 2-methyl-
27	35.644	40292966	6.68	Naphthalene
28	36.358	5383883	0.89	Phenol, 3-methyl-
29	38.471	4560336	0.76	1H-Indene, 1,3-dimethyl-
30	41.153	56015864	9.28	Naphthalene, 2-methyl-
31	41.969	5474726	0.91	Naphthalene, 1-methyl-
32	44.696	19796098	3.28	2-Methoxy-4-vinylphenol
33	45.574	4556073	0.76	Naphthalene, 1-ethyl-
34	46.189	34310686	5.69	Naphthalene, 2,6-dimethyl-
35	46.881	3648430	0.60	Naphthalene, 1,5-dimethyl-
36	50.329	3670035	0.61	Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-
37	63.943	7096493	1.18	Anthracene
38	68.082	9709260	1.61	Anthracene, 9-methyl-
39	68.561	8058685	1.34	Pentadecanoic acid
40	74.609	4289465	0.71	Octadecanoic acid
		603397553	100.00	

## Pirólise Analítica - Sabugo de Milho: HZSM-5 (1:5) a 450°C



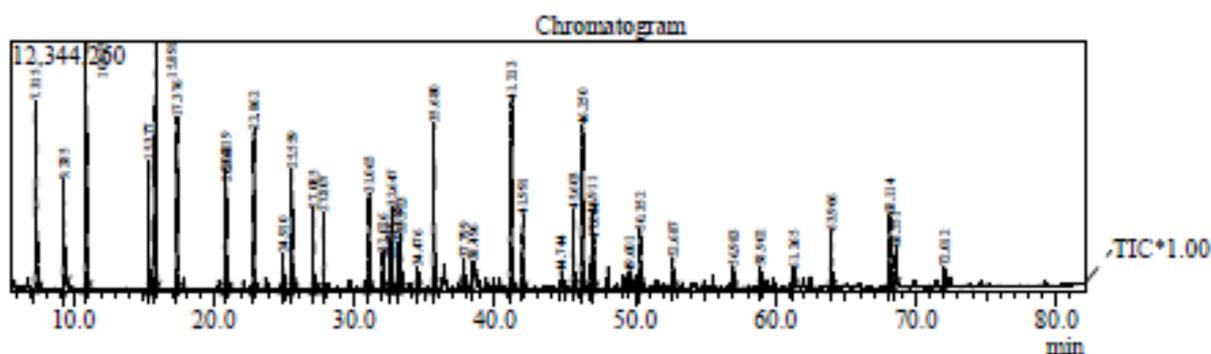
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	6.183	1137164	1.08	Hexane, 2-methyl-
2	6.375	1020620	0.97	Hexane, 3-methyl-
3	7.406	3781350	3.59	Benzene
4	9.515	3253574	3.09	Acetic acid
5	10.940	14707250	13.97	Toluene
6	15.412	3226386	3.07	Ethylbenzene
7	15.852	19476266	18.50	o-Xylene
8	16.148	2425641	2.30	o-Xylene
9	17.394	4787482	4.55	o-Xylene
10	20.360	226228	0.21	Benzene, propyl-
11	20.832	8569968	8.14	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
12	22.115	499810	0.47	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
13	22.863	11855019	11.26	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
14	23.112	334969	0.32	D-Limonene
15	25.579	1625972	1.54	Benzene, 1-ethenyl-2-methyl-
16	25.708	310722	0.30	Benzeneacetaldehyde, .alpha.-methyl-
17	27.821	2835123	2.69	Benzene, 1-methyl-2-(2-propenyl)-
18	28.151	506067	0.48	Indan, 1-methyl-
19	29.698	1273530	1.21	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-
20	31.078	1562416	1.48	1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl-
21	33.103	1125603	1.07	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-
22	35.692	1020179	0.97	Naphthalene
23	37.739	310943	0.30	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl-
24	40.354	893183	0.85	Tetradecane
25	41.142	3175644	3.02	Naphthalene, 1-methyl-
26	44.351	184579	0.18	Heptadecane
27	44.799	241307	0.23	Pentadecane
28	45.100	222625	0.21	Benzene, (2,2-dimethylcyclopentyl)-
29	45.626	683145	0.65	Naphthalene, 1-ethyl-
30	46.218	1117589	1.06	Naphthalene, 1,7-dimethyl-
31	46.938	349484	0.33	Naphthalene, 2,3-dimethyl-
32	49.174	1080707	1.03	9-Eicosene, (E)-
33	50.377	613796	0.58	Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-
34	57.634	1146344	1.09	Tetradecanal
35	66.064	1524158	1.45	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylp
36	66.827	187947	0.18	Isopropyl Palmitate
37	68.544	4133310	3.93	Pentadecanoic acid
38	69.394	593547	0.56	Phthalic acid, butyl undecyl ester
39	74.583	1459330	1.39	Octadecanoic acid
40	81.006	1775446	1.69	Stigmasta-5,22-dien-3-ol, acetate, (3.beta.)-
		105254423	100.00	

## Pirólise Analítica - Sabugo de Milho: HZSM-5 (1:5) a 550°C



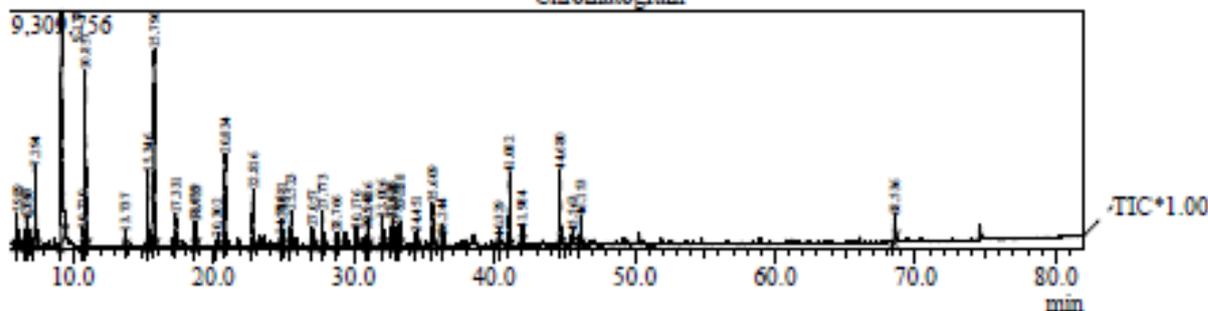
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	7.348	54890648	6.43	Benzene
2	9.287	44843946	5.26	Acetic acid
3	10.924	88666929	10.39	Toluene
4	15.388	29696872	3.48	Ethylbenzene
5	15.886	89489378	10.49	o-Xylene
6	17.381	41060436	4.81	o-Xylene
7	20.823	44375383	5.20	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
8	22.866	43991212	5.16	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
9	24.915	5868554	0.69	Benzofuran
10	25.559	28663203	3.36	Indane
11	27.086	10894636	1.28	Indene
12	27.806	17841897	2.09	Benzene, 1-methyl-2-(2-propenyl)-
13	31.063	24853898	2.91	1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl-
14	32.038	5707904	0.67	Phenol
15	32.535	4148053	0.49	Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-
16	32.643	14079495	1.65	Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-
17	33.085	12650907	1.48	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-
18	33.322	12309432	1.44	Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-
19	34.486	3373542	0.40	Phenol, 2-methyl-
20	35.648	38053053	4.46	Naphthalene
21	36.395	6347194	0.74	Phenol, 3-methyl-
22	37.793	8040340	0.94	1H-Indene, 1,3-dimethyl-
23	38.493	7232141	0.85	1H-Indene, 1,3-dimethyl-
24	38.605	5309897	0.62	Phenol, 2,5-dimethyl-
25	41.178	67624721	7.93	Naphthalene, 2-methyl-
26	41.988	3904176	0.46	Naphthalene, 1-methyl-
27	44.743	2866711	0.34	Benzene, 1,3-bis(1-methylethenyl)-
28	45.597	18495132	2.17	Naphthalene, 1-ethyl-
29	46.227	57574804	6.75	Naphthalene, 2,6-dimethyl-
30	46.904	6525090	0.76	Naphthalene, 1,5-dimethyl-
31	47.060	3852842	0.45	Naphthalene, 1,5-dimethyl-
32	48.065	3413658	0.40	Naphthalene, 1,3-dimethyl-
33	49.177	3057481	0.36	1-Pentadecene
34	49.602	3104904	0.36	Naphthalene, 1-propyl-
35	50.346	15466390	1.81	Naphthalene, 2-(1-methylethyl)-
36	52.682	6377676	0.75	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-
37	58.914	3839026	0.45	2-Naphthalenol
38	63.970	3620237	0.42	Anthracene
39	68.105	6844163	0.80	Anthracene, 9-methyl-
40	68.554	4344318	0.51	1-(+)-Ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate
		853300279	100.00	

## Pirólise Analítica - Sabugo de Milho: HZSM-5 (1:5) a 650°C



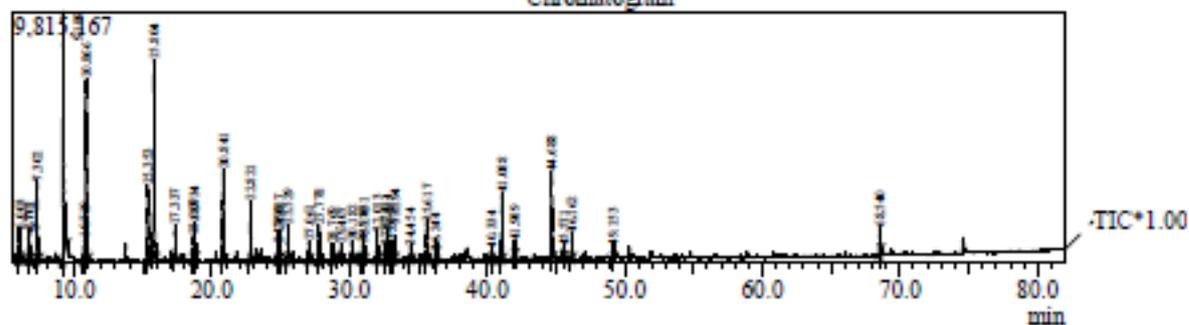
Peak#	R. Time	Area	Area%	Name
1	7.315	67985682	7.07	Benzene
2	9.285	31395914	3.27	Acetic acid
3	10.915	91844318	9.55	Toluene
4	15.377	28575658	2.97	Ethylbenzene
5	15.891	94434837	9.82	o-Xylene
6	17.376	42501569	4.42	Benzene, 1,3-dimethyl-
7	20.819	26116308	2.72	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
8	20.868	14109096	1.47	Benzene, 1-ethyl-4-methyl-
9	22.862	38590729	4.01	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
10	24.910	7006605	0.73	Benzofuran
11	25.559	27424900	2.85	Indane
12	27.085	17836422	1.85	Indene
13	27.807	15917885	1.66	Benzene, 1-methyl-2-(2-propenyl)-
14	31.065	24168104	2.51	1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl-
15	32.026	8724479	0.91	Phenol
16	32.536	5839688	0.61	Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-
17	32.647	19224274	2.00	Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-
18	33.088	9928610	1.03	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-
19	33.323	14365847	1.49	Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-
20	34.476	4572209	0.48	Phenol, 2-methyl-
21	35.680	52927609	5.50	Naphthalene
22	37.799	4034101	0.42	1H-Indene, 1,3-dimethyl-
23	38.496	6576206	0.68	1H-Indene, 1,3-dimethyl-
24	41.213	85121774	8.85	Naphthalene, 1-methyl-
25	41.991	17022795	1.77	Naphthalene, 1-methyl-
26	44.744	3295367	0.34	Benzene, 1,3-bis(1-methylethenyl)-
27	45.603	18195809	1.89	Naphthalene, 1-ethyl-
28	46.250	66347272	6.90	Naphthalene, 2,6-dimethyl-
29	46.911	17547094	1.82	Naphthalene, 1,5-dimethyl-
30	47.064	11331391	1.18	Naphthalene, 1,5-dimethyl-
31	49.601	2801531	0.29	Naphthalene, 1-propyl-
32	50.352	13818574	1.44	Naphthalene, 2-(1-methylethyl)-
33	52.687	6829756	0.71	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-
34	56.983	4323348	0.45	Fluorene
35	58.902	5492965	0.57	2-Naphthalenol
36	61.265	4366737	0.45	9H-Fluorene, 2-methyl-
37	63.966	16009572	1.66	Anthracene
38	68.114	20525101	2.13	Anthracene, 9-methyl-
39	68.551	9468257	0.98	1H-Cyclopropa[1]phenanthrene, 1a,9b-dihydro-
40	72.012	4974232	0.52	Phenanthrene, 2,3-dimethyl-
		961572625	100.00	

Pirólise Analítica - Sabugo de Milho: HZSM-5 (1:3) a 550°C  
 Réplica no Ponto Central (I)  
 Chromatogram



Peak#	R. Time	Area	Area%	Name
1	5.989	6335017	1.92	Furan, 2-methyl-
2	6.687	5199440	1.57	2,3-Butanedione
3	6.756	4611642	1.39	2-Butanone
4	7.294	16999193	5.14	Benzene
5	9.177	52734977	15.94	Acetic acid
6	10.710	2716579	0.82	2-Propanone, 1-hydroxy-
7	10.857	42725197	12.92	Toluene
8	13.737	2319623	0.70	Propanoic acid
9	15.346	11442646	3.46	Ethylbenzene
10	15.796	39380049	11.91	Benzene, 1,3-dimethyl-
11	17.331	5100350	1.54	o-Xylene
12	18.659	3155300	0.95	2-Cyclopenten-1-one
13	18.733	4329619	1.31	3-Furaldehyde
14	20.302	1375491	0.42	Benzene, propyl-
15	20.834	20454862	6.18	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
16	22.816	8810404	2.66	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
17	24.796	1828622	0.55	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-
18	24.881	4727988	1.43	Benzofuran
19	25.523	5668957	1.71	Indane
20	27.057	2816374	0.85	Indene
21	27.773	5307702	1.60	1-Phenyl-1-butene
22	28.766	2183837	0.66	4(1H)-Pyrimidinone, 6-methyl-
23	30.176	2773126	0.84	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
24	30.948	2589916	0.78	Benzofuran, 2-methyl-
25	31.026	3856890	1.17	Indan, 1-methyl-
26	32.006	5348011	1.62	Phenol
27	32.618	2019910	0.61	Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-
28	32.730	4779882	1.45	Phenol, 2-methoxy-
29	33.053	2784457	0.84	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-
30	33.288	3667980	1.11	Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-
31	34.451	2314060	0.70	Phenol, 2-methyl-
32	35.609	7557693	2.28	Naphthalene
33	36.244	927719	0.28	Phenol, 4-methyl-
34	40.329	913945	0.28	Tetradecane
35	41.082	13330148	4.03	Naphthalene, 2-methyl-
36	41.984	1691867	0.51	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
37	44.680	15151766	4.58	2-Methoxy-4-vinylphenol
38	45.563	1251524	0.38	Naphthalene, 1-ethyl-
39	46.153	5483268	1.66	Naphthalene, 2,6-dimethyl-
40	68.536	4108886	1.24	Pentadecanoic acid
		330774917	100.00	

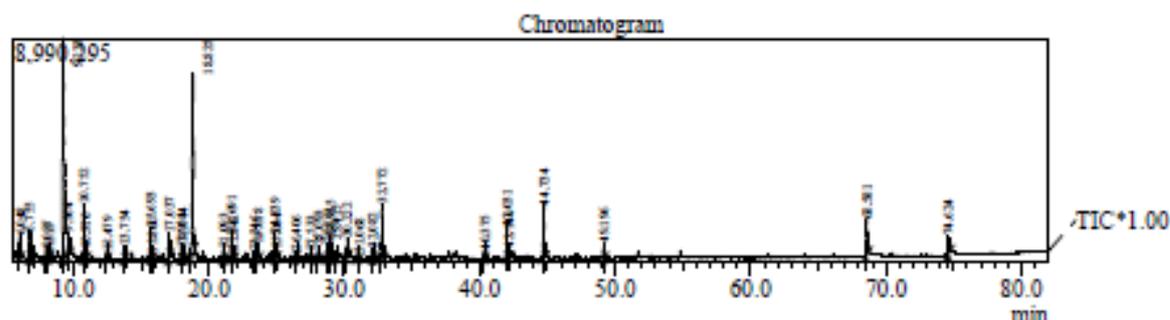
Pirólise Analítica - Sabugo de Milho: HZSM-5 (1:3) a 550°C  
 Réplica no Ponto Central (2)  
 Chromatogram



Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	6.003	6366932	1.89	Furan, 2-methyl-
2	6.701	5515342	1.63	2,3-Butanedione
3	6.772	4547075	1.35	2-Butanone
4	7.302	15974115	4.73	Benzene
5	9.189	56082922	16.61	Acetic acid
6	10.719	3639423	1.08	2-Propanone, 1-hydroxy-
7	10.866	41212388	12.21	Toluene
8	15.353	11516626	3.41	Ethylbenzene
9	15.804	38280999	11.34	Benzene, 1,3-dimethyl-
10	17.337	5150089	1.53	o-Xylene
11	18.660	3070539	0.91	2-Cyclopenten-1-one
12	18.734	6638109	1.97	3-Furaldehyde
13	20.841	20761500	6.15	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
14	22.821	9183855	2.72	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
15	24.796	2962503	0.88	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-
16	24.887	5019069	1.49	Benzofuran
17	25.529	5773737	1.71	Indane
18	27.061	2735850	0.81	Indene
19	27.778	5403457	1.60	1-Phenyl-1-butene
20	28.769	2583474	0.77	4(1H)-Pyrimidinone, 6-methyl-
21	29.407	1753835	0.52	Furan, 2,2'-methylenebis-
22	30.182	3281764	0.97	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
23	30.956	2667517	0.79	Benzofuran, 2-methyl-
24	31.031	3807552	1.13	Indan, 1-methyl-
25	32.013	5367545	1.59	Phenol
26	32.624	2101001	0.62	Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-
27	32.734	5252142	1.56	Phenol, 2-methoxy-
28	33.058	2815203	0.83	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-
29	33.294	3491749	1.03	Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-
30	34.454	2324549	0.69	Phenol, 2-methyl-
31	35.617	6611394	1.96	Naphthalene
32	36.244	725788	0.21	Phenol, 4-methyl-
33	40.334	1397588	0.41	Tetradecane
34	41.088	12112872	3.59	Naphthalene, 2-methyl-
35	41.989	1849077	0.55	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
36	44.688	17325666	5.13	2-Methoxy-4-vinylphenol
37	45.571	1224718	0.36	Naphthalene, 1-ethyl-
38	46.162	5029977	1.49	Naphthalene, 2,6-dimethyl-
39	49.153	1679644	0.50	1-Heptadecene
40	68.540	4428312	1.31	Pentadecanoic acid
		337665897	100.00	

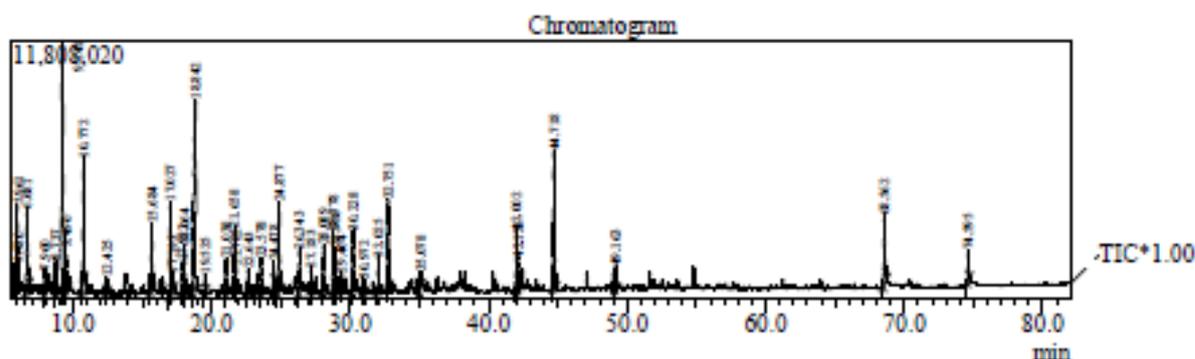
Cromatogramas do planejamento 3<sup>k</sup> para H $\beta$ 

Pirólise Analítica - Sabugo de Milho: HBeta (1:1) a 450°C



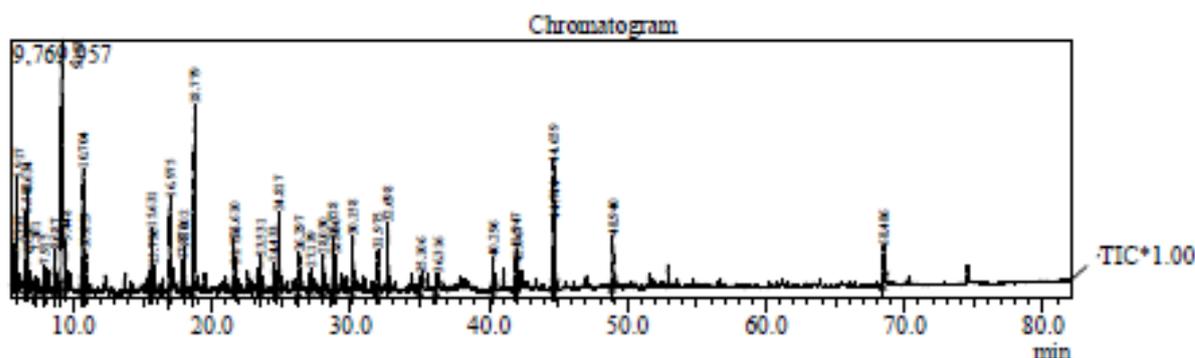
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	6.048	5026154	1.90	Furan, 2-methyl-
2	6.755	10052307	3.80	2,3-Butanedione
3	8.027	2171539	0.82	Butanal, 3-methyl-
4	8.215	1035973	0.39	1,2-Pentadiene, 4,4-dimethyl-
5	9.223	73065295	27.59	Acetic acid
6	9.564	6227103	2.35	Vinylfuran
7	10.752	11071249	4.18	2-Propanone, 1-hydroxy-
8	10.916	2022864	0.76	Toluene
9	12.479	1118073	0.42	2-Butanone, 3-hydroxy-
10	13.754	2795865	1.06	Propanoic acid
11	15.693	5922256	2.24	2-Propanone, 1-hydroxy-
12	15.860	1106742	0.42	o-Xylene
13	17.037	4548492	1.72	(S)-5-Hydroxymethyl-2[5H]-furanone
14	17.955	1578727	0.60	p-Dioxane, 2,5-divinyl-
15	18.044	2632971	0.99	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
16	18.825	48099693	18.16	Furfural
17	21.093	1700431	0.64	2(3H)-Furanone, 5-methyl-
18	21.691	4602710	1.74	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
19	21.842	1388903	0.52	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
20	23.346	1050608	0.40	2-Cyclopentene-1,4-dione
21	23.618	2718363	1.03	2-Cyclopentene-1,4-dione
22	24.839	4991815	1.88	1,2-Cyclopentanedione
23	25.004	3081725	1.16	2,5-Furandione, dihydro-3-methylene-
24	26.406	1335163	0.50	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
25	27.533	1368115	0.52	Butyrolactone
26	28.093	2840393	1.07	2(5H)-Furanone
27	28.811	2894985	1.09	2(5H)-Furanone, 5-methyl-
28	28.955	4627947	1.75	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
29	29.415	1801351	0.68	2,5-Furandione, 3-methyl-
30	30.222	3307707	1.25	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
31	31.068	1592942	0.60	2-Furanone, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl
32	32.082	2272249	0.86	Phenol
33	32.772	11040594	4.17	Phenol, 2-methoxy-
34	40.375	1031171	0.39	Pentadecane
35	42.031	5889029	2.22	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
36	42.140	1733584	0.65	4-Methyl-2-oxopentanenitrile
37	44.734	11240491	4.24	2-Methoxy-4-vinylphenol
38	49.196	2267863	0.86	1-Hexadecene
39	68.581	7498987	2.83	Pentadecanoic acid
40	74.624	4114674	1.55	Octadecanoic acid
		264867103	100.00	

Pirólise Analítica - Sabugo de Milho: HBeta (1:1) a 550°C



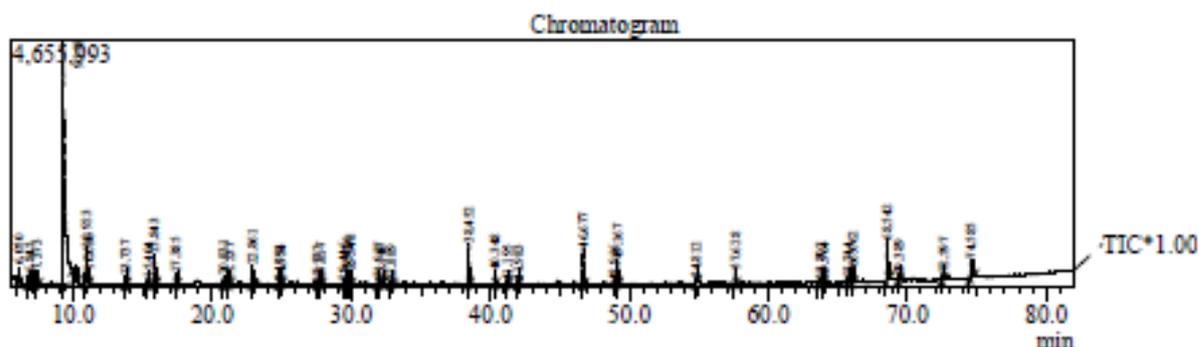
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	5.780	3563789	0.59	Propanal, 2-methyl-
2	5.961	21955093	3.61	Furan, 2-methyl-
3	6.681	24084554	3.96	2,3-Butanedione
4	7.960	4469845	0.74	Butanal, 3-methyl-
5	8.737	8117232	1.34	2-Butenal
6	9.241	96410721	15.86	Acetic acid
7	9.496	9636733	1.59	Vinylfuran
8	10.772	27637341	4.55	2-Propanone, 1-hydroxy-
9	12.425	5168693	0.85	2-Butanone, 3-hydroxy-
10	15.684	16057549	2.64	Acetic acid, (acetyloxy)-
11	17.027	21930099	3.61	(S)-5-Hydroxymethyl-2[5H]-furanone
12	17.193	4294109	0.71	3-Furaldehyde
13	17.922	7375012	1.21	Ethane, 1,2-bis[(4-amino-3-furazanyl)oxy]-
14	18.064	10590524	1.74	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
15	18.842	85128168	14.01	Furfural
16	19.525	3645698	0.60	Furan, 2-propyl-
17	21.038	6370490	1.05	2(3H)-Furanone, 5-methyl-
18	21.658	9961385	1.64	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
19	21.782	4284554	0.70	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
20	22.643	4422110	0.73	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
21	23.578	6685913	1.10	2-Cyclopentene-1,4-dione
22	24.478	4059630	0.67	2(3H)-Furanone, dihydro-3-methylene-
23	24.877	25919770	4.26	1,2-Cyclopentanedione
24	26.343	8805764	1.45	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
25	27.183	4851467	0.80	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-
26	28.089	10378744	1.71	2(5H)-Furanone
27	28.778	12510738	2.06	2,5-Methano-2H-furo[3,2-b]pyran-8-one, hex
28	28.958	9415220	1.55	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
29	29.404	3988425	0.66	Furan, 2,2'-methylenebis-
30	30.228	19943391	3.28	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
31	30.972	4543122	0.75	Benzofuran, 2-methyl-
32	32.025	7800259	1.28	Phenol
33	32.751	19271790	3.17	Phenol, 2-methoxy-
34	35.078	6227033	1.02	Nonane, 5-butyl-
35	42.002	12348522	2.03	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
36	42.128	7672739	1.26	Acetic acid, trifluoro-, decyl ester
37	44.718	40142523	6.61	2-Methoxy-4-vinylphenol
38	49.163	4006561	0.66	1-Hexadecene
39	68.562	17164371	2.82	Pentadecanoic acid
40	74.595	6914523	1.14	Octadecanoic acid
		607754204	100.00	

Pirólise Analítica - Sabugo de Milho: HBeta (1:1) a 650°C



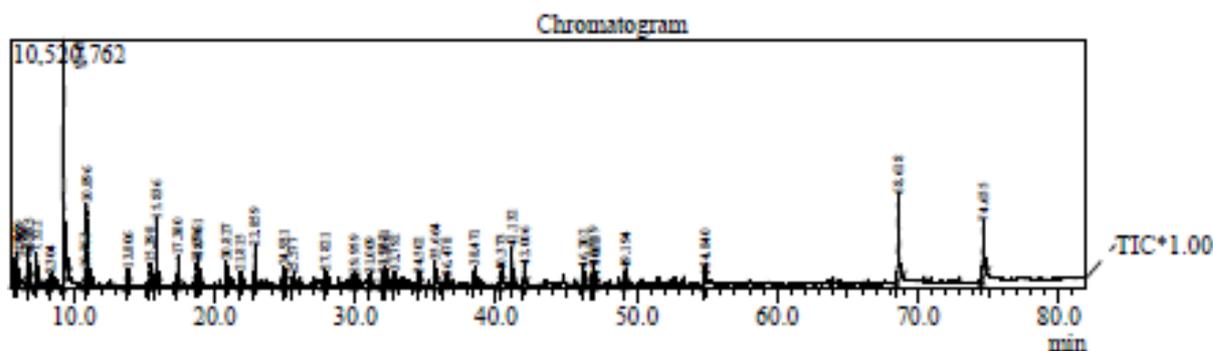
Peak#	R. Time	Area	Area%	Name
1	5.737	6142641	1.33	Propanal, 2-methyl-
2	5.917	17655365	3.83	Furan, 2-methyl-
3	6.588	6903579	1.50	2-Methyl-1-butene
4	6.634	12098774	2.62	Acetic acid ethenyl ester
5	6.710	4361500	0.95	2-Hexanone, 3,4-dimethyl-
6	7.261	5390647	1.17	Benzene
7	7.915	4761916	1.03	Butanal, 3-methyl-
8	8.687	7313463	1.58	2-Butenal
9	9.183	69340554	15.03	Acetic acid
10	9.448	6413773	1.39	Vinylfuran
11	10.704	21465590	4.65	2-Propanone, 1-hydroxy-
12	10.859	11214518	2.43	Toluene
13	15.631	12826704	2.78	Acetic acid, (acetyloxy)-
14	15.796	5954930	1.29	o-Xylene
15	16.975	18497005	4.01	(S)-5-Hydroxymethyl-2[5H]-furanone
16	17.871	4554957	0.99	Ethane, 1,2-bis[(4-amino-3-furazanyl)oxy]-
17	18.002	7173844	1.55	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
18	18.779	65377550	14.17	Furfural
19	21.610	6547597	1.42	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
20	21.736	3743666	0.81	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
21	23.531	5691651	1.23	2-Cyclopentene-1,4-dione
22	24.433	5930246	1.29	2(3H)-Furanone, dihydro-3-methylene-
23	24.817	18218715	3.95	1,2-Cyclopentanedione
24	26.297	6695641	1.45	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
25	27.139	3848035	0.83	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-
26	28.030	6750361	1.46	2(5H)-Furanone
27	28.728	8860810	1.92	4(1H)-Pyrimidinone, 6-methyl-
28	28.900	5947453	1.29	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
29	30.158	10391053	2.25	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
30	31.975	7812477	1.69	Phenol
31	32.698	10528196	2.28	Phenol, 2-methoxy-
32	35.106	3986976	0.86	7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane, 2-methylene-
33	36.316	5439766	1.18	Phenol, 3-methyl-
34	40.296	4413242	0.96	Tetradecane
35	41.947	6395009	1.39	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
36	42.067	4038301	0.88	4-Methyl-2-oxopentanenitrile
37	44.659	26585660	5.76	2-Methoxy-4-vinylphenol
38	44.744	8335953	1.81	Pentadecane
39	48.940	7470632	1.62	Nonadecane
40	68.486	6371196	1.38	Pentadecanoic acid
		461449946	100.00	

Pirólise Analítica - Sabugo de Milho: HBeta (1:3) a 450°C



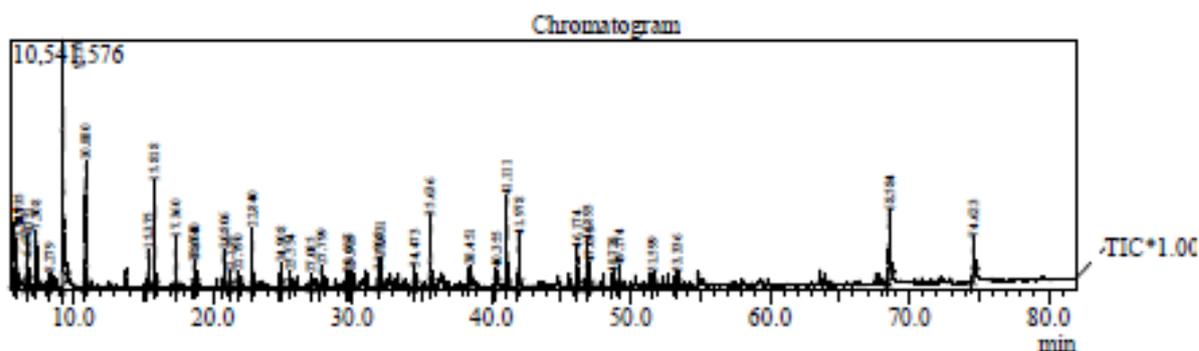
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	6.050	502521	0.52	Furan, 2-methyl-
2	6.845	2198549	2.28	2-Butanone
3	7.373	1947190	2.02	Benzene
4	9.258	52161601	54.13	Acetic acid
5	10.036	824186	0.86	Acetic acid
6	10.923	4204899	4.36	Toluene
7	13.737	830602	0.86	Propanoic acid
8	15.404	528060	0.55	Ethylbenzene
9	15.843	2707838	2.81	o-Xylene
10	17.385	912506	0.95	o-Xylene
11	20.831	992560	1.03	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
12	21.237	336298	0.35	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
13	22.861	1679769	1.74	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
14	24.793	272310	0.28	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
15	24.954	279950	0.29	Benzofuran
16	27.572	265410	0.28	Butyrolactone
17	27.817	403829	0.42	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-
18	29.446	558909	0.58	2,5-Furandione, 3-methyl-
19	29.676	805805	0.84	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-
20	29.948	1022250	1.06	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-
21	31.937	470565	0.49	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-
22	32.146	504341	0.52	Phenol
23	32.889	291929	0.30	Phenol, 2-methoxy-
24	38.452	3230632	3.35	Benzene, pentamethyl-
25	40.348	920129	0.95	Tetradecane
26	41.195	375676	0.39	Naphthalene, 1-methyl-
27	41.983	296828	0.31	Benzene, 1,2-diethyl-3,4-dimethyl-
28	46.677	2947908	3.06	Benzene, hexamethyl-
29	48.916	326059	0.34	Phthalic anhydride
30	49.167	1623323	1.68	1-Heptadecene
31	54.812	524676	0.54	Dodecanoic acid
32	57.628	1053131	1.09	Tetradecanal
33	63.702	524920	0.54	
34	63.964	318583	0.33	Hexadecanoic acid, methyl ester
35	65.744	293905	0.30	Octane, 1,1'-oxybis-
36	66.062	1204366	1.25	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylp
37	68.542	4459876	4.63	Pentadecanoic acid
38	69.389	469029	0.49	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl octyl est
39	72.597	571416	0.59	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dipentyl ester
40	74.585	2523588	2.62	Octadecanoic acid
		96365922	100.00	

Pirólise Analítica - Sabugo de Milho: HBeta (1:3) a 550°C



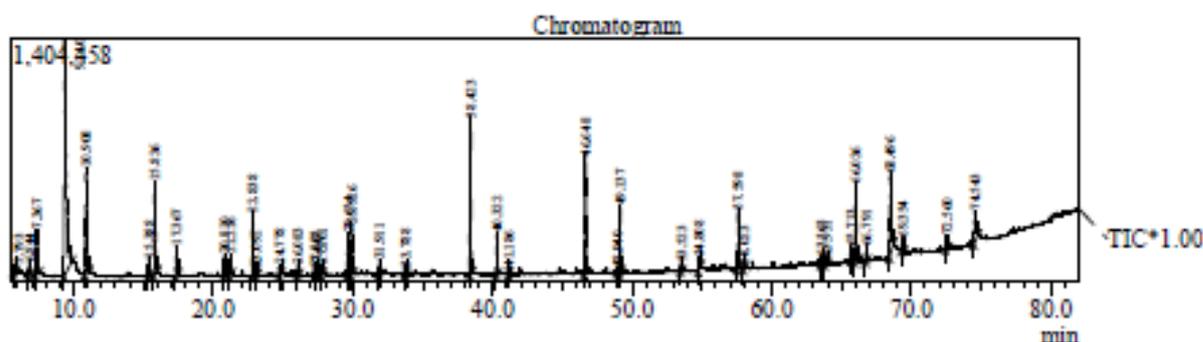
Peak#	R. Time	Area	Area%	Name
1	5.792	7467951	2.60	Acetonitrile
2	5.969	6658894	2.32	Furan, 2-methyl-
3	6.693	4971754	1.73	2,3-Butanedione
4	6.775	5607822	1.95	2-Butanone
5	7.322	9491872	3.30	Benzene
6	8.304	1977155	0.69	Furan, 2,5-dimethyl-
7	9.245	69436827	24.16	Acetic acid
8	10.763	2329065	0.81	2-Propanone, 1-hydroxy-
9	10.896	22369060	7.78	Toluene
10	13.806	4038397	1.40	Propanoic acid
11	15.398	4107282	1.43	Ethylbenzene
12	15.836	14004232	4.87	o-Xylene
13	17.380	5642417	1.96	o-Xylene
14	18.696	2464580	0.86	2-Cyclopenten-1-one
15	18.761	5834388	2.03	3-Furaldehyde
16	20.827	5787152	2.01	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
17	21.815	2491668	0.87	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
18	22.859	7089544	2.47	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
19	24.931	3108460	1.08	Benzofuran
20	25.577	1791429	0.62	Indane
21	27.821	2501312	0.87	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-
22	29.959	2033066	0.71	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-
23	31.009	3795201	1.32	Benzofuran, 2-methyl-
24	31.932	2540102	0.88	2,4-Dimethylstyrene
25	32.061	4426245	1.54	Phenol
26	32.792	2874394	1.00	Phenol, 2-methoxy-
27	34.502	2552253	0.89	Phenol, 2-methyl-
28	35.664	4632750	1.61	Naphthalene
29	36.478	4355553	1.52	p-Propargyloxytoluene
30	38.471	2840316	0.99	Benzene, pentamethyl-
31	40.373	1776241	0.62	Tetradecane
32	41.132	7290807	2.54	Naphthalene, 2-methyl-
33	42.006	3992226	1.39	Naphthalene, 1-methyl-
34	46.202	3922352	1.36	Naphthalene, 2,6-dimethyl-
35	46.919	3736701	1.30	Naphthalene, 2,3-dimethyl-
36	47.082	1788316	0.62	Naphthalene, 1,8-dimethyl-
37	49.194	2443888	0.85	1-Pentadecene
38	54.840	2178543	0.76	Dodecanoic acid
39	68.618	24741833	8.61	Pentadecanoic acid
40	74.655	16338400	5.68	Octadecanoic acid
		287430448	100.00	

Pirólise Analítica - Sabugo de Milho: HBeta (1:3) a 650°C



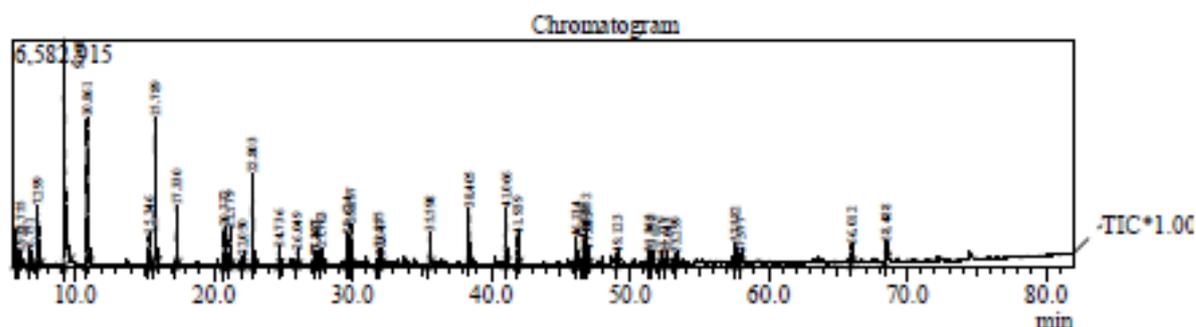
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	5.735	19424822	5.28	Methyl isocyanide
2	5.949	7796049	2.12	Furan, 2-methyl-
3	6.673	5983612	1.63	2,3-Butanedione
4	6.751	6853256	1.86	2-Butanone
5	7.308	17914041	4.87	Benzene
6	8.279	2297527	0.62	Furan, 2,5-dimethyl-
7	9.237	67257691	18.28	Acetic acid
8	10.880	34532168	9.39	Toluene
9	15.375	6894920	1.87	Ethylbenzene
10	15.818	21664653	5.89	Benzene, 1,3-dimethyl-
11	17.360	9006631	2.45	o-Xylene
12	18.668	3272094	0.89	2-Cyclopenten-1-one
13	18.740	4415493	1.20	3-Furaldehyde
14	20.806	8718057	2.37	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
15	21.219	2176026	0.59	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
16	21.790	2466202	0.67	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
17	22.840	10417122	2.83	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
18	24.908	3822449	1.04	Benzofuran
19	25.554	2392551	0.65	Indane
20	27.085	2083446	0.57	Indene
21	27.799	3375594	0.92	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-
22	29.667	2021272	0.55	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-
23	29.939	2454071	0.67	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-
24	31.908	2912419	0.79	Benzene, 1-methyl-2-(2-propenyl)-
25	32.031	6238030	1.70	Phenol
26	34.473	4043874	1.10	Phenol, 2-methyl-
27	35.636	13717408	3.73	Naphthalene
28	38.451	2693008	0.73	Benzene, pentamethyl-
29	40.355	2284903	0.62	Tetradecane
30	41.111	18391458	5.00	Naphthalene, 2-methyl-
31	41.978	10132749	2.75	Naphthalene, 1-methyl-
32	46.174	8734593	2.37	Naphthalene, 2,6-dimethyl-
33	46.893	8955873	2.43	Naphthalene, 2,3-dimethyl-
34	47.053	4443470	1.21	Naphthalene, 1,5-dimethyl-
35	48.728	2190026	0.60	Naphthalene, 1,3-dimethyl-
36	49.174	2846012	0.77	1-Pentadecene
37	51.599	2173032	0.59	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-
38	53.336	2252017	0.61	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-
39	68.584	18593364	5.05	Pentadecanoic acid
40	74.623	10041873	2.73	Octadecanoic acid
		367883856	100.00	

Pirólise Analítica - Sabugo de Milho: HBeta (1:5) a 450°C



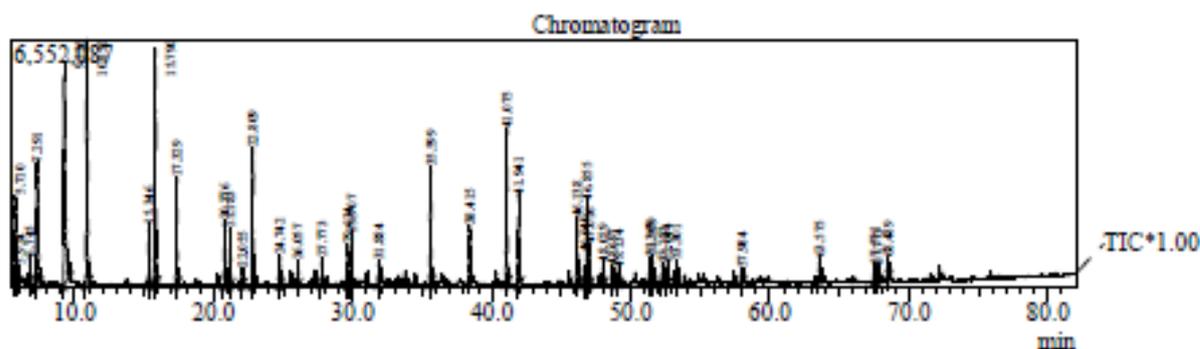
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	5.793	321119	0.63	Acetonitrile
2	6.844	456323	0.89	2-Butanone
3	7.367	2042731	3.99	Benzene
4	9.340	12973922	25.34	Acetic acid
5	10.908	3965530	7.74	Toluene
6	15.388	458710	0.90	Ethylbenzene
7	15.826	2638346	5.15	o-Xylene
8	17.367	817453	1.60	o-Xylene
9	20.810	734105	1.43	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
10	21.216	542007	1.06	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
11	22.838	1843619	3.60	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
12	23.092	198953	0.39	D-Limonene
13	24.778	266178	0.52	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
14	26.083	249308	0.49	Benzene, 1-ethyl-2,3-dimethyl-
15	27.323	179405	0.35	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-
16	27.447	138757	0.27	Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-
17	27.801	262888	0.51	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-
18	29.654	1118895	2.19	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-
19	29.926	1310972	2.56	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-
20	31.911	429838	0.84	Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-
21	33.788	194668	0.38	Benzene, pentamethyl-
22	38.423	4021705	7.85	Benzene, pentamethyl-
23	40.322	887282	1.73	Tetradecane
24	41.186	189641	0.37	Naphthalene, 2-methyl-
25	46.648	3112667	6.08	Benzene, hexamethyl-
26	48.940	176308	0.34	Phthalic anhydride
27	49.137	1400489	2.73	1-Heptadecene
28	53.523	195033	0.38	Propanoic acid, 2-methyl-, 1-(1,1-dimethylethyl)
29	54.808	387832	0.76	Dodecanoic acid
30	57.598	1379182	2.69	Tetradecanal
31	58.023	148322	0.29	Naphthalene, 1,2,3,4-tetramethyl-
32	63.565	245414	0.48	1-Hexadecanol
33	63.931	189532	0.37	Hexadecanoic acid, methyl ester
34	65.713	326090	0.64	Octane, 1,1'-oxybis-
35	66.026	1982388	3.87	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylp
36	66.791	365359	0.71	Isopropyl Palmitate
37	68.496	2789766	5.45	Pentadecanoic acid
38	69.354	485857	0.95	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl octyl est
39	72.560	481427	0.94	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dipentyl ester
40	74.543	1298241	2.54	Octadecanoic acid
		51206262	100.00	

Pirólise Analítica - Sabugo de Milho: HBeta (1:5) a 550°C



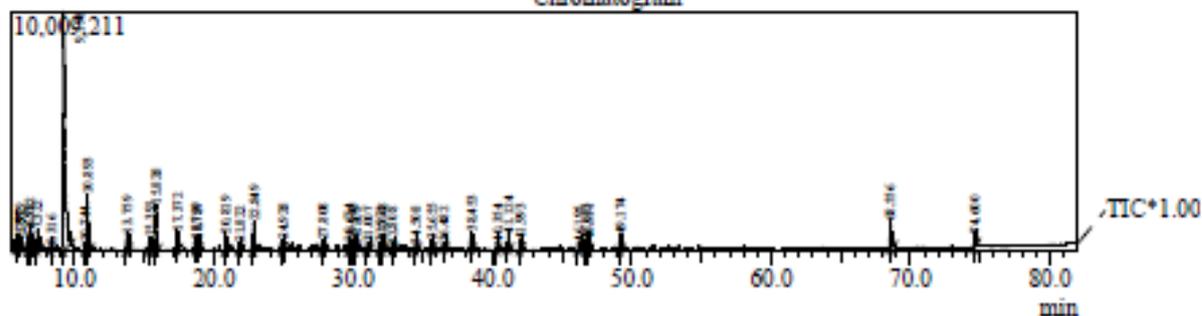
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	5.755	7403380	3.28	Methyl isocyanide
2	5.932	1368059	0.61	Furan, 2-methyl-
3	6.751	2671307	1.18	2-Butanone
4	7.299	12585689	5.58	Benzene
5	9.208	42805834	18.98	Acetic acid
6	10.861	27975536	12.40	Toluene
7	15.346	4049193	1.80	Ethylbenzene
8	15.789	21616857	9.58	o-Xylene
9	17.330	7682776	3.41	o-Xylene
10	20.772	6183621	2.74	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
11	21.179	4316357	1.91	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
12	22.050	1092355	0.48	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
13	22.803	11578988	5.13	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
14	24.736	2030310	0.90	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
15	26.049	1704395	0.76	Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-
16	27.287	1021871	0.45	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-
17	27.403	959770	0.43	Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-
18	27.763	1974162	0.88	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-
19	29.624	3590594	1.59	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-
20	29.897	4799283	2.13	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-
21	31.875	2114505	0.94	Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-
22	32.047	1484191	0.66	Phenol
23	35.598	4574568	2.03	Naphthalene
24	38.405	6681492	2.96	Benzene, pentamethyl-
25	41.066	7723144	3.42	Naphthalene, 2-methyl-
26	41.939	4193515	1.86	Naphthalene, 1-methyl-
27	46.134	4274886	1.90	Naphthalene, 1,7-dimethyl-
28	46.631	3226766	1.43	Benzene, hexamethyl-
29	46.852	4591074	2.04	Naphthalene, 2,3-dimethyl-
30	47.015	2118168	0.94	Naphthalene, 1,5-dimethyl-
31	49.123	1166308	0.52	1-Pentadecene
32	51.365	1509267	0.67	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-
33	51.558	1636382	0.73	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-
34	52.279	1145827	0.51	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-
35	52.643	1274859	0.57	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-
36	53.299	1486994	0.66	Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-
37	57.582	2446414	1.08	Hexadecanal
38	57.977	1254834	0.56	Naphthalene, 1,2,3,4-tetramethyl-
39	66.012	2326375	1.03	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylp
40	68.488	2891810	1.28	Pentadecanoic acid
		225531716	100.00	

Pirólise Analítica - Sabugo de Milho: HBeta (1:5) a 650°C



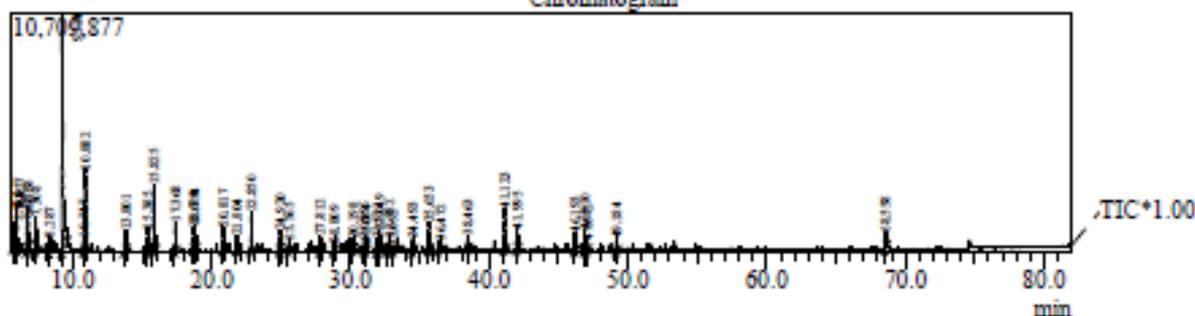
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	5.710	19082824	5.57	Methyl isocyanide
2	5.924	2008336	0.59	Furan, 2-methyl-
3	6.745	2698631	0.79	2-Butanone
4	7.291	23333317	6.81	Benzene
5	9.236	38084354	11.11	Acetic acid
6	10.856	42526301	12.40	Toluene
7	15.346	6541914	1.91	Ethylbenzene
8	15.790	31186163	9.10	Benzene, 1,3-dimethyl-
9	17.329	12579680	3.67	o-Xylene
10	20.776	9318236	2.72	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
11	21.183	6051672	1.77	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
12	22.055	1706450	0.50	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
13	22.809	15438293	4.50	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
14	24.742	2922376	0.85	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
15	26.057	2194685	0.64	Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-
16	27.773	2714779	0.79	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-
17	29.634	4065793	1.19	Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl-
18	29.907	5348621	1.56	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-
19	31.884	2654067	0.77	1,3-Cyclopentadiene, 1,2,3,4-tetramethyl-5-yl
20	35.599	14984184	4.37	Naphthalene
21	38.415	6037194	1.76	Benzene, pentamethyl-
22	41.075	20450745	5.96	Naphthalene, 2-methyl-
23	41.941	11553039	3.37	Naphthalene, 1-methyl-
24	46.138	9797655	2.86	Naphthalene, 2,6-dimethyl-
25	46.640	1975753	0.58	Benzene, hexamethyl-
26	46.855	10770231	3.14	Naphthalene, 2,3-dimethyl-
27	47.016	5257979	1.53	Naphthalene, 1,5-dimethyl-
28	48.029	1491286	0.43	Naphthalene, 1,3-dimethyl-
29	48.697	2234014	0.65	Naphthalene, 1,3-dimethyl-
30	49.134	1528303	0.45	1-Pentadecene
31	51.369	3136619	0.91	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-
32	51.559	3284198	0.96	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-
33	52.283	2471514	0.72	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-
34	52.644	2623824	0.77	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-
35	53.301	2656790	0.77	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-
36	57.984	1512081	0.44	Naphthalene, 1,2,3,4-tetramethyl-
37	63.575	3973756	1.16	Anthracene
38	67.571	2119065	0.62	Phenanthrene, 2-methyl-
39	67.773	2136553	0.62	Phenanthrene, 2-methyl-
40	68.489	2414176	0.70	
		342865451	100.00	

Pirólise Analítica - Sabugo de Milho: HBeta (1:3) a 550°C  
 Réplica no Ponto Central (1)  
 Chromatogram



Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	5.791	1781951	0.92	Isobutylene epoxide
2	5.979	4157410	2.15	Furan, 2-methyl-
3	6.697	2737938	1.42	2,3-Butanedione
4	6.782	6037988	3.12	2-Butanone
5	7.322	6137070	3.17	Benzene
6	8.316	1302954	0.67	Furan, 2,5-dimethyl-
7	9.198	73759786	38.12	Acetic acid
8	10.744	1254442	0.65	2-Propanone, 1-hydroxy-
9	10.893	14856474	7.68	Toluene
10	13.759	3856234	1.99	Propanoic acid
11	15.391	2529395	1.31	Ethylbenzene
12	15.828	9474288	4.90	o-Xylene
13	17.372	3378581	1.75	o-Xylene
14	18.710	1526113	0.79	2-Cyclopenten-1-one
15	18.787	2143792	1.11	3-Furaldehyde
16	20.819	4183615	2.16	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
17	21.822	1559178	0.81	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
18	22.849	5056493	2.61	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
19	24.928	1937167	1.00	Benzofuran
20	27.808	1757525	0.91	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-
21	29.674	1497673	0.77	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-
22	29.943	1855736	0.96	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-
23	30.203	1293401	0.67	
24	31.007	2236180	1.16	Benzofuran, 2-methyl-
25	31.921	1605385	0.83	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-
26	32.068	2568852	1.33	Phenol
27	32.808	1319050	0.68	Phenol, 2-methoxy-
28	34.508	1510474	0.78	Phenol, 2-methyl-
29	35.655	1934023	1.00	Naphthalene
30	36.482	1254917	0.65	Benzofuran, 4,7-dimethyl-
31	38.453	2914844	1.51	Benzene, pentamethyl-
32	40.354	1258609	0.65	Tetradecane
33	41.124	3203556	1.66	Naphthalene, 2-methyl-
34	41.993	1879630	0.97	Naphthalene, 1-methyl-
35	46.195	1805563	0.93	Naphthalene, 1,5-dimethyl-
36	46.683	1879786	0.97	Benzene, hexamethyl-
37	46.911	1781400	0.92	Naphthalene, 2,3-dimethyl-
38	49.174	2330319	1.20	1-Heptadecene
39	68.556	6651198	3.44	Pentadecanoic acid
40	74.600	3272713	1.69	Octadecanoic acid
		193481703	100.00	

Pirólise Analítica - Sabugo de Milho: HBeta (1:3) a 550°C  
 Réplica no Ponto Central (2)  
 Chromatogram



Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	5.780	8095064	2.98	Acetonitrile
2	5.957	8047947	2.96	Furan, 2-methyl-
3	6.681	6289475	2.32	2,3-Butanedione
4	6.758	6114086	2.25	2-Butanone
5	7.308	10747888	3.96	Benzene
6	8.287	2458613	0.91	Furan, 2,5-dimethyl-
7	9.224	72109912	26.55	Acetic acid
8	10.747	2157404	0.79	2-Propanone, 1-hydroxy-
9	10.882	23363093	8.60	Toluene
10	13.801	5578311	2.05	Propanoic acid
11	15.385	4596688	1.69	Ethylbenzene
12	15.825	14846327	5.47	o-Xylene
13	17.368	6061886	2.23	o-Xylene
14	18.684	3211658	1.18	2-Cyclopenten-1-one
15	18.754	4973396	1.83	3-Furaldehyde
16	20.817	6429016	2.37	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
17	21.804	2899277	1.07	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
18	22.850	7276418	2.68	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
19	24.920	3944582	1.45	Benzofuran
20	25.565	2294115	0.84	Indane
21	27.812	2831210	1.04	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-
22	28.809	1912815	0.70	4(1H)-Pyrimidinone, 6-methyl-
23	30.198	1913232	0.70	
24	30.996	2422337	0.89	Benzofuran, 2-methyl-
25	31.084	2034583	0.75	3-Buten-1-ol, 4-phenyl-
26	31.921	2653707	0.98	2,4-Dimethylstyrene
27	32.049	4949761	1.82	Phenol
28	32.782	4044210	1.49	Phenol, 2-methoxy-
29	33.092	1871980	0.69	Benzene, 1-methyl-4-(1-methyl-2-propenyl)-
30	34.493	2892885	1.07	Phenol, 2-methyl-
31	35.653	5665418	2.09	Naphthalene
32	36.472	4781130	1.76	Benzofuran, 4,7-dimethyl-
33	38.463	2262726	0.83	Benzene, pentamethyl-
34	41.123	8874708	3.27	Naphthalene, 2-methyl-
35	41.995	4716340	1.74	Naphthalene, 1-methyl-
36	46.193	4471421	1.65	Naphthalene, 1,7-dimethyl-
37	46.910	4437642	1.63	Naphthalene, 2,3-dimethyl-
38	47.072	2131749	0.78	Naphthalene, 1,8-dimethyl-
39	49.184	1851799	0.68	1-Pentadecene
40	68.558	3361550	1.24	Pentadecanoic acid
		271576359	100.00	

---

---

## APÊNDICE E

---

---

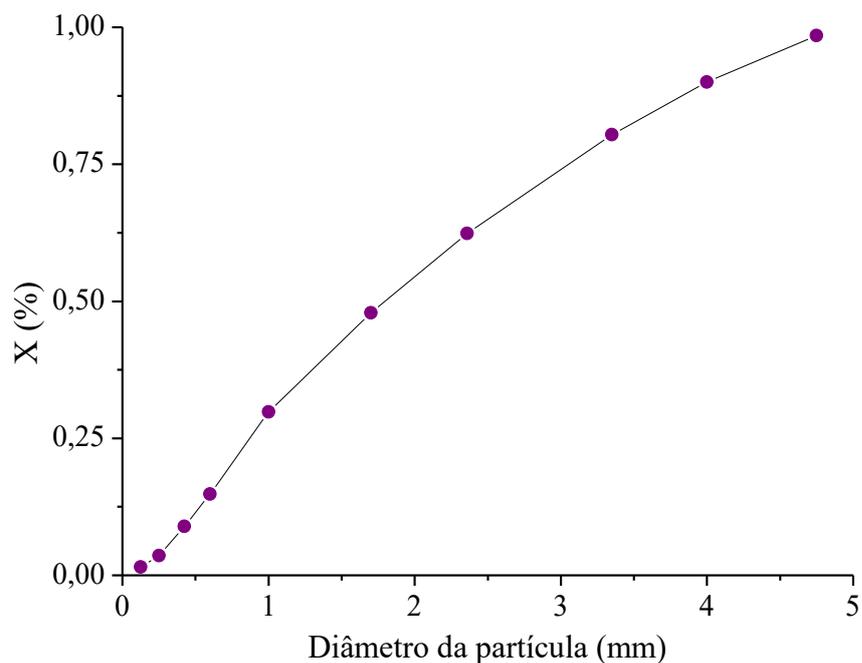
### DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA E DIAGRAMA DE GELDART

A Tabela E.1 apresenta os resultados da análise granulométrica da amostra de sabugo de milho utilizada nos testes de pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante e também nas análises de densidade. A Figura E.1 apresenta a distribuição granulométrica dessa amostra de sabugo de milho.

Tabela E.1 - Resultado da análise granulométrica.

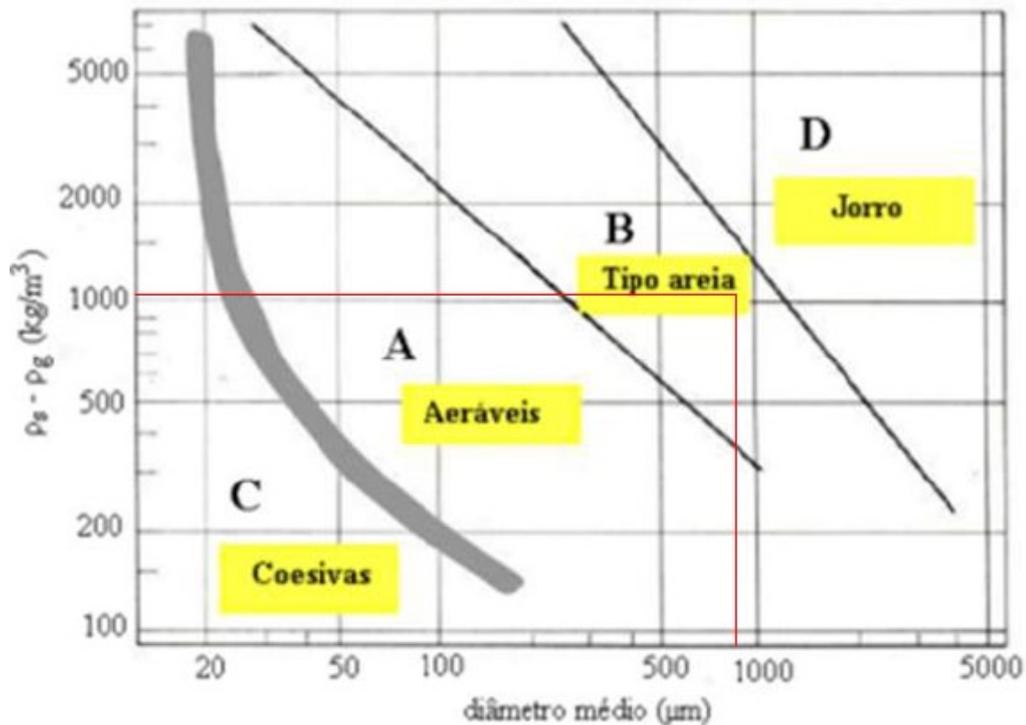
Sistema Tyler (mesh)	Abertura da peneira (mm)	Massa retida (g)	Fração retida ( $\Delta x$ )	Fração acumulativa ( $X_i$ )	Diâmetro de Sauter (mm)
+4	4,75	3,50	0,015	0,985	
-4+5	4,0	19,72	0,085	0,900	
-5+6	3,35	22,50	0,097	0,804	
-6+8	2,36	41,93	0,180	0,624	
-8+12	1,70	33,89	0,145	0,479	
-12+18	1,0	42,02	0,180	0,298	0,8887
-18+30	0,6	35,00	0,150	0,148	
-30+40	0,425	13,82	0,059	0,089	
-40+60	0,25	12,37	0,053	0,036	
-60+120	0,125	4,90	0,021	0,015	
-120		3,41	0,015	-	
		233,06			

Figura E.1 - Distribuição granulométrica da amostra de sabugo de milho.



A partir de observações experimentais com diversos tipos de partículas de vários tamanhos, Geldart e Abrahamsen (1978) identificaram quatro tipos de comportamento fluidodinâmico dos sólidos, conforme apresentado na Figura E.2.

Figura E.2 - Classificação para partículas de diferentes tamanhos e densidades.



Fonte: Adaptado (GELDART e ABRAHAMSEN, 1978).

As retas vermelhas foram traçadas a partir dos dados do sabugo de milho e sua intersecção mostra que as partículas pertencem ao Grupo B, em que os sólidos fluidizam bem com ação de borbulhamento vigoroso e rápido crescimento das bolhas, que aparecem logo após a velocidade de mínima fluidização.

---

---

## APÊNDICE F

---

---

RÉPLICAS DA ANÁLISE DE  
COMPOSIÇÃO DO BIO-ÓLEO

As réplicas da análise de identificação dos compostos (via GC/MS) presentes no bio-óleo produzido a 550°C por pirólise rápida em reator de leito fluidizado borbulhante são apresentadas na Tabela F.1.

Tabela F.1 - Composição do bio-óleo (réplicas).

<b>Compostos</b>	<b>% Área (réplica)</b>	<b>% Área (tréplica)</b>
3-metil-1,2-ciclopentanodiona	2,85	3,27
Fenol	6,48	5,89
2-metil-fenol	3,71	3,56
4-metil-fenol	5,72	5,72
3-metil-fenol	6,04	5,57
2,5-dimetil-fenol	4,19	4,02
2,6-dimetil-fenol	–	–
4-etil-fenol	13,92	13,84
3-etilfenol	1,50	1,47
2,3-dimetilfenol	1,06	1,56
1-etil-4-metoxibenzeno	2,10	2,05
4-(1-metil-etil) fenol	2,09	2,07
2,3-di-hidro-1H-inden-1-ona	–	1,16
1,4:3,6-dianidro- $\alpha$ -d-glucopirranose	2,14	2,46
2,3-dihidro-benzofurano	28,96	28,40
Resorcinol monoacetato	3,51	1,92
3,4-Dihidro-6-hidroxi-2H-1-benzopiran-2-ona	1,98	2,00
Ácido acético (5-hidroxi-4-nitro-tetrahidropiran-3-il) éster	1,93	1,88
1,3-di-O-acetil- $\alpha$ - $\beta$ -d-ribopirranose	1,45	1,95
D-alose	7,99	9,70