



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**EFEITO CATALÍTICO DA ZEÓLITA HZSM-5 E DO
ÁCIDO NIÓBICO HY-340 PARA A PIRÓLISE RÁPIDA
DE LIGNINA KRAFT TORRIFICADA**

ANDERSON LIMA DE MENEZES

Uberlândia – MG

2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

EFEITO CATALÍTICO DA ZEÓLITA HZSM-5 E DO ÁCIDO NIÓBICO HY-340 PARA A PIRÓLISE RÁPIDA DE LIGNINA KRAFT TORRIFICADA

Anderson Lima de Menezes

Orientadores: Prof. Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira

Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde (*i.m.*)

Coorientadora: Profa. Dra. Cássia Regina Cardoso

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

Uberlândia – MG

2022

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

M543
2022

Menezes, Anderson Lima de, 1989-
Efeito catalítico da zeólita HZSM-5 e do ácido nióbbico
HY-340 para a pirólise rápida de lignina Kraft
torrificada [recurso eletrônico] / Anderson Lima de
Menezes. - 2022.

Orientador: Luiz Gustavo Martins Vieira.
Coorientadora: Cássia Regina Cardoso.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Engenharia Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2022.471>
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química. I. Vieira, Luiz Gustavo
Martins, 1976-, (Orient.). II. Cardoso, Cássia Regina,
1983-, (Coorient.). III. Universidade Federal de
Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. IV.
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



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado, 14/2022, PPGEQ				
Data:	16 de agosto de 2022	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	17:10
Matrícula do Discente:	11813EQU002				
Nome do Discente:	Anderson Lima de Menezes				
Título do Trabalho:	Efeito catalítico da zeólita HZSM-5 e do ácido nióbbico HY-340 para a pirólise rápida de lignina Kraft torrificada				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Processos de Separação				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Influência do uso de catalisadores na pirólise rápida de biomassas para produção de bicomustíveis e/ou matérias-primas para indústria química				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Tiago José Pires de Oliveira - PPGCTM/UFLA; Paulo Fernando Trugilho - PPGCTM/UFLA; Alberto Wisniewski Junior - PPGQ/UFS; Claudio Roberto Duarte - PPGEQ/UFU; Cássia Regina Cardoso - PPGMQ/UFTM, coordenadora e Luiz Gustavo Martins Vieira - PPGEQ/UFU, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do 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):

Aprovado.

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

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 **Luiz Gustavo Martins Vieira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 16/08/2022, às 17:11, 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 16/08/2022, às 17:12, 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 **Claudio Roberto Duarte, Professor(a) do Magistério Superior**, em 16/08/2022, às 17:12, 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 **Alberto Wisniewski Jr., Usuário Externo**, em 16/08/2022, às 17:12, 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 **Paulo Fernando Trugilho, Usuário Externo**, em 16/08/2022, às 17:13, 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 **Tiago José Pires de Oliveira, Usuário Externo**, em 16/08/2022, às 17:15, 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, informando o código verificador **3836434** e o código CRC **CA00A516**.

Dedico este trabalho a minha mãe, Maria do Carmo, a minha irmã, Andréa, a minha esposa, Angélica e ao Prof. Carlos (i.m.).

*“Sê humilde para evitar o orgulho, mas voa alto
para alcançar a sabedoria.”*

Santo Agostinho

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida, pelas oportunidades, pelo aprendizado, por minhas conquistas e por minha família.

A minha mãe, Maria do Carmo, a minha irmã, Andréa, aos meus avós Virgília e Elias, aos meus afilhados Andrey, Lucas e Alice, aos meus padrinhos Maria das Graças e Humberto, aos meus tios, primos e toda a minha família pela educação, amor e carinho. A minha amada esposa, Angélica, pelo amor, paciência, companheirismo e incentivo. Aos familiares da minha esposa pelo carinho e acolhimento. Aos meus amigos de Sergipe, que mesmo de longe estão sempre ao meu lado e nunca deixaram de me apoiar.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde (*in memoriam*), Prof. Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira e Profa. Dra. Cássia Regina Cardoso, pelas orientações, ensinamentos, motivação, confiança, amizade e constante ajuda. Vocês foram essenciais para a realização desta tese.

Aos demais professores, técnicos e servidores da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI/UFU) que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, em especial, Prof. Dr. Adilson José de Assis, Prof. Dr. Marcos Antônio de Souza Barrozo e Prof. Dr. Rubens Gedraite; e os técnicos Ulysses Guilherme Ferreira, Rafael Ramos Heilbuth e Sebastião Alves de Jesus Filho.

Aos professores membros da banca examinadora, Prof. Dr. Claudio Roberto Duarte (UFU), Prof. Dr. Paulo Fernando Trugilho (UFLA) e Prof. Dr. Tiago José Pires de Oliveira (UFLA) que prontamente aceitaram participar deste momento e pelas contribuições ao trabalho. Ao Prof. Dr. Daniel Alves Cerqueira (UFTM) pela valorosa ajuda durante a realização deste trabalho. Aos queridos Prof. Dr. Carlos Alexandre Borges Garcia (UFS) e Profa. Dra. Helenice Leite Garcia (UFS) que sempre apoiaram e incentivaram o meu crescimento pessoal e profissional.

Aos queridos amigos José Alair Santana Júnior e Amanda Carla Ribeiro da Silva que ajudaram na realização dos experimentos e por compartilharem seus conhecimentos e ideias que foram valiosos para a execução deste trabalho. Ao querido amigo Raphael Santos Lima pela companhia, carinho e amizade.

Aos amigos do laboratório e da UFU, Felipe Thalles, Giovani Aud, Vinícius Pimenta, Thais Logetto, Fernando Garcia, Jéssica Terra, Ana Carolina Silva, Raissa Aparecida, Janaina

Miranda, Daniel Gomide, Lidja Dahiane, Argileu Mendes (*in memoriam*), Jussara Maria, Fernanda Silva, e os demais amigos não citados, pelos diversos momentos de conversas, ajuda, diversão, companhia e agradável convívio.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), a Suzano S/A e a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) que proporcionaram a realização deste trabalho.

Por fim, agradeço a todos professores, familiares, amigos e colegas que participaram da minha vida e contribuíram, direta ou indiretamente, na elaboração desta tese.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS	viii
RESUMO.....	xii
ABSTRACT	xiii
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo geral	4
1.2 Objetivos específicos.....	4
1.3 Estrutura da tese	5
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 Matriz energética brasileira	6
2.2 Biomassa.....	9
2.2.1 Composição da biomassa	10
2.2.1.1 Celulose	12
2.2.1.2 Hemiceluloses.....	14
2.2.1.3 Lignina	15
2.2.1.4 Extrativos	22
2.3 Processos de conversão de biomassa.....	22
2.4 Torrefação	25
2.5 Pirólise	26
2.5.1 Pirólise lenta e rápida	30
2.5.1.1 Reatores de pirólise rápida.....	31
2.5.1.1.1 Reator de leito fluidizado borbulhante	31
2.5.1.1.2 Reator de leito fluidizado circulante	33
2.5.1.1.3 Reator ablativo.....	34
2.5.1.1.4 Reator rosca sem fim	35
2.5.1.1.5 Reator Solar	36

2.5.1.1.6	Micro-ondas.....	37
2.5.1.2	Produtos da pirólise rápida	38
2.5.1.2.1	Bio-óleo	39
2.5.1.2.2	Biocarvão (<i>biochar</i>).....	41
2.5.1.2.3	Gases não condensáveis.....	41
2.5.2	Pirólise rápida catalítica	42
2.5.2.1	Catalisadores	43
2.5.3	Pirólise analítica (micropirólise).....	47
2.6	Análise térmica	50
2.6.1	Análise termogravimétrica (TG).....	50
2.6.2	Modelos Cinéticos de Degradação Térmica.....	52
2.6.3	Modelos de Reação Global	53
2.6.4	Método <i>Master Plots</i>	56
2.7	Contribuições da FEQUI/UFU no desenvolvimento da Pirólise.....	58
CAPÍTULO III - MATERIAL E MÉTODOS		60
3.1	Seleção e preparação das ligninas.....	60
3.1.1	Lignina <i>in natura</i>	60
3.1.2	Lignina torrificadas.....	61
3.2	Caracterização das ligninas.....	63
3.2.1	Densidades.....	63
3.2.1.1	Densidade real	64
3.2.1.2	Densidade aparente	64
3.2.1.3	Densidade <i>bulk</i>	65
3.2.2	Difração de raio-X (DRX).....	65
3.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	65
3.2.4	Distribuição granulométrica	66
3.2.5	Área superficial específica	67
3.2.6	Espectrometria de Fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF).....	67
3.2.7	Análise imediata	67
3.2.7.1	Teor de umidade.....	68

3.2.7.2	Teor de matérias voláteis.....	68
3.2.7.3	Teor de cinzas	69
3.2.7.4	Teor de carbono fixo	69
3.2.8	Análise elementar	69
3.2.9	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	70
3.2.10	Poder calorífico.....	70
3.3	Análise termogravimétrica	71
3.3.1	Decomposição térmica	71
3.3.2	Estudo cinético.....	73
3.3.2.1	Modelos de reação global.....	74
3.3.2.2	Tríplice cinética	75
3.3.3	Parâmetros termodinâmicos	77
3.4	Pirólise analítica (micropirólise).....	78
3.4.1	Pirólise analítica acoplada ao GC/MS (Py-GC/MS)	78
3.4.2	Pirólise analítica catalítica.....	80
3.5	Planejamento de experimentos fatorial 3 ^k	83
3.6	Pirólise rápida em leito fluidizado	85
3.6.1	Caracterização do bio-óleo	87
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		89
4.1	Caracterização da lignina Kraft industrial <i>in natura</i>	89
4.1.1	Densidades da lignina <i>in natura</i>	89
4.1.2	Difração de raio-X (DRX) da lignina <i>in natura</i>	90
4.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da lignina <i>in natura</i>	91
4.1.4	Distribuição granulométrica da lignina <i>in natura</i>	93
4.1.5	Análise imediata da lignina <i>in natura</i>	94
4.1.6	Análise elementar da lignina <i>in natura</i>	96
4.1.7	Espectrometria de Fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF) da lignina <i>in natura</i>	99
4.1.8	Poder calorífico da lignina <i>in natura</i>	100
4.2	Caracterização das amostras de lignina torrificada	101
4.2.1	Densidade das ligninas torrificadas	101

4.2.2	Difração de raio-X (DRX) das ligninas torrificadas	102
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das ligninas torrificadas	103
4.2.4	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das ligninas torrificadas.....	104
4.2.5	Análise imediata das ligninas torrificadas	107
4.2.6	Análise elementar das ligninas torrificadas.....	109
4.2.7	Espectrometria de Fluorescência de raios-X (EDXRF) das ligninas torrificadas	111
4.2.8	Poder calorífico das ligninas torrificadas.....	112
4.3	Análise termogravimétrica da lignina <i>in natura</i>	113
4.3.1	Decomposição térmica da lignina <i>in natura</i>	114
4.3.2	Estudo cinético da lignina <i>in natura</i>	119
4.3.2.1	Modelos de reação global da lignina <i>in natura</i>	120
4.3.2.2	Tríplice cinética da lignina Kraft industrial <i>in natura</i>	124
4.3.2.3	Parâmetros termodinâmicos da lignina Kraft industrial <i>in natura</i>	128
4.4	Análise termogravimétrica das ligninas torrificadas	130
4.4.1	Decomposição térmica da lignina torrificadas	130
4.4.2	Estudo cinético das ligninas torrificadas.....	135
4.4.2.1	Modelos de reação global das ligninas torrificadas	135
4.4.2.2	Tríplice cinética das ligninas torrificadas.....	142
4.4.2.3	Parâmetros termodinâmicos das ligninas torrificadas	147
4.5	Pirólise Analítica.....	148
4.5.1	Pirólise analítica da lignina <i>in natura</i>	149
4.5.2	Pirólise analítica das ligninas torrificadas	153
4.5.3	Efeito da temperatura de reação e da adição de catalisadores na pirólise da lignina Kraft industrial <i>in natura</i>	155
4.5.3.1	Zeólita HZSM-5.....	155
4.5.3.2	Pentóxido de nióbio hidratado (HY-340)	158
4.6	Planejamento fatorial.....	161
4.7	Pirólise rápida no reator de leito fluidizado borbulhante	170
4.7.1	Propriedades do bio-óleo	170

4.7.2	Caracterização dos compostos do bio-óleo via GC/MS	171
4.7.3	Comparação do bio-óleo com a pirólise analítica.....	173
CAPÍTULO V - CONCLUSÃO		175
5.1	Conclusão	175
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	177
REFERÊNCIAS		179
APÊNDICE A		213
APÊNDICE B.....		215
APÊNDICE C		217
APÊNDICE D		220
APÊNDICE E.....		241
APÊNDICE F.....		246
APÊNDICE G.....		252
APÊNDICE H.....		255

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Oferta interna de energia: a) Comparação entre a oferta de energia renováveis no Brasil e no mundo e b) oferta de energias renováveis no Brasil entre 2011 e 2020.....	7
Figura 2.2: Matriz energética brasileira.....	8
Figura 2.3: Esquema estrutural simplificado da parede celular da biomassa lignocelulósica.	11
Figura 2.4: Estrutura básica da celulose.....	12
Figura 2.5: Compostos da degradação da celulose.....	13
Figura 2.6 - Estrutura de alguns componentes da hemicelulose (a) Glicose, (b) Galactose, (c) Manose, (d) Xilose, (e) Arabinose e (f) Ácido Glucurônico.....	14
Figura 2.7: Compostos da degradação da hemicelulose.....	15
Figura 2.8: Estrutura básica da lignina.....	16
Figura 2.9: Unidades estruturais da lignina.....	17
Figura 2.10: Principais ligações da estrutura molecular da lignina.....	18
Figura 2.11: Processos de separação da lignina.....	19
Figura 2.12: Compostos da degradação da lignina.....	21
Figura 2.13: Processos de conversão termoquímica.....	23
Figura 2.14: Reações do processo de pirólise.....	28
Figura 2.15: Configuração típica do reator de leito fluidizado borbulhante.....	32
Figura 2.16: Configuração típica do reator de leito fluidizado circulante.....	34
Figura 2.17: Configuração típica do reator ablativo.....	35
Figura 2.18: Configuração básica do reator rosca sem fim.....	36
Figura 2.19: Reator de pirólise solar.....	37
Figura 2.20: Reator de pirólise micro-ondas.....	38
Figura 2.21: Bio-óleo da pirólise rápida.....	39
Figura 2.22: Aplicações do bio-óleo.....	40
Figura 2.23: Biochar da pirólise rápida.....	41
Figura 2.24: Reações do processo de pirólise catalítica.....	42
Figura 2.25: Esquema simplificado do sistema Py-GC/MS.....	48
Figura 2.26: Esquema simplificado do analisador termogravimétrico.....	51
Figura 2.27: Tipos de programas de aquecimento para TG.....	52
Figura 3.1: Amostra de lignina Kraft industrial.....	61

Figura 3.2: Amostras de ligninas <i>in natura</i> e torrificadas.....	61
Figura 3.3: FTIR lignina <i>in natura</i> e torrificadas a 453 e 613 K.	62
Figura 3.4: Caracterização realizada na amostra de lignina Kraft industrial.	63
Figura 3.5: Analisador termogravimétrico (Shimadzu, modelo DTG–60H).	72
Figura 3.6: Fluxograma para o cálculo da energia de ativação pelos métodos FDM, OFW, MCR e STK.....	75
Figura 3.7: Fluxograma para o cálculo da energia de ativação pelo método VZY..	75
Figura 3.8: Sistema simplificado do reator capilar com a amostra de lignina Kraft industrial.	79
Figura 3.9: Micropirólizador acoplado ao cromatógrafo gasoso e ao espectrômetro de massas.	80
Figura 3.10: Distribuição granulométrica e morfologia dos catalisadores.....	82
Figura 3.11: Difração de raio-X dos catalisadores.	82
Figura 3.12: Sistema ligado às variáveis (fatores, respostas e variáveis não-controladas).	83
Figura 3.13: Unidade experimental de pirólise rápida de leito fluidizado.	86
Figura 4.1: DRX da lignina Kraft industrial.....	90
Figura 4.2: MEV da lignina Kraft industrial.	91
Figura 4.3: Amplificações do MEV da lignina Kraft industrial.....	92
Figura 4.4: Distribuição granulométrica da lignina Kraft industrial.	93
Figura 4.5: Análise imediata para diversas ligninas.....	96
Figura 4.6: Análise elementar para diversas ligninas.....	98
Figura 4.7: Difração de raio-X das ligninas torrificadas.	103
Figura 4.8: MEV das ligninas torrificadas.	104
Figura 4.9: FTIR das amostras de ligninas <i>in natura</i> e torrificadas.....	105
Figura 4.10: Gráfico de Van Krevelen para as amostras de ligninas <i>in natura</i> e torrificadas.	111
Figura 4.11: Curva TG da lignina Kraft industrial <i>in natura</i>	114
Figura 4.12: Curva DTG da lignina Kraft industrial <i>in natura</i>	115
Figura 4.13: Linearização dos modelos cinéticos utilizados na determinação da E_a da lignina Kraft industrial <i>in natura</i> . (a) FDM, (b) OFW, (c) MCR, (d) STK.	121
Figura 4.14: (a) Valores de energia de ativação determinados pelos métodos FDM, OFW, MCR, STK e VZK para lignina <i>in natura</i> ; (b) coeficientes de determinação das regressões lineares dos métodos FDM, OFW, MCR e STK.....	122

Figura 4.15: Comparação dos dados experimentais e teóricos considerando o mecanismo N2. (a) curva TG; (b) curva DTG.....	128
Figura 4.16: Curvas TG e DTG das ligninas torrificadas. (a) TG da Lignina493; (b) DTG da Lignina493; (c) TG da Lignina533; (d) DTG da Lignina533; (e) TG da Lignina573; (f) DTG da Lignina573.....	131
Figura 4.17: Linearização dos modelos cinéticos utilizados na determinação da E_a da Lignina493. (a) FDM, (b) OFW, (c) MCR, (d) STK.....	136
Figura 4.18: Linearização dos modelos cinéticos utilizados na determinação da E_a da Lignina533. (a) FDM, (b) OFW, (c) MCR, (d) STK.....	137
Figura 4.19: Linearização dos modelos cinéticos utilizados na determinação da E_a da Lignina573. (a) FDM, (b) OFW, (c) MCR, (d) STK.....	138
Figura 4.20: Valores de energia de ativação e coeficientes de determinação das regressões lineares obtidos pelos métodos FDM, OFW, MCR, STK e VZK para as ligninas torrificadas. (a) E_a para Lignina493; (b) R^2 para Lignina493; (c) E_a para Lignina533; (d) R^2 para Lignina533; (e) E_a para Lignina573; (f) R^2 para Lignina573.	139
Figura 4.21: Comparação dos dados experimentais e teóricos. (a) curva TG da Lignina493 com N2; (b) curva DTG da Lignina493 com N2; (c) curva TG da Lignina533 com N2; (d) curva DTG da Lignina533 com N2; (e) curva TG da Lignina573 com D4; (f) curva DTG da Lignina573 com D4.....	146
Figura 4.22: Pirólise analítica da lignina Kraft industrial in natura.	150
Figura 4.23: Pirólise analítica das ligninas torrificadas.	153
Figura 4.24: Pirólise catalítica da lignina Kraft industrial com zeólita HZSM-5.	156
Figura 4.25: Pirólise catalítica da lignina Kraft industrial com HY-340.	159
Figura 4.26: Análise de contorno dos modelos empíricos.	168
Figura 4.27: Comparação dos produtos formados na micropirólise das ligninas <i>in natura</i> e torrificada com os compostos presentes no bio-óleo.....	174
Figura A.1: Unidade utilizada na torrefação da lignina Kraft industrial.....	214
Figura B.1: Espectros completos das ligninas.....	216

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição média percentual dos componentes majoritários de algumas biomassas lignocelulósicas.	11
Tabela 2.2: Proporção das principais ligação da lignina.	18
Tabela 2.3: Tipos de processos, condições operacionais e rendimentos dos produtos.	29
Tabela 2.4: Algumas zeólitas aplicadas como catalisadores na pirólise rápida catalítica.	45
Tabela 2.5: Equações de alguns modelos cinéticos.	56
Tabela 2.6: Funções de conversão aplicada a reações em fase sólida.	57
Tabela 3.1: Rendimento sólido da torrefação da lignina Kraft industrial de acordo com a temperatura.	62
Tabela 3.2: Propriedade dos catalisadores.	81
Tabela 3.3: Planejamento experimental utilizado neste trabalho.	84
Tabela 3.4: Variáveis com a correspondente codificação	84
Tabela 4.1: Densidades real, aparente e <i>bulk</i> da lignina Kraft industrial.	89
Tabela 4.2: Ajuste dos modelos de distribuição granulométrica.	94
Tabela 4.3: Resultados da análise imediata da lignina.	94
Tabela 4.4: Resultados da análise elementar da lignina.	97
Tabela 4.5: Compostos inorgânicos presentes nas cinzas da lignina.	99
Tabela 4.6: Densidade energética da lignina e de outros combustíveis.	101
Tabela 4.7: Densidade real das ligninas torrificadas.	102
Tabela 4.8: Atribuições das bandas para os espectros FTIR das amostras de lignina Kraft industrial in natura e torrificadas.	106
Tabela 4.9: Resultados da análise imediata das ligninas torrificadas.	108
Tabela 4.10: Resultados da análise elementar das ligninas torrificadas.	109
Tabela 4.11: Compostos inorgânicos presentes nas cinzas das ligninas torrificadas.	112
Tabela 4.12: Poder calorífico superior e inferior das ligninas torrificadas.	113
Tabela 4.13: Quantificação dos parâmetros das curvas TG.	118
Tabela 4.14: Quantificação dos parâmetros das curvas DTG.	119
Tabela 4.15: Síntese das energias de ativação para lignina Kraft industrial.	123

Tabela 4.16: Desvio médio percentual (DMP) entre as master plots teóricas e experimentais para o método de FDM considerando as taxas de aquecimento 5, 15 e 25 K min ⁻¹ para a lignina Kraft industrial <i>in natura</i>	125
Tabela 4.17: Diferença percentual entre a energia de ativação global e a obtida pelos métodos isoconversionais para a lignina Kraft industrial <i>in natura</i>	126
Tabela 4.18: Desvios médios percentuais (DMP) das curvas TG e DTG para a função de conversão teórica e experimental considerando as taxas de aquecimento 5, 15 e 25 K min ⁻¹ para a lignina Kraft industrial <i>in natura</i>	127
Tabela 4.19: Síntese dos parâmetros termodinâmicos da lignina Kraft industrial <i>in natura</i> para o método de Friedman.	129
Tabela 4.20: Perda de massa no estágio de desidratação das ligninas torrificadas.	132
Tabela 4.21: Perda de massa no estágio de volatilização das ligninas torrificadas.	133
Tabela 4.22: Quantificação dos parâmetros das curvas DTG das ligninas torrificadas.	134
Tabela 4.23: Perda de massa no estágio de carbonização das ligninas torrificadas.	135
Tabela 4.24: Síntese das energias de ativação para as ligninas torrificadas.	141
Tabela 4.25: Desvio médio percentual (DMP) entre as master plots teóricas e experimentais considerando as taxas de aquecimento 5, 15 e 25 K min ⁻¹ para as ligninas torrificadas.	143
Tabela 4.26: Desvios médios percentuais (DMP) das curvas TG e DTG para a função de conversão teórica e experimental considerando as taxas de aquecimento 5, 15 e 25 K min ⁻¹ para as ligninas torrificadas.	144
Tabela 4.27: Síntese dos parâmetros termodinâmicos das ligninas torrificadas.	147
Tabela 4.28: Principais compostos gerados na micropirólise da lignina <i>in natura</i>	151
Tabela 4.29: Planejamento fatorial da Lignina493 para HZSM-5.	161
Tabela 4.30: Planejamento fatorial da Lignina533 para HZSM-5.	162
Tabela 4.31: Planejamento fatorial da Lignina573 para HZSM-5.	162
Tabela 4.32: Planejamento fatorial da Lignina493 para HY-340.....	162
Tabela 4.33: Planejamento fatorial da Lignina533 para HY-340.....	163
Tabela 4.34: Planejamento fatorial da Lignina573 para HY-340.....	163
Tabela 4.35: Resultados das otimizações.	169
Tabela 4.36: Resultados das otimizações com redução de 10%.....	170
Tabela 4.37: Propriedades do bio-óleo obtido na pirólise rápida da Lignina573.....	170
Tabela 4.38: Principais compostos presentes no bio-óleo obtido na pirólise da Lignina573.	172
Tabela C.1: Quantificação dos parâmetros das curvas TG da lignina <i>in natura</i>	218

Tabela C.2: Quantificação dos parâmetros das curvas TG da lignina torrificada a 493 K. ...	218
Tabela C.3: Quantificação dos parâmetros das curvas TG da lignina torrificada a 533 K. ...	219
Tabela C.4: Quantificação dos parâmetros das curvas TG da lignina torrificada a 573 K. ...	219
Tabela D.1: Resultados da linearização e E_a da lignina <i>in natura</i> para o modelo FDM.	221
Tabela D.2: Resultados da linearização e E_a da lignina <i>in natura</i> para o modelo OFW.	222
Tabela D.3: Resultados da linearização e E_a da lignina <i>in natura</i> para o modelo MCR.	223
Tabela D.4: Resultados da linearização e E_a da lignina <i>in natura</i> para o modelo STK.	224
Tabela D.5: Resultados da E_a da lignina <i>in natura</i> para o modelo VZY.	225
Tabela D.6: Resultados da linearização e E_a da Lignina493 para o modelo FDM.	226
Tabela D.7: Resultados da linearização e E_a da Lignina493 para o modelo OFW.	227
Tabela D.8: Resultados da linearização e E_a da Lignina493 para o modelo MCR.	228
Tabela D.9: Resultados da linearização e E_a da Lignina493 para o modelo STK.	229
Tabela D.10: Resultados da E_a da Lignina493 para o modelo VZY.	230
Tabela D.11: Resultados da linearização e E_a da Lignina533 para o modelo FDM.	231
Tabela D.12: Resultados da linearização e E_a da Lignina533 para o modelo OFW.	232
Tabela D.13: Resultados da linearização e E_a da Lignina533 para o modelo MCR.	233
Tabela D.14: Resultados da linearização e E_a da Lignina533 para o modelo STK.	234
Tabela D.15: Resultados da E_a da Lignina533 para o modelo VZY.	235
Tabela D.16: Resultados da linearização e E_a da Lignina573 para o modelo FDM.	236
Tabela D.17: Resultados da linearização e E_a da Lignina573 para o modelo OFW.	237
Tabela D.18: Resultados da linearização e E_a da Lignina573 para o modelo MCR.	238
Tabela D.19: Resultados da linearização e E_a da Lignina573 para o modelo STK.	239
Tabela D.20: Resultados da E_a da Lignina573 para o modelo VZY.	240
Tabela E.1: Parâmetros termodinâmicos da lignina Kraft industrial <i>in natura</i> considerando o método de FDM.	242
Tabela E.2: Parâmetros termodinâmicos da Lignina493 considerando o método de VZY. .	243
Tabela E.3: Parâmetros termodinâmicos da Lignina533 considerando o método de FDM. .	244
Tabela E.4: Parâmetros termodinâmicos da Lignina573 considerando o método de VZY. .	245
Tabela F.1: Efeito da temperatura na pirólise analítica da lignina Kraft industrial <i>in natura</i>	247
Tabela F.2: Efeito da temperatura e da adição de HZSM-5 (proporção catalisador/biomassa 1:1) na pirólise analítica da lignina Kraft industrial <i>in natura</i>	247
Tabela F.3: Efeito da temperatura e da adição de HZSM-5 (proporção catalisador/biomassa 5:1) na pirólise analítica da lignina Kraft industrial <i>in natura</i>	248

Tabela F.4: Efeito da temperatura e da adição de HZSM-5 (proporção catalisador/biomassa 10:1) na pirólise analítica da lignina Kraft industrial <i>in natura</i>	248
Tabela F.5: Efeito da temperatura e da adição de HY-340 (proporção catalisador/biomassa 1:1) na pirólise analítica da lignina Kraft industrial <i>in natura</i>	249
Tabela F.6: Efeito da temperatura e da adição de HY-340 (proporção catalisador/biomassa 5:1) na pirólise analítica da lignina Kraft industrial <i>in natura</i>	249
Tabela F.7: Efeito da temperatura e da adição de HY-340 (proporção catalisador/biomassa 10:1) na pirólise analítica da lignina Kraft industrial <i>in natura</i>	250
Tabela F.8: Efeito da temperatura na pirólise analítica da lignina Kraft industrial após torrefação a 493 K.	250
Tabela F.9: Efeito da temperatura na pirólise analítica da lignina Kraft industrial após torrefação a 533 K.	251
Tabela F.10: Efeito da temperatura na pirólise analítica da lignina Kraft industrial após torrefação a 573 K.	251
Tabela G.1: Parâmetros das regressões para a Lignina493 com HZSM-5.....	253
Tabela G.2: Parâmetros das regressões para a Lignina493 com HY-340.	253
Tabela G.3: Parâmetros das regressões para a Lignina533 com HZSM-5.....	253
Tabela G.4: Parâmetros das regressões para a Lignina533 com HY-340.	254
Tabela G.5: Parâmetros das regressões para a Lignina573 com HZSM-5.....	254
Tabela G.6: Parâmetros das regressões para a Lignina573 com HY-340	254

LISTA DE ABREVIACOES E SMBOLOS

Abreviaoes

ACD	cidos
ALC	lcoois
ALD	Aldeídos
ASTM	American Society for Testing and Materials
BTEX	Compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos
CET	Cetonas
DMP	Desvio médio percentual
DP	Desvio padrão
DRX	Difraco de raio-X
DTG	Derivada da curva de perda de massa
EDXRF	Espectrometria de fluorescência de raio-X por dispersão de energia
Elem.	Elemento
EST	steres
ETE	teres
EXP.	Número do experimento
FEN	Fenóis
FDM	Método isoconversional de Friedman
FRX	Fluorescência de raio-X
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
GC/MS	Cromatógrafo gasoso/espectrômetro de massas
GGs	Modelo de distribuio granulométrica Gates/Gaudin/Shumman
HCA	Hidrocarbonetos aromáticos
ICTAC	Comitê de Cinética da Confederao Internacional de Análise Térmica e Calorimetria
IS	ndice de similaridade
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
KAS	Kissinger–Akahira–Sunose
LAMEV	Laboratório multiusuário de microscopia eletrônica de varredura da FEQUI/UFU

LAMIQ	Laboratório multiusuário do Instituto de Química da UFU
Lignina493	Lignina torrificada a 493 K
Lignina533	Lignina torrificada a 533 K
Lignina573	Lignina torrificada a 573 K
MCR	Método isoconversional de Coats-Redfern modificado
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
OFW	Método isoconversional de Ozawa–Flynn–Wall
Óx.	Óxido
OTR	Outros
Py-GC/MS	Pirolisador acoplado a cromatógrafo gasoso/espectrômetro de massas
RRB	Modelo distribuição granulométrica Rosin/Rammeler/Bennet
SLF	Sulfonados
STK	Método isoconversional de Starink
TG	Curva de perda de massa ou termogravimétrica
VZY	Método isoconversional de Vyazovkin
ZSM–5	Zeolite Socony Mobil – 5

Símbolos

A	Fator pré-exponencial de Arrhenius	[depende da ordem da reação]
b	Número de níveis	[-]
C	Razão catalisador/biomassa	[mg de catalisador/mg de biomassa]
d_{10}	10% das partículas possui diâmetro igual ou inferior ao d_{10}	[μm]
d_{50}	50% das partículas possui diâmetro igual ou inferior ao d_{50}	[μm]
$d_{63,2}$	63,2% das partículas possui diâmetro igual ou inferior ao $d_{63,2}$	[μm]
d_{90}	90% das partículas possui diâmetro igual ou inferior ao d_{90}	[μm]
$d_{m\acute{a}x}$	100% das partículas possui diâmetro igual ou inferior ao $d_{m\acute{a}x}$	[μm]
d_p	Diâmetro da partícula	[μm]
da/dt	Taxa de conversão do processo	[-]
dW/dt	Velocidade máxima de reação	[s^{-1}]
E_a	Energia de ativação	[J mol^{-1}]
h_g	Calor latente do vapor	[MJ kg^{-1}]
k	Número de fatores	[-]
$k(T)$	Constante de velocidade de conversão	[-]

m_c	Massa do cadinho	[g]
m_f	Massa residual no fim da análise	[g]
m_{fca}	Massa final do conjunto cadinho com a amostra	[g]
m_i	Massa inicial da amostra	[g]
m_{ica}	Massa inicial do conjunto cadinho com a amostra	[g]
m_p	Massa do picnômetro	[g]
m_s	Massa de sólidos	[g]
m_t	Massa da amostra no instante t determinado	[g]
n'	Parâmetro do modelo de distribuição granulométrica	[-]
P	Pressão	[kPa]
PCI	Poder calorífico inferior	[MJ kg ⁻¹]
PCS	Poder calorífico superior	[MJ kg ⁻¹]
R	Constante universal dos gases	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
R ²	Coefficiente de determinação	[-]
RE	Rendimento energético	[%]
RM	Rendimento mássico	[%]
RT	Tempo de retenção	[min]
t	Tempo	[s]
T	Temperatura	[K]
T_{CF}	Teor de carbono fixo	[%]
T_{CZ}	Teor de cinzas	[%]
T_g	Temperatura de transição vítrea	[K]
T_{MV}	Teor de materiais voláteis	[%]
T_P	Temperatura de pirólise	[K]
U	Teor de umidade	[%]
V_{bulk}	Volume da proveta	[cm ³]
V_e	Volume do éter	[cm ³]
V_p	Volume do picnômetro	[cm ³]
w	Fração mássica	[-]
X	Fração acumulativa das partículas na distribuição granulométrica	[-]
x_i	Fator independente codificado	[-]
x_j	Fator independente codificado	[-]
x_1	Forma codificada para variável temperatura de pirólise	[-]
x_2	Forma codificada para variável razão catalisador/biomassa	[-]

y Resposta do planejamento experimental

$\%HCA$	Porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos	[%]
$\%HCA_{HZMS-5}$	Porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos com a zeólita HZSM-5	[%]
$\%HCA_{HY-340}$	Porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos com o ácido nióbio HY-340	[%]
$f(\alpha)$	Função de conversão diferencial	[-]
$g(\alpha)$	Função de conversão integral	[-]
α	Conversão	[-]
β	Taxa de aquecimento	[K min ⁻¹]
β_0	Coefficiente de regressão para a média	[-]
β_i	Coefficiente de regressão para o termo linear	[-]
β_{ii}	Coefficiente de regressão para o termo de interação quadrática	[-]
β_{ij}	Coefficiente de regressão para o termo de interação cruzado	[-]
ΔG	Varição da energia livre de Gibbs	[kJ mol ⁻¹]
ΔH	Varição da entalpia	[kJ mol ⁻¹]
ΔS	Varição da entropia	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
ε	Erro do ajuste	[-]
ρ_s	Densidade real	[g cm ⁻³]
ρ_{ap}	Densidade aparente	[g cm ⁻³]
ρ_{bulk}	Densidade <i>bulk</i>	[g cm ⁻³]

RESUMO

A lignina Kraft é um resíduo industrial da produção de papel e celulose que pode ser aproveitada como matéria-prima para obtenção de compostos químicos de elevado interesse industrial através da conversão termoquímica, como a pirólise catalítica. A fim de melhorar as características da lignina no processo de pirólise, utilizou-se à torrefação como pré-tratamento térmico da lignina. O presente estudo teve como objetivo avaliar a influência dos catalisadores (HZSM-5 e HY-340) na desoxigenação dos constituintes na fase de vapor da pirólise catalítica da lignina Kraft *in natura* e torrificada (493, 533 e 573 K) para a produção de hidrocarbonetos aromáticos e determinar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos do estágio de volatilização destas amostras. Realizou-se a caracterização física, química e térmica, além da tríplice cinética das ligninas *in natura* e torrificadas. Realizou-se a micropirólise (723, 823 e 923 K) da lignina *in natura* sem e com catalisadores (HZSM-5 e HY-340) em diferentes razões mássicas catalisador/biomassa (1:1, 5:1 e 10:1) para identificação dos compostos produzidos na pirólise. Foram realizados os planejamentos fatoriais 3^k com as ligninas torrificadas para avaliar os efeitos das variáveis independentes (temperatura de pirólise e proporção catalisador/biomassa) na produção de hidrocarbonetos aromáticos. A lignina torrificada a 573 K foi utilizada na pirólise rápida (823 K) em reator de leito fluidizado e o bio-óleo produzido foi caracterizado. Os resultados da caracterização física, química e térmica das ligninas demonstram características desejáveis para o processo de pirólise, como por exemplo, elevado teor de materiais voláteis e alto poder calorífico. Os resultados das *master plots* mostraram que o modelo de segunda ordem de reação (N2) representam a cinética de decomposição da lignina *in natura* e torrificada (493 e 533 K), enquanto o modelo tridimensional de Ginstling–Brounshtein (D4) representou a cinética de decomposição da lignina torrificada a 573 K. Ainda de acordo com as *master plots*, a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial de Arrhenius (A) para a lignina *in natura* foram $106,05 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $3,64 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Para a lignina torrificada a 493 K a E_a foi $130,91 \text{ kJ mol}^{-1}$ e o A foi $3,10 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Para a lignina torrificada a 533 K a E_a foi $137,20 \text{ kJ mol}^{-1}$ e o A foi $4,10 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Para a lignina torrificada a 573 K a E_a foi $176,81 \text{ kJ mol}^{-1}$ e o A foi $4,64 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. Os ensaios de micropirólise mostraram que os vapores pirolíticos são formados por compostos oxigenados, principalmente fenóis, com o máximo de 74% fenóis a 923 K para lignina *in natura*. A pirólise catalítica proporcionou a desoxigenação dos vapores atingindo o valor máximo de 57,84% obtido na condição experimental de 10:1 a 923 K com HZSM-5, bem como 87,24% e 86,75% com o HY-340 na razão catalisador/biomassa de 10:1 a 823 e 923 K, respectivamente. Os resultados dos planejamentos fatoriais mostraram a influência das variáveis independentes na formação de hidrocarbonetos aromáticos. Observou-se nos planejamentos que a máxima proporção catalisador/biomassa proporcionou as maiores porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos. As máximas porcentagens com HZSM-5 foram 41,95; 53,72 e 92,84% e com o HY-340 foram 29,29; 50,02 e 90,02% para as ligninas torrificadas a 493, 533 e 573 K, respectivamente. Por fim, a análise das propriedades do bio-óleo comprovou que, para sua utilização como combustível, é necessário realizar o *upgrading* devido à elevada acidez e à presença de compostos oxigenados. Conclui-se que a lignina apresenta potencial para a geração de compostos de interesse industrial e que a utilização dos catalisadores HZSM-5 e HY-340 proporcionou reações de desoxigenação e aumentou a seletividade para hidrocarbonetos aromáticos.

Palavras-chave: lignina; catalisadores; tríplice cinética; torrefação; pirólise.

ABSTRACT

Kraft lignin is an industrial waste of pulp and paper production that can be used as raw material to obtain chemical compounds of high industrial interest through thermochemical conversion, such as catalytic pyrolysis. In order to improve the characteristics of lignin in the pyrolysis process, torrefaction was used as thermal pretreatment of lignin. The present study aimed to evaluate the influence of catalysts (zeolite HZSM-5 and niobium acid HY-340) on the deoxygenation of constituents in the vapor phase of catalytic pyrolysis of industrial Kraft raw and torrefied (493, 533 and 573 K) lignin to produce aromatic hydrocarbons and determine the kinetic and thermodynamic parameters of the volatilization stage of these samples. The physical, chemical and thermal characterization was carried out, as well as the triplet kinetics of the raw and torrefied lignins. Analytical pyrolysis (723, 823 and 923 K) of raw lignin was performed without and with acid catalysts (HZSM-5 and HY-340) in different catalyst/biomass mass ratios (1:1, 5:1 and 10:1) to identify the pyrolysis products. A 3^k factorial design was performed considering the torrefied lignins to evaluate the effects of the independent variables (pyrolysis temperature and catalyst/biomass ratio) on the production of aromatic hydrocarbons. Torrefied lignin at 573 K was used in fast pyrolysis (823 K) in fluidized bed reactor and produced bio-oil was characterized. The results of the physical, chemical and thermal characterization of lignins demonstrate compatible characteristics for the pyrolysis process, for example, high content of volatile materials and high calorific value. The results of the master plots showed that the second-order reaction model (N2) represents the decomposition kinetics of raw and torrefied lignin (493 and 533 K), while the three-dimensional Ginstling–Brounshtein model (D4) represented the kinetics of decomposition the torrefied lignin at 573 K. Still according to the master plots, the activation energy (E_a) and the Arrhenius pre-exponential factor (A) for the in-nature lignin were $106.05 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $3.64 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, respectively. For torrefied lignin at 493 K the E_a was $130.91 \text{ kJ mol}^{-1}$ and the A was $3.10 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. For torrefied lignin at 533 K the E_a was $137.20 \text{ kJ mol}^{-1}$ and the A was $4.10 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. For torrefied lignin at 573 K the E_a was $176.81 \text{ kJ mol}^{-1}$ and the A was $4.64 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. The analytical pyrolysis tests showed that the pyrolytic vapors are formed by oxygenated compounds, mainly phenols, with a maximum of 74% at 923 K for the raw lignin. Catalytic pyrolysis provided the deoxygenation of the vapors, reaching a maximum value of 57.84% obtained in the experimental condition of 10:1 at 923 K with HZSM-5, as well as 87.24% and 86.75% with HY-340 in the catalyst/biomass ratio of 10:1 at 823 and 923 K, respectively. The results of factorial designs showed the influence of independent variables on the formation of aromatic hydrocarbons. It was observed that the maximum catalyst/biomass ratio provided the highest percentage of aromatic hydrocarbons. The maximum percentages with HZSM-5 were 41.95, 53.72 and 92.84% and with HY-340 were 29.29, 50.02 and 90.02% for the torrefied lignins to 493, 533 and 573 K, respectively. Finally, the bio-oil analysis proved that, for its use as fuel, it is necessary to perform upgrading due to the high acidity and the presence of oxygenated compounds. It was observed that the lignin is a potential source for compounds of industrial interest and that the use of HZSM-5 and HY-340 catalysts provided deoxygenation and increased the aromatic hydrocarbons selectivity.

Keywords: lignin; catalysts; triplet kinetics; torrefaction; pyrolysis.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO



desenvolvimento sustentável é importante para garantir a qualidade de vida das gerações futuras, diminuindo a contaminação ambiental e aproveitando os resíduos agrícolas e industriais para a obtenção de energia renovável e produtos químicos. Desde a crise energética global em 1970, esforços consideráveis têm sido realizados, a fim de promover ações que visam à utilização de fontes renováveis de energia para diminuir o uso dos derivados de petróleo e propor soluções no enfrentamento às mudanças climáticas (MILIAN-LUPERÓN *et al.*, 2020; FÉLIX *et al.*, 2017; EVARISTO *et al.*, 2016).

Desta forma, a crescente demanda por energia renovável, devido ao aumento populacional, atividade industrial e questões climáticas, pode ser suprida, em parte, pela biomassa de origem florestal. Esta alternativa possui elevado potencial de ser utilizada como fonte de energia limpa e renovável em substituição aos combustíveis fósseis. A energia da biomassa é neutra no ciclo do carbono, pois o gás carbônico liberado na atmosfera durante sua queima é fixado no próximo ciclo da biomassa pela fotossíntese. A biomassa vegetal destaca-se pelas facilidades de conversão, sendo a segunda fonte de geração de energia predominante no Brasil (MILIAN-LUPERÓN *et al.*, 2020; SACCOL, *et al.*, 2020; SIMIONI *et al.*, 2018).

A biomassa lignocelulósica é composta majoritariamente por celulose, hemiceluloses e lignina e, em pequena parte, por extrativos e sais inorgânicos. A lignina é o segundo material orgânico complexo de ocorrência natural mais abundante no planeta. Tradicionalmente, a lignina é considerada um resíduo de baixo valor agregado. No entanto, a lignina pode ser usada para gerar produtos de alto valor, como gás de síntese, fibra de carbono, compostos fenólicos, hidrocarbonetos e outros. A indústria de papel e celulose é conhecida como fonte tradicional de lignina.

Em 2019, o Brasil manteve-se como o segundo maior produtor mundial de celulose (19,7 milhões de toneladas) e o décimo maior produtor mundial de papel (10,5 milhões de toneladas) (IBÁ, 2020).

Em todo o mundo, o principal método de separação da lignina é a polpação Kraft. Para cada tonelada de polpa de celulose produzida pelo processo Kraft são gerados em torno de 1,7 a 1,8 toneladas do licor negro (em massa seca) (DEMUNER *et al.*, 2021; DARMAWAN *et al.*, 2017). Desse montante gerado, cerca de 35% do conteúdo mássico total corresponde à lignina, ou seja, para cada tonelada de polpa produzida, tem-se de 595 a 630 kg de lignina Kraft disponíveis após sua recuperação desse licor (VAZ JR *et al.*, 2018).

Entre 50 e 70 milhões de toneladas de lignina são produzidas anualmente nas fábricas de papel e celulose em todo o mundo. Estima-se que, até 2030, esse número aumentará para 225 milhões de toneladas por ano (DEMUNER *et al.*, 2021; BAJWA *et al.*, 2019). Entretanto, menos de 2% das ligninas produzidas são utilizados para a produção de especialidades químicas de alto valor agregado. A maior parte é incinerada nas caldeiras de recuperação para a produção de energia utilizada no processo de produção de papel e celulose (DEMUNER *et al.*, 2019; SANTANA JÚNIOR *et al.*, 2018).

A valorização da lignina, por meio da conversão em biocombustíveis ou compostos de alto valor agregado para as indústrias, pode ser realizada por processos termoquímicos, biológicos, entre outros. Desta forma, destaca-se a pirólise como processo pelo qual a biomassa sofre degradação térmica na ausência total ou parcial de oxigênio em temperaturas entre 673 e 973 K para obtenção de produtos sólido (*biochar*), líquido (bio-óleo) e gasoso (gases não condensáveis).

Os três produtos sempre são produzidos, mas as proporções podem variar em ampla faixa pelo ajuste dos parâmetros do processo, além do tipo de matéria prima. Na pirólise rápida, o produto majoritário é o bio-óleo que pode ser utilizado como combustíveis ou fonte de produtos químicos de alto valor agregado (BRIDGWATER, 2018). Geralmente, o processo de pirólise rápida ocorre em temperaturas em torno de 773 K, com elevadas taxas de aquecimento, curto tempo de residência dos vapores formados e rápido resfriamento dos vapores. Esse processo de conversão térmica possibilita a utilização de diversos reatores para a degradação da biomassa, dentre os quais pode-se destacar o reator de leito fluidizado.

O reator de leito fluidizado borbulhante possui várias características desejáveis para o processo de pirólise rápida como, por exemplo, o bom controle da temperatura, altas taxas de transferência de calor e massa, curto tempo de residência dos vapores, entre outras. O mecanismo de funcionamento deste tipo de reator consiste na passagem do gás inerte de fluidização através do leito constituído por uma mistura, areia e biomassa, em uma velocidade superficial superior à de mínima fluidização. Desta forma, as partículas de biomassa são rapidamente aquecidas à medida que são misturadas às partículas do leito de areia previamente

aquecidas por sistema de aquecimento externo. Os vapores e o *biochar* gerados durante a degradação térmica da biomassa são retirados do reator pelo gás de fluidização. Posteriormente, esses vapores condensáveis formarão o bio-óleo. Para melhorar as características da biomassa empregada na pirólise, pode-se recorrer ao pré-tratamento térmico por meio da torrefação. Esse processo auxilia na melhora da moagem, pode reduzir a distribuição de tamanho das partículas e reduz significativamente o teor de oxigênio, devido a perda de água, dióxido de carbono e monóxido de carbono (MENG *et al.*, 2012).

Entretanto, para investigação prévia dos produtos que podem ser formados na pirólise rápida da biomassa, pode-se recorrer à pirólise analítica (micropirólise). Essa técnica permite a rápida identificação dos principais compostos gerados nas reações pirolíticas. A micropirólise possibilita melhor compreensão a respeito do comportamento da biomassa sob várias condições operacionais, o que é fundamental para analisar a viabilidade da utilização da biomassa para a produção de biocombustíveis ou produtos químicos (CARVALHO, 2016). Outra forma de avaliar o processo de pirólise da biomassa é através da análise termogravimétrica que permite identificar e quantificar os estágios de degradação térmica e a determinação dos parâmetros cinéticos, como energia de ativação, fator pré-exponencial de Arrhenius e ordem da reação, através de diversos modelos de degradação térmica dispostos na literatura.

Geralmente o bio-óleo proveniente da pirólise é composto por uma mistura de diversos compostos oxigenados, inviabilizando a sua utilização direta como combustível, devido às propriedades indesejáveis relacionadas a esses compostos. Uma forma viável de realizar a desoxigenação do bio-óleo é por meio da introdução de catalisadores no processo de pirólise. Por conseguinte, a pirólise catalítica é considerada uma adaptação da pirólise rápida, visando à melhoria da qualidade do bio-óleo produzido. Diversos catalisadores são apresentados na literatura e mostram-se eficientes na desoxigenação durante o processo de pirólise, dentre eles pode-se destacar a zeólita HZSM-5 e o pentóxido de nióbio HY-340 (CARVALHO *et al.*, 2020; SANTANA JÚNIOR *et al.*, 2019).

O presente trabalho busca contribuir com a investigação sobre o processo de pirólise rápida da lignina Kraft, avaliando o efeito de catalisadores (HZSM-5 e HY-340) e o processo de torrefação da lignina, para produção de hidrocarbonetos de valor agregado, utilizando ferramentas estatísticas em busca de condições operacionais que maximizem a produção e a qualidade dos compostos de interesse. Além de buscar contribuir com a compressão do processo de pirólise da lignina Kraft *in natura* e torrificada, através do estudo cinético que permite determinar a tríplice cinética (mecanismo de reação, energia de ativação e fator pré-exponencial

de Arrhenius) do estágio de volatilização e os parâmetros termodinâmicos para o complexo ativado.

1.1 Objetivo geral

Diante dos aspectos abordados, a fim de contribuir para o uso da pirólise catalítica como técnica de aproveitamento da lignina Kraft industrial, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar o potencial do emprego das ligninas Kraft *in natura* e torrificadas, provenientes da produção de papel e celulose, para a produção de hidrocarbonetos aromáticos de valor agregado para a indústria química, por meio da conversão termoquímica em microescala sem e com a adição de catalisadores (zeólita HZSM-5 e ácido nióbio HY-340), verificando a desoxigenação dos constituintes na fase de vapor; bem como contribuir para o projeto e otimização dos reatores de pirólise rápida através do estudo cinético dessas amostras, visando a determinação da tríplice cinética.

1.2 Objetivos específicos

Para realização do objetivo geral, teve-se como objetivos específicos:

- avaliar o potencial da aplicação da lignina Kraft industrial *in natura* e torrificada na pirólise por meio da caracterização físico-química e térmica;
- estudar a cinética de decomposição da lignina Kraft industrial *in natura* e torrificada empregando modelos de reação global (FDM, OFW, MCR, STK e VZY) para determinar a energia de ativação e os parâmetros termodinâmicos e as *master plots* para determinar a tríplice cinética (energia de ativação, fator pré-exponencial de Arrhenius e o modelo da reação);
- estudar a pirólise da lignina Kraft industrial *in natura* em microescala e investigar o melhoramento dos produtos voláteis com o uso de catalisadores (HZSM-5 e HY-340);
- analisar a influência da temperatura de pirólise e razão catalisador/biomassa na produção de hidrocarbonetos aromáticos, por meio do planejamento fatorial 3^k para as amostras de ligninas torrificadas;
- realizar a pirólise rápida da amostra de lignina Kraft industrial torrificada no reator de leito fluidizado borbulhante;

- realizar a análise qualitativa do bio-óleo produzido na pirólise rápida da lignina Kraft industrial torrificada.

1.3 Estrutura da tese

A seguir são apresentados os capítulos referentes ao desenvolvimento do estudo:

Neste capítulo foi realizada a apresentação geral desta tese, com a inovação do estudo e os objetivos para o seu desenvolvimento.

No capítulo II, denominado “Revisão Bibliográfica”, é apresentada a revisão de literatura a respeito da matriz energética brasileira, biomassa lignocelulósica, processos de conversão (destacando-se a torrefação e a pirólise), análise térmica da degradação da biomassa e contribuições da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia no desenvolvimento dos estudos sobre pirólise.

No capítulo III, denominado “Material e Métodos”, são apresentados os materiais e as metodologias utilizadas nas análises de caracterização física, química e térmica da lignina Kraft industrial *in natura* e torrificadas, bem como os processos de pirólise analítica (com e sem catalisador) e pirólise rápida da biomassa em reator de leito fluidizado.

No capítulo IV, denominado “Resultados e Discussão”, são apresentados os resultados e discussão referentes à caracterização das amostras de lignina, a determinação da energia de ativação, dos parâmetros termodinâmicos e da tríplice cinética das ligninas *in natura* e torrificadas, a influência da temperatura de pirólise e proporção catalisador/biomassa na pirólise analítica da lignina Kraft industrial. Ainda neste capítulo, são mostrados os resultados do planejamento fatorial 3^k realizado com a lignina torrificada e dois catalisadores; e a caracterização do bio-óleo produzido através da pirólise rápida da lignina torrificada.

No capítulo V, denominado “Conclusão”, são apresentadas as principais conclusões relativas à caracterização física, química e térmica das ligninas *in natura* e torrificadas, ao estudo das ligninas, a pirólise analítica, ao planejamento fatorial 3^k e caracterização do bio-óleo produzido na unidade de pirólise rápida.

Por fim, após esses capítulos estão relacionadas as referências bibliográficas consultadas e os apêndices referentes às etapas envolvidas nesta pesquisa.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA



este capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica a respeito da matriz energética brasileira, biomassa lignocelulósica, processos de conversão, catalisadores, pirólise analítica, análise termogravimétrica e contribuições da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia no desenvolvimento dos estudos sobre pirólise.

2.1 Matriz energética brasileira

A demanda por energia e novas tecnologias vem aumentando com o rápido crescimento da população. As principais fontes de energia na maioria dos países são baseadas em combustíveis fósseis (como por exemplo, o petróleo, gás natural, carvão etc.) que, infelizmente, provocam diversos efeitos negativos ao meio ambiente, como o aquecimento global. Esta preocupação tem levado os países à necessidade de buscarem fontes de energia renováveis (BRITO, 2007; SAMEERODDIN *et al.*, 2021). A bioenergia tem sido amplamente estudada e desenvolvida para diminuir a emissão de gases do efeito estufa e atender à crescente demanda de energia (WANG *et al.*, 2021).

A matriz energética brasileira é relativamente diversificada. Após a Segunda Guerra Mundial, no início da década de 1950, com o início da era nuclear, o Brasil passou a investir no desenvolvimento de usinas nucleares para geração de energia elétrica. Posteriormente na década de 1970, com a crise do petróleo, o Brasil decidiu, para não ficar excessivamente dependente da importação de petróleo, iniciar o Programa Proálcool. Em 2002, o Governo Brasileiro iniciou o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, de modo que em 2005 editou o decreto que estabeleceu a adição obrigatória e gradual de biodiesel ao diesel fóssil até a proporção de 5% (v/v) de biodiesel ao diesel (B5). Já em 2008, o Brasil encontrou formas de explorar o petróleo convencional e o gás natural associado no Pré-sal. Os biocombustíveis alternativos implantados na matriz energética brasileira, em conjunto com as formas renováveis

de geração de energia elétrica (como hidrelétricas e energia eólica), conferem ao Brasil uma posição ímpar no sistema de matriz energética global (ROCHA *et al.*, 2015).

Historicamente, o Brasil destaca-se por ser um país com alto percentual de fontes renováveis de energia em sua oferta interna, conforme mostra a Figura 2.1. Nos últimos anos, a participação das fontes renováveis na matriz energética brasileira, manteve-se estável com valores superiores a 39% (BRASIL, 2021).

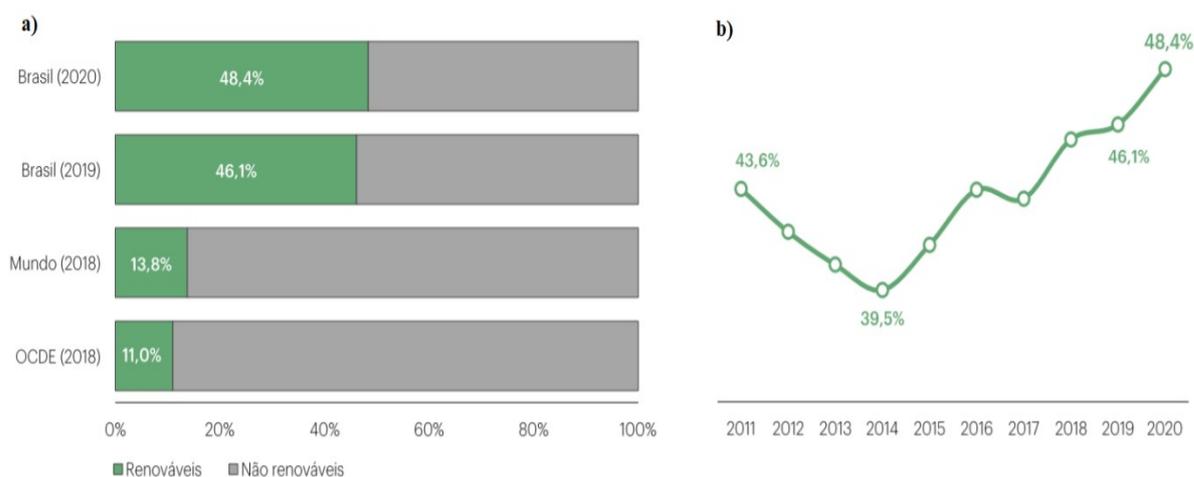


Figura 2.1: Oferta interna de energia: a) Comparação entre a oferta de energia renováveis no Brasil e no mundo e b) oferta de energias renováveis no Brasil entre 2011 e 2020.

Em 2020, a matriz energética brasileira foi composta de 51,6% de fontes não renováveis e 48,4% de fontes renováveis, conforme Figura 2.2. As fontes não renováveis foram compostas por petróleo e seus derivados (33,1%), gás natural (11,8%), carvão mineral e derivados (4,9%), urânio e derivados (1,3%) e outras fontes (0,6%). Já as fontes renováveis foram a hidráulica (12,6%), madeira e carvão vegetal (8,9%), derivados da cana-de-açúcar (19,1%) e outras fontes (7,7%). Na categoria de outras fontes, podem-se destacar lixívia (43,1%), biodiesel (23,8), energia eólica (22,1%) e energia solar (4,2%) (BRASIL, 2021).

Com o esgotamento dos combustíveis fósseis, a escassez dos recursos tradicionais e as crescentes restrições ambientais, as matérias-primas de vários processos industriais estão mudando rapidamente e atraindo o interesse mundial pela utilização dos recursos de biomassa. Por exemplo, misturas de diferentes materiais, como resíduos, biomassas, carvão etc. são as matérias-primas típicas para a produção de energia ou produtos químicos. Este aspecto torna o desenvolvimento de novas tecnologias que consigam conservar os recursos naturais, aceitar a variabilidade intrínseca das matérias-primas, serem seguras e verdes, além de outras demandas, uma necessidade para atender a sociedade. Para alcançar esse objetivo, é extremamente

importante compreender bem as novas tecnologias propostas e avaliar cuidadosamente o seu desempenho e impactos nos produtos finais em comparação com os processos tradicionais (FARAG *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2007).



Figura 2.2: Matriz energética brasileira (BRASIL, 2021).

O crescente interesse na energia da biomassa é impulsionado por diversos fatores, dentre os quais: (1) contribui para a redução da pobreza nos países em desenvolvimento, (2) atende às necessidades de energia em todos os momentos, sem dispendiosos dispositivos de conversão, (3) pode fornecer energia de diversas formas (combustíveis líquidos e gasosos, calor e eletricidade), (4) é uma forma de energia neutra em dióxido de carbono (CO_2), além de poder atuar como fixadoras de carbono e (5) ajuda a restaurar terras improdutivas e degradadas, aumentando a biodiversidade, a fertilidade do solo e a retenção de águas pluviais (DEMIRBAS *et al.*, 2009).

Desta forma, a energia renovável provém de processos ou fontes naturais que estão sendo continuamente reabastecidas, como energia solar, energia eólica, biomassa entre outras. Essas fontes são ilimitadas, ao contrário dos combustíveis fósseis (SAMEERODDIN *et al.*, 2021).

A biomassa é uma fonte de energia renovável com o maior potencial de contribuir com as necessidades de energia da sociedade moderna, tanto para os países industrializados quanto para os países em desenvolvimento em todo o mundo, e sua importância aumentará à medida que a política e estratégia energética nacional se concentram mais fortemente nas fontes renováveis e na conservação ambiental (DEMIRBAS *et al.*, 2009).

2.2 Biomassa

De acordo com a definição dos regulamentos nacionais de segurança energética dos Estados Unidos, a biomassa refere-se aos materiais orgânicos renováveis, incluindo produtos agrícolas e resíduos agrícolas, madeira e resíduos de madeira, resíduos de animais, resíduos urbanos e plantas aquáticas. Basicamente, a biomassa é sintetizada no processo de fotossíntese, que necessita de energia solar, água e dióxido de carbono. Devido às suas características renováveis mais importantes, a biomassa também é conhecida como recurso renovável (CHEN, 2014).

Desta forma, a biomassa é uma fonte de energia renovável que tem o potencial para geração de calor, energia e combustíveis substituintes aos combustíveis fósseis, bem como, pode ser utilizada para a produção de diversos produtos químicos de valor agregado. Além de ser um material neutro em carbono que não interfere na cadeia alimentar, mas reduz a emissão de carbono, já que sua formação está intimamente ligada à fotossíntese, direta ou indiretamente, e inclui todos os animais, plantas e micróbios, bem como matéria orgânica derivada, excretada ou metabolizada a partir de ou por esses organismos vivos (RYU *et al.*, 2019; DHYANI e BHASKAR, 2019; GUEDES *et al.*, 2018; WANG e LOU, 2016).

A biomassa é composta principalmente por três elementos: carbono, hidrogênio e oxigênio, cujo conteúdo total geralmente ultrapassa 95% em massa. Ela também contém pequenas quantidades de nitrogênio e enxofre, que geralmente são reconhecidos como derivados das proteínas residuais no protoplasma no estágio inicial de crescimento de uma célula. A biomassa ainda contém alguns elementos inorgânicos como potássio, cálcio, sódio, magnésio, alumínio, ferro, cobre etc. na forma de compostos inorgânicos. Além disso, o teor de potássio e cálcio é significativamente maior que de outros elementos. O teor de potássio é relativamente maior na biomassa herbácea como a palha, enquanto a madeira contém mais cálcio. Além disso, a biomassa ainda pode diferir na aparência e nas características da reação, mesmo com composições químicas semelhantes (WANG e LOU, 2016).

De acordo com Khan *et al.* (2009), a biomassa pode ser classificada por duas abordagens, uma com base na origem e outra baseada em suas propriedades. Dessa forma, a classificação com base na origem, é dividida em quatro classes principais:

1. Resíduos primários: subprodutos de culturas alimentares e produtos florestais (madeira, palha, cereais, milho, etc.).

2. Resíduos secundários: subprodutos do processamento de biomassa para produção de produtos alimentícios ou materiais de biomassa (serrarias e fábricas de papel, indústrias de alimentos e bebidas, sementes de damasco etc.).

3. Resíduos terciários: subprodutos de produtos derivados de biomassas usadas (resíduos e madeira de demolição etc.).

4. Culturas energéticas.

Por sua vez, a classificação com base nas propriedades pode ser categorizada em seis modalidades:

1. Madeira e combustível lenhoso (madeira de folhosa e conífera, madeira de demolição).

2. Combustíveis herbáceos (palha, gramíneas, talos etc.).

3. Resíduos (lodo de esgoto, combustível derivado de resíduos etc.).

4. Derivados (resíduos das indústrias de papel e alimentos etc.).

5. Aquático (algas etc.).

6. Culturas energéticas (especificamente cultivadas para fins energéticos).

2.2.1 Composição da biomassa

A biomassa lignocelulósica é constituída por diversos tecidos, dentre eles, o tecido fibroso formado por paredes celulares que são estruturas complexas e rígidas, constituídas majoritariamente por celulose, hemiceluloses e lignina, e em menor quantidade por extrativos (proteínas, lipídeos, carboidratos de baixa massa molecular, entre outros) e uma fração mineral (WATKINS *et al.*, 2015; CHEN, 2014). O conteúdo de celulose, hemiceluloses e lignina são influenciados pelas espécies de biomassa, conforme pode ser visualizado na Tabela 2.1.

Geralmente, o conteúdo de celulose pode ser de 35 a 80%, o conteúdo de hemiceluloses pode variar de 10% a 40%, enquanto o conteúdo de lignina pode ser de 10 a 25% (WANG e LOU, 2016; SANTOS *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2007). Na Figura 2.3 é mostrado um esquema estrutural simplificado da parede celular da biomassa lignocelulósica.

A composição e as proporções dos componentes da biomassa variam com a espécie vegetal, além de serem influenciadas por fatores biológicos como diferenças genéticas dentro de uma mesma espécie e condições de crescimento. As diferenças químicas entre os componentes influenciam diretamente suas reatividades químicas. Por isso, o conhecimento da quantidade total de cada componente é fundamental para prever a eficiência de um processo de conversão de biomassa (CARRIER *et al.*, 2011).

Tabela 2.1: Composição média percentual dos componentes majoritários de algumas biomassas lignocelulósicas.

Biomassa	% Celulose	% Hemiceluloses	% Lignina	Fonte
Cana de açúcar	51,8	27,6	10,7	DOREZ <i>et al.</i> , 2014
Coco	51,3	11,7	30,7	DOREZ <i>et al.</i> , 2014
Bambu	54,6	11,4	21,7	DOREZ <i>et al.</i> , 2014
Palha de arroz	36,78	31,67	12,66	YANG <i>et al.</i> , 2014a
Serragem	48,34	11,3	31,45	YANG <i>et al.</i> , 2014a
Bagaço da cana	44,2	23,8	22,4	CARRIER <i>et al.</i> , 2013
Eucalipto	57,5	24,7	15,2	CARRIER <i>et al.</i> , 2013
Sabugo de milho	35,9	38,1	16,7	CARRIER <i>et al.</i> , 2013
Madeira folhosas	43 – 47	25 – 35	16 – 24	SANTOS <i>et al.</i> , 2012
Madeira coníferas	40 – 44	25 – 29	25 – 31	SANTOS <i>et al.</i> , 2012

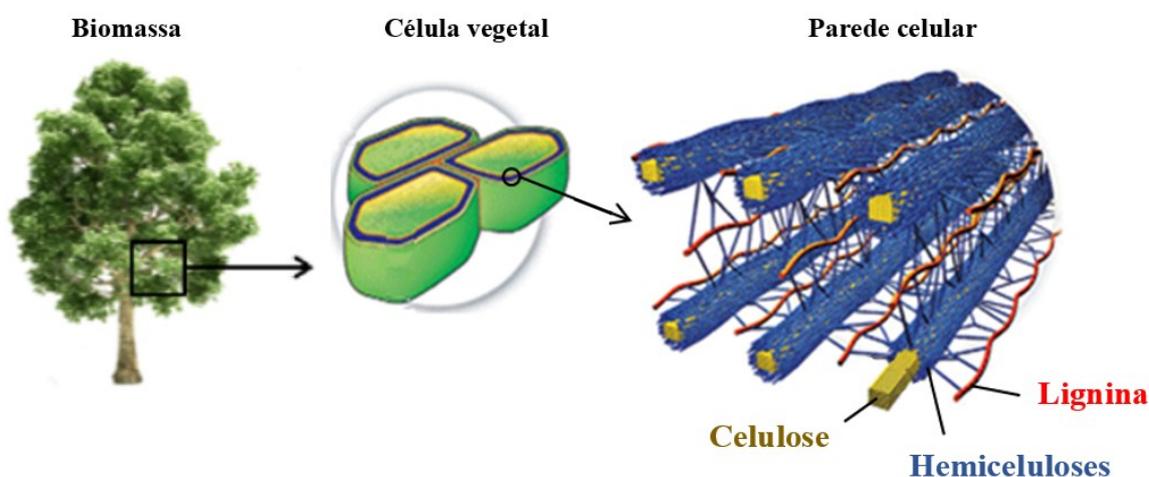


Figura 2.3: Esquema estrutural simplificado da parede celular da biomassa lignocelulósica (adaptada de VAN DEN BOSCH *et al.*, 2018).

Os componentes principais da biomassa lignocelulósica estão distribuídos de maneira desigual na parede celular, formando o esqueleto. As moléculas de celulose se reúnem regularmente como tubos formando microfibrilas resistentes que funcionam como material esquelético da parede celular de uma planta e o espaço interno é preenchido com material de ligação amorfa, como hemiceluloses e lignina. A conexão entre moléculas de celulose e hemiceluloses ou lignina é principalmente realizada por ligações de hidrogênio, enquanto a

hemiceluloses e lignina contém ligações de hidrogênio e covalentes, resultando em pequenas quantidades de carboidratos aderidos à lignina extraída da biomassa lignocelulósica. No geral, os comportamentos físico-químicos da biomassa estão intimamente relacionados à sua composição e conteúdo relativo de celulose, hemiceluloses e lignina, bem como aos extrativos e sais inorgânicos (WANG e LOU, 2016).

A celulose é um polímero de cadeia linear contendo unidades de glicose, enquanto as hemiceluloses tem uma estrutura polimérica amorfa com vários açúcares de cinco e seis carbonos como blocos de construção. A lignina é uma macromolécula fenólica não cristalina complexa contendo estruturas aromáticas, tais como álcoois sinapílicos, coniferílicos e cumarílicos (HAMMED *et al.*, 2019).

2.2.1.1 Celulose

A celulose, cuja fórmula é $(C_6H_{10}O_5)_n$, é o material polimérico mais abundante existente na terra que pode ser obtido a partir de uma série de diferentes biomassas lignocelulósicas (HALDAR e PURKAIT, 2020; PIRES *et al.*, 2019).

A celulose é o principal componente estrutural das paredes celulares da biomassa e consiste em uma longa cadeia linear de várias centenas de unidades de D-glicose (~10000) e de alta massa molecular. A estrutura da celulose, conforme apresentada na Figura 2.4, geralmente inclui uma região cristalina e uma região amorfa. Quanto à região cristalina, as moléculas de celulose são ordenadas e uniformes e, geralmente, impedem a biodegradação da celulose. A região amorfa da celulose tem uma estrutura menos ordenada e é disposta de maneira irregular que atuam como defeitos estruturais e são responsáveis pela clivagem transversal das microfibrilas em pequenos monocristais sob hidrólise ácida (GARCÍA *et al.*, 2016; CHEN, 2014; BRAS *et al.*, 2011; BASU, 2010).

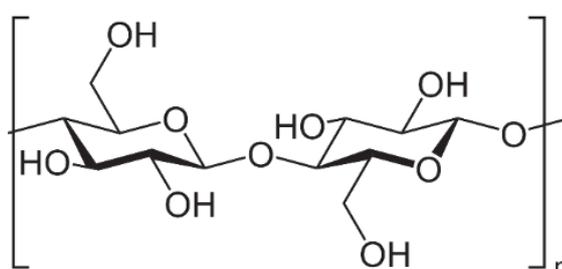


Figura 2.4: Estrutura básica da celulose.

O grau de cristalinidade da celulose muda de acordo com a sua origem e o seu processamento. Por exemplo, a celulose de algodão possui cadeias mais ordenadas, apresentando cristalinidade de aproximadamente 70%, enquanto a celulose de árvores apresenta índice de cristalinidade em torno de 40% (SILVA *et al.*, 2009). Já o grau de polimerização da celulose é 300–15000, sendo a celulose insolúvel em água, solventes orgânicos, ácidos e álcalis diluídos, à temperatura ambiente (LIANG *et al.*, 2021).

A celulose tem sido utilizada de diversas formas, variando de madeira a fibras vegetais, como fonte de energia e matéria-prima para aplicações em materiais de construção, papel, têxteis, entre outros. Outra aplicação crescente da celulose é em materiais compósitos como reforço em materiais poliméricos. As desvantagens do uso da celulose são a incompatibilidade com polímeros hidrofóbicos, a agregação da celulose durante o processamento e as altas propriedades de absorção de água. Estas características podem reduzir significativamente as propriedades globais da celulose, que também podem ser resultado direto da técnica de extração e das plantas usadas para as extrações (WATKINS *et al.*, 2015).

A degradação térmica da celulose acontece majoritariamente na faixa de 513 – 663 K. A Figura 2.5 mostra alguns compostos formados durante a pirólise da celulose.

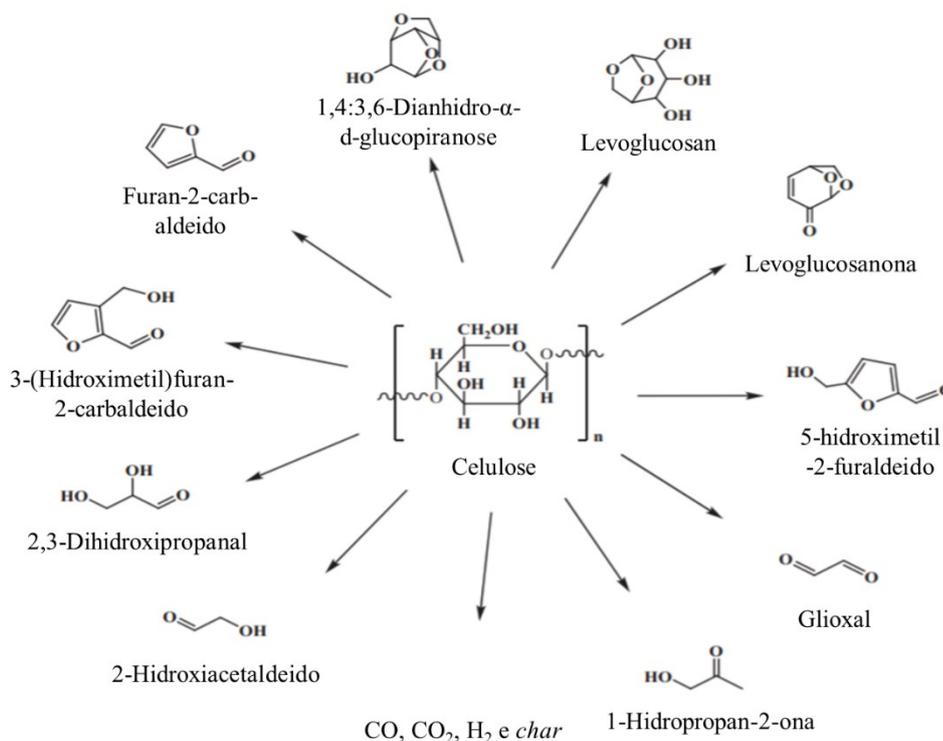


Figura 2.5: Compostos da degradação da celulose (adaptada de KANAUIA *et al.*, 2014).

Primeiramente, a celulose é decomposta formando celulose ativada, em seguida, dois mecanismos simultâneos ocorrem, a despolimerização e a fragmentação. São produzidos levoglucosano e anidroaçúcares. Outros açúcares, tais como levoglucosenona e 1,4:3,6-dianidro- α -D-glucopiranosose, podem ser produzidos tanto pela pirólise primária da celulose quanto pela pirólise secundária do levoglucosano. Os compostos furfural, 5-hidroximetilfurfural, hidroxiacetona e acetaldeído são relativamente abundantes nos produtos da pirólise rápida da celulose (OLIVEIRA, 2015).

2.2.1.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses, cuja fórmula é $(C_5H_8O_4)_n$, é um polissacarídeo complexo composto principalmente de pentoses, como xilose e arabinose; e hexoses, como manose, galactose, glicose, ramnose ou ácido glucorônico e galacturônico (ANCA-COUCÉ, 2016). Alguns desses compostos são mostrados na Figura 2.6.

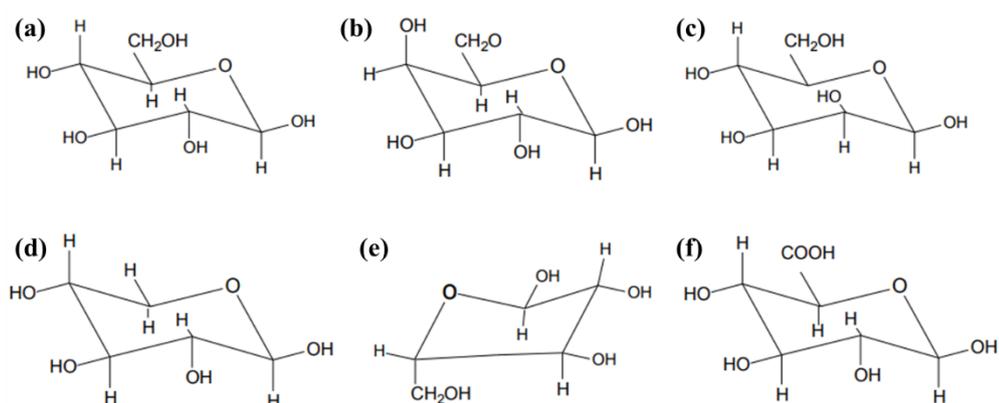


Figura 2.6 - Estrutura de alguns componentes da hemicelulose (a) Glicose, (b) Galactose, (c) Manose, (d) Xilose, (e) Arabinose e (f) Ácido Glucorônico.

Enquanto a celulose tem uma estrutura cristalina que é resistente à hidrólise, as hemiceluloses tem uma estrutura amorfa aleatória com baixa resistência (BASU, 2010) e baixo grau de polimerização (abaixo de 200, geralmente 80 – 120) (CHEN, 2014). É instável e facilmente degradável por ácido e base (ZONG *et al.*, 2020).

Na Figura 2.7 são apresentados alguns dos compostos formados durante a pirólise das hemiceluloses.

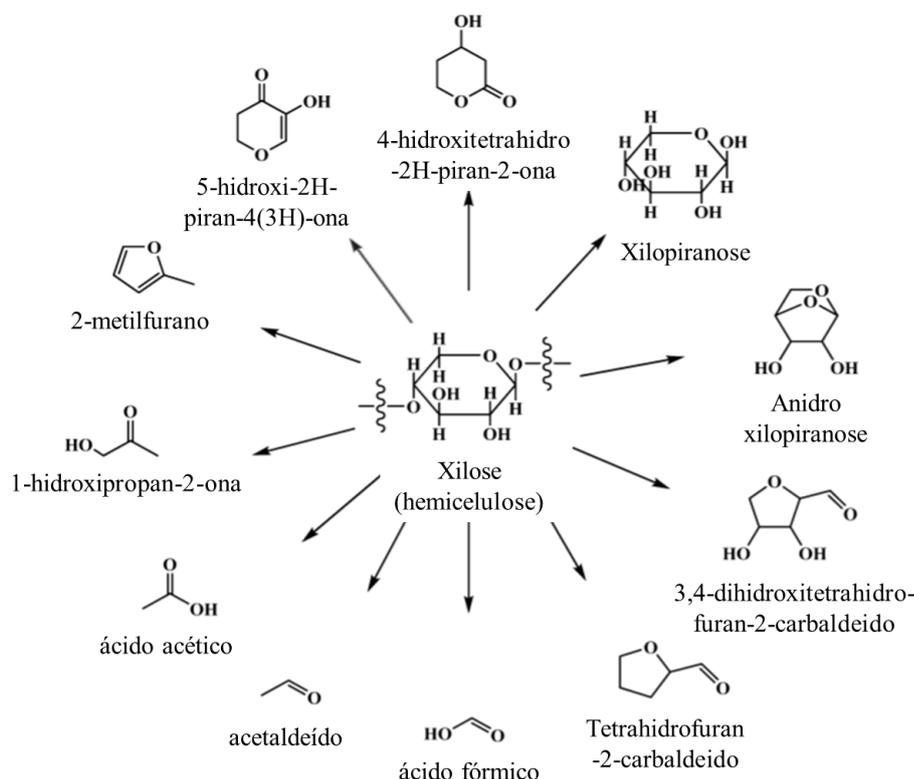


Figura 2.7: Compostos da degradação da hemicelulose (adaptada de KANAUIA *et al.*, 2014).

As hemiceluloses são facilmente pirolisadas e a degradação majoritária ocorre entre 433 e 633 K. A degradação térmica das hemiceluloses produz furfural que é extremamente instável e reage com os compostos fenólicos em ambiente ácido presente no líquido pirolítico, originando substâncias poliméricas muito viscosas e escuras, insolúveis em água, que irão compor o bio-óleo (ZONG *et al.*, 2020; BOREL, 2018).

2.2.1.3 Lignina

A lignina ($C_9H_{10}(OCH_3)_{0,9-1,7}$), é uma macromolécula orgânica aromática com estrutura complexa, tridimensional, amorfa, insolúvel em água e estável. É uma parte integrante da parede celular da biomassa e atua como a “cola” que conecta a celulose e as hemiceluloses. É o segundo polímero natural mais abundante na natureza (BOREL, 2018; MA *et al.*, 2016; WATKINS *et al.*, 2015; NOWAKOWSKI *et al.*, 2010). A estrutura básica da lignina é apresentada na Figura 2.8.

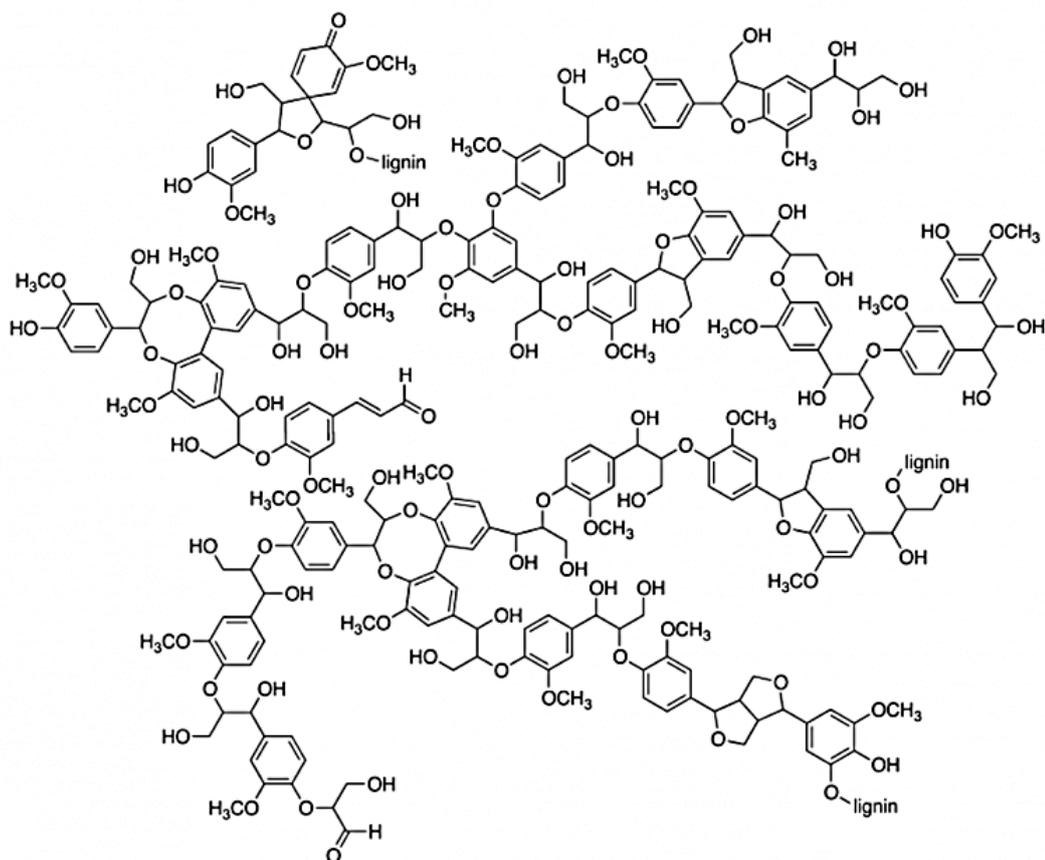


Figura 2.8: Estrutura básica da lignina.

A lignina, conforme apresenta da Figura 2.8, é construída a partir de unidades de fenilpropano derivado principalmente dos três álcoois precursores *p*-cumarílicos, coniferílicos e sinapílicos, pela geração de radicais livres, seguidos por processos de acoplamento químico. É um dos biopolímeros mais abundantes na terra, próximo à celulose, sendo obtida como subproduto das indústrias de papel e celulose (HUANG *et al.*, 2019; DEHNE *et al.*, 2016; CHEN, 2014). Na Figura 2.9 são apresentados os três principais precursores da lignina e suas estruturas correspondentes nos polímeros de lignina.

De acordo com seu núcleo aromático, as unidades estruturais de fenilpropano da lignina podem ser divididas em três tipos básicos: a *p*-hidroxifenila (H) polimerizada por unidades de *p*-hidroxi fenilpropanóide, a guaiacila (G) polimerizada por unidades de guaiacil fenilpropanóide e a seringila (S) polimerizada por unidades de seringil fenilpropanóide. Embora a lignina tenha apenas três unidades estruturais básicas, existem diferentes grupos funcionais nos anéis de benzeno, levando à complexidade da estrutura da lignina (WANG e LOU, 2016; CHEN, 2014).

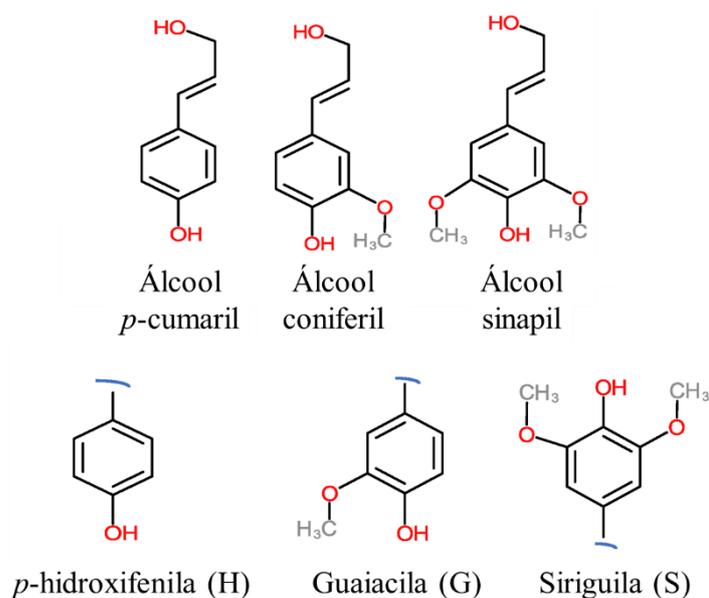


Figura 2.9: Unidades estruturais da lignina (adaptada de EKIELSKI e MISHRA 2021).

A única diferença entre as unidades de lignina G e S é a substituição por um grupo metoxila na posição orto nas unidades S. O grupo metoxila permite o bloqueio de locais intermonoméricos de acoplamento e modifica a distribuição eletrônica. Essa capacidade de reação favorece a formação de ligações β -O-4, que limitam a ramificação das cadeias e aumentam o peso molecular da lignina (BARAKAT *et al.*, 2015).

A heterogeneidade da macromolécula de lignina existe na composição molecular e nos tipos de ligação entre os monômeros. Dentre os vários tipos de ligações químicas que fazem a ligação dos monolignóis podem ser encontradas ligações do tipo α -O-4 éter arila, β -O-4 éter arila, 4-O-5 éter diarila, 5-5 bifenil, β -5 fenilcoumaril, β - β -(resinol) e β -1-(1,2-diarilpropano), conforme mostrado na Figura 2.10. A ligação mais abundante na lignina é a β -O-4. Os números e os tipos dessas ligações em uma determinada amostra de lignina dependem da fonte e fatores ambientais da matéria-prima. Assim, a estrutura e a composição química da lignina podem variar significativamente mesmo dentro da mesma espécie vegetal (SANTANA JÚNIOR, 2018).

Geralmente, mais de dois terços das ligações na lignina são ligações éter. A lignina de madeira dura (folhosa) contém cerca de 1,5 vezes mais ligações β -O-4 em comparação com a madeira macia (conífera). Existem vários grupos funcionais na estrutura da lignina, incluindo metoxila, hidroxila fenólica, hidroxila alifática, álcool benzílico, éter benzílico não cíclico e grupos carbonila que resultam na reatividade da lignina em várias reações químicas (AZADI *et al.*, 2013).

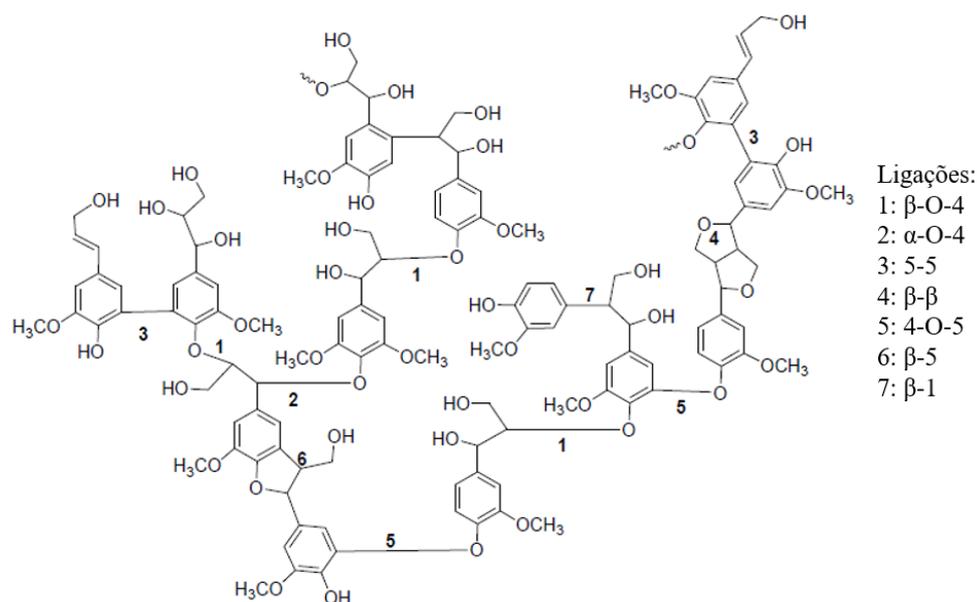


Figura 2.10: Principais ligações da estrutura molecular da lignina. (adaptada de DEMUNER *et al.*, 2019).

Na Tabela 2.2 são apresentadas as proporções das principais ligações químicas presentes na estrutura molecular da lignina para as madeiras de conífera e folhosa.

Tabela 2.2: Proporção das principais ligação da lignina.

Tipo de ligação	Madeira conífera (%)	Madeira folhosa (%)
β -O-4 éter arila	46	60
α -O-4 éter arila	6 – 8	6 – 8
4-O-5 éter diarila	3,5 – 4	6,5
β -5 fenilcoumaril	9 – 12	6
5-5 bifenil	9,5 – 11	4,5
β -1-(1,2-diarilpropano)	7	7
β - β -(resinol)	2	3
Outras	13	5

Fonte: Adaptada de PANDEY e KIM, 2011

A separação da lignina dos outros componentes da biomassa lignocelulósica é realizada por tratamentos físicos, químicos e biológicos. Esses tratamentos separam os principais componentes da biomassa, degradam o polímero em compostos menores e,

ocasionalmente, causam outras transformações químicas, como a incorporação de enxofre, dependendo do processo utilizado. Os processos de polpação comuns são baseados na clivagem das ligações éster e éter. Os subprodutos da lignina são chamados de "ligninas técnicas" ou "ligninas industriais" e diferem nas propriedades das ligninas nativas encontradas nas plantas (BERLIN e BALAKSHIN, 2014; AZADI *et al.*, 2013). É importante notar que a lignina técnica resultante difere consideravelmente da lignina vegetal (MANDLEKAR *et al.*, 2018; ZAKZESKI *et al.*, 2010). Na Figura 2.11 é apresentada a classificação dos métodos de separação da lignina em duas categorias principais, processos com e sem enxofre.

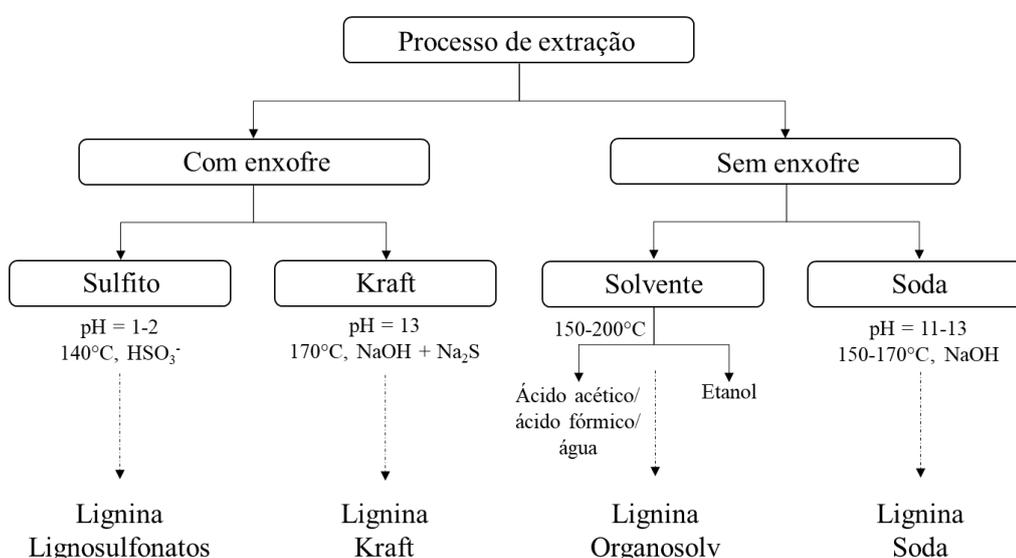


Figura 2.11: Processos de separação da lignina (adaptada de LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014).

A lignina Kraft é produzida no bem estabelecido processo de polpação Kraft, nas indústrias de papel e celulose, que atualmente é o mais utilizado. Neste processo são utilizadas soluções de sulfeto. Desta forma, a lignina Kraft contém entre 2 a 3% de enxofre após o cozimento. Para ampliar a aplicabilidade da lignina Kraft, a sulfonação é utilizada para aumentar sua solubilidade em água, o que resulta em lignina Kraft sulfonada, com maior teor de enxofre. Além das alterações estruturais causadas pelas severas condições de isolamento da lignina, o enxofre é incorporado na estrutura da lignina obtida a partir dos processos de polpação Kraft (HAN *et al.*, 2018; AZADI *et al.*, 2013).

Até recentemente, a lignina era considerada como um resíduo da indústria de celulose e papel e servia apenas como combustível para abastecer as fábricas de papel. Do montante produzido, menos de 2% dos subprodutos de lignina das indústrias de papel e celulose são

usados para a produção de materiais de alto valor agregado como a comercializada para formulação de dispersantes, adesivos e surfactantes ou como antioxidantes em plásticos e borrachas. Dessa forma, o desafio é explorar o potencial desse recurso renovável, produzindo moléculas funcionais valiosas para a indústria química (RYU *et al.*, 2019; LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014).

Como matéria-prima natural e renovável, obtida a um custo acessível e com excelentes propriedades químicas e físicas, o potencial de substituição da lignina se estende a qualquer produto atualmente proveniente de substâncias petroquímicas. As áreas nas quais a lignina é aplicável incluem os emulsionantes, corantes, pavimentos sintéticos, agentes de dispersão, tintas e combustíveis para tratamentos de estradas (WATKINS *et al.*, 2015). Além das novas aplicações da lignina, a utilização em campos tradicionais como materiais (polímeros, adesivos) e produtos químicos especiais (dispergentes, aditivos para concreto, emulsificantes, aglutinantes) pode ser diversificado de acordo com as necessidades estabelecidas para produtos mais naturais (GOSSELINK *et al.*, 2004).

A conversão termoquímica é uma maneira eficiente de utilizar a lignina como energia (RYU *et al.*, 2019). As ligninas apresentam grande potencial como fonte de energia devido ao seu alto poder calorífico, em torno de 26 a 28 MJ kg⁻¹ de lignina seca (BERLIN e BALAKSHIN, 2014).

Embora a pesquisa e o desenvolvimento baseados na lignina tenham feito um progresso rápido, existem poucas aplicações reais de lignina em larga escala, não apenas por causa de sua complexa estrutura multinível, mas também pela falta de suporte teórico sistemático para sua modificação química e desenvolvimento de materiais (HUANG *et al.*, 2019).

A maior parte dos esforços para a conversão térmica da lignina foi mal sucedida. Durante a conversão térmica as partículas de lignina fundem e aglomeram-se para formar um material sólido de “casca dura” mesmo em temperatura relativamente baixa, que bloqueia o reator e força o desligamento da reação, especialmente em uma instalação de grande escala (SU *et al.*, 2022). Moustaqim *et al.* (2018) observaram a região de expansão, entre 453 – 533 K, durante a decomposição térmica da lignina. Os autores verificaram o aumento do volume (em quase 4 vezes na temperatura de 533 K) da lignina em função do incremento da temperatura do sistema. Desta forma, a região de expansão da lignina pode ocasionar problemas na realização do processo de pirólise, com por exemplo dificuldades de alimentação no reator.

Os comportamentos de derretimento e aglomeração da lignina foram relatados por Nowakowski *et al.* (2010) que realizaram trabalho de colaboração internacional com 14

laboratórios de 8 países. Os autores relataram que as ligninas tendem a entupir alimentadores pneumáticos ou helicoidais que não eram resfriados. Após alimentada no reator, a lignina formou carvão altamente poroso que acabou causando aglomeração no leito. Desta forma, os autores relatam que foram requeridas alterações nos sistemas de alimentação para conseguirem realizar os experimentos e que, em alguns laboratórios, as modificações não surtiram efeito, de modo a não conseguirem realizar a alimentar da lignina no reator.

Para superar esta limitação no processo de pirólise da lignina, muitos esforços têm sido realizados. Desta forma, a torrefação tem sido apontada como uma tecnologia de pré-tratamento promissora que pode ser usada para melhorar as propriedades termoquímicas da lignina para utilização na pirólise rápida.

A degradação térmica da lignina é difícil por causa da sua complexa estrutura reticulada e ocorre de forma gradual, ocorrendo em ampla faixa de temperatura, entre 473 e 1123 K (LIANG *et al.*, 2021; VAMVUKA *et al.*, 2003). Os produtos da pirólise da lignina são quase que exclusivamente fenóis, sendo esses mais complexos do que os fenóis produzidos na pirólise da celulose e hemiceluloses, além de contribuir na formação do *biochar*. A Figura 2.12 apresenta alguns compostos formados durante a pirólise da lignina.

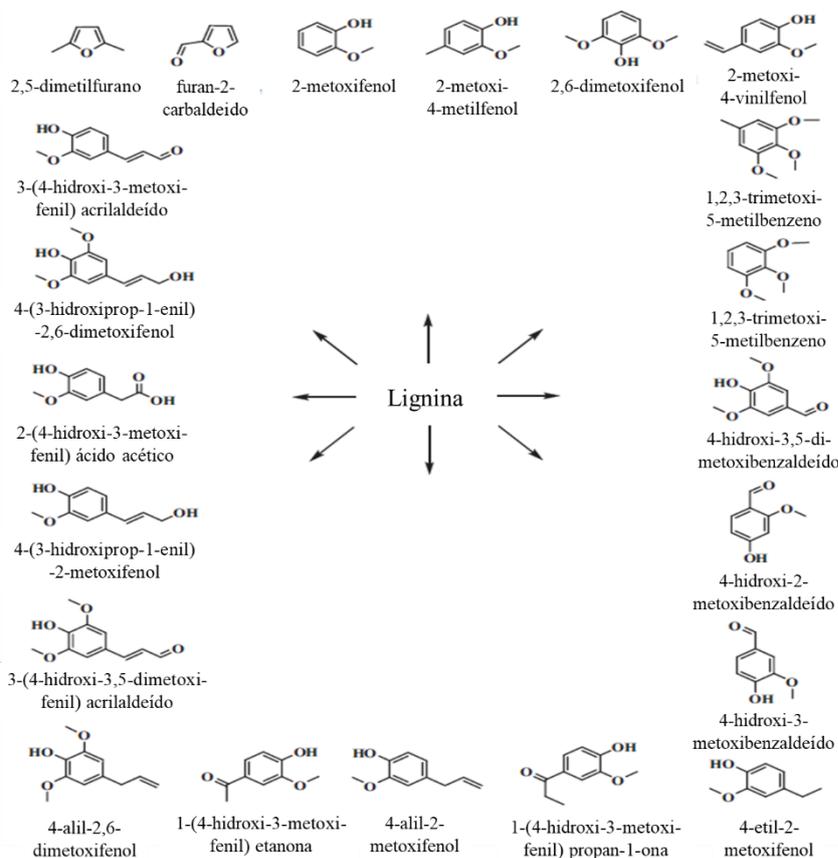


Figura 2.12: Compostos da degradação da lignina (adaptada de KANAUIA *et al.*, 2014).

2.2.1.4 Extrativos

O conteúdo de extrativos na biomassa é, na maioria das vezes, inferior a 10% (GUO *et al.*, 2010). Os extrativos são substâncias que podem ser separadas por sucessivos tratamentos da biomassa com solventes, polares (água, cloreto de metileno, álcool) ou apolares (hexano, tolueno), e que podem ser recuperadas por evaporação dos solventes. Eles contribuem com as características como cor, odor, sabor e resistência ao apodrecimento da madeira. Os extrativos são classificados de acordo com seus constituintes lipofílicos e hidrofílicos. (ANCA-COUCÉ, 2016; WANG e LOU, 2016).

Exemplos de extrativos incluem gorduras, ceras, proteínas, fenólicos, açúcares simples, pectinas, gomas, resinas, amidos, glicosídeos e óleos essenciais. Os extrativos atuam como intermediários no metabolismo, reservas de energia e defesas contra o ataque de microrganismos e insetos (MOHAN *et al.*, 2006).

Os compostos extrativos lipofílicos, geralmente chamados de resinas, são solúveis em líquidos de baixa polaridade, como o hexano, e são principalmente lipídeos com baixo teor de oxigênio. Eles podem ser compostos não cíclicos, como gorduras, ácidos graxos e ceras, ou compostos cíclicos, como terpenóides (incluindo ácido resinoso) e esteróis. Os compostos extrativos hidrofílicos são principalmente compostos fenólicos, como os lignanos, mas também podem ser açúcares (ANCA-COUCÉ, 2016).

2.3 Processos de conversão de biomassa

A utilização da biomassa, como fonte de energia mais valiosa ou matéria-prima para diversos produtos químicos de diferentes aplicações, requer a conversão da matéria-prima através de processos termoquímicos, biológicos, mecânicos, químicos e físicos (OJHA *et al.*, 2021; GUEDES *et al.*, 2018; BRIDGWATER, 2012). Enquanto os processos termoquímicos oferecem a rota mais simples na conversão da biomassa pela ação do calor e de catalisadores para obtenção de biocombustíveis e produtos químicos, os processos bioquímicos, como a fermentação, empregam enzimas e microrganismos e, geralmente, são necessários vários dias para a formação dos produtos (BROWN e WANG, 2017; CHEN *et al.*, 2014; COLLARD e BLIN, 2014).

A conversão termoquímica da biomassa pode ser realizada por vários processos, podendo ser dividido em cinco tipos, com base nas faixas de temperatura de operação e na atmosfera, que são a combustão direta, torrefação (473 – 573 K) (CHEN *et al.*, 2018a; BOATENG e MULLEN, 2013), pirólise (673 – 973 K) (BRIDGWATER, 2018), liquefação hidrotérmica (523 – 647 K) e gaseificação (acima de 973 K) (ONG *et al.*, 2019). Diversos fatores influenciam na escolha do processo de conversão térmica, tais como o tipo e quantidade de biomassa disponível, bem como a forma desejada de energia, ou seja, requisitos de utilização final, normas ambientais e condições econômicas (CARVALHO, 2016). Na Figura 2.13 são apresentados alguns processos de conversão termoquímica e os produtos majoritários.

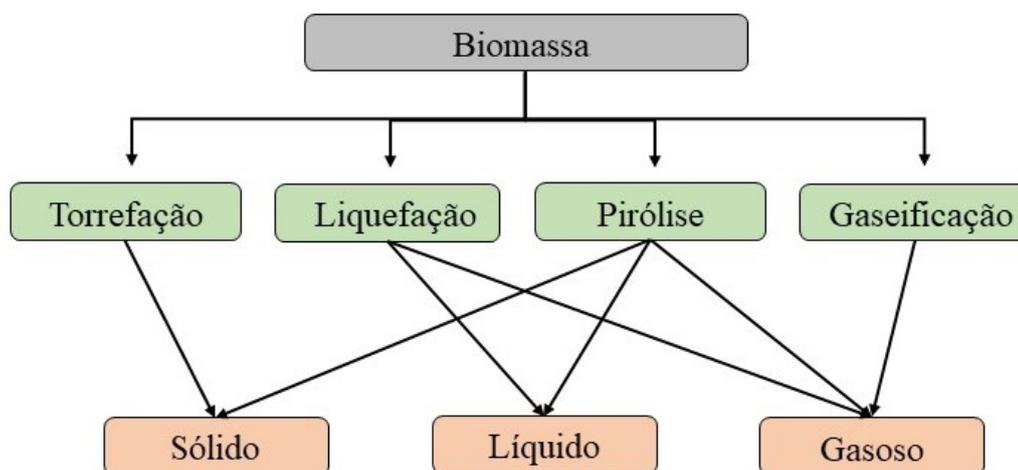


Figura 2.13: Processos de conversão termoquímica (adaptada de ONG *et al.*, 2019; CHEN *et al.*, 2014).

A combustão é um processo termoquímico que envolve reações rápidas do combustível com o oxigênio para obtenção de energia térmica e gases de combustão, principalmente dióxido de carbono e água. Como vantagem, a combustão é uma tecnologia comercialmente bem estabelecida com aplicações nos países industrialmente desenvolvidos e nos em desenvolvimento. Entretanto, esse processo possui algumas desvantagens, como problemas com a queima de combustíveis que possuem elevado teor de umidade, aglomeração e incrustações de cinzas no interior do forno e nas tubulações devido aos metais alcalinos que compõem as cinzas da biomassa e dificuldade em fornecer uma quantidade suficiente de biomassa para as usinas de energia elétrica são alguns dos obstáculos associados a esse processo (BROWN, 2011).

A torrefação é um tratamento termoquímico da biomassa em temperaturas mais baixas, até 573 K, em comparação com a pirólise e gaseificação. Nesse processo, a biomassa se

decompõe parcialmente, liberando vários tipos de voláteis e alguns gases não condensáveis. A biomassa torrificada restante (sólida) tem aproximadamente 30% mais conteúdo de energia por unidade de massa e geralmente é peletizada para permitir uma maior densificação (KHOO *et al.*, 2013).

A liquefação é uma rota de conversão de biomassa em produtos líquidos (bio-óleo) em altas pressões (5 – 25 MPa) e temperaturas moderadas (553 – 647 K). Vários solventes diferentes têm sido usados para liquefação, incluindo água (o solvente mais comum), óleo creosoto, etilenoglicol, metanol e bio-óleo reciclado. A água é um dos mais atrativos devido ao seu baixo custo. A liquefação em fase aquosa não requer uma etapa de secagem e, portanto, é ideal para o processamento de biomassa úmida (YANG *et al.*, 2019; GOLLAKOTA *et al.*, 2018; HUBER *et al.*, 2006).

A pirólise é uma tecnologia que permite a conversão termoquímica da biomassa em sólidos, líquidos e gases não condensáveis, quando submetida a moderadas e altas temperaturas, na ausência total ou parcial de oxigênio, de modo que não ocorra a gaseificação. Prevê-se que o bio-óleo proveniente da pirólise possa ser usado como combustível, diretamente ou após tratado, para o processamento em energia, calor, biocombustíveis e produtos químicos que possam ser transportados (BRIDGWATER, 2018).

A gaseificação é um processo termoquímico que transforma combustíveis sólidos ou líquidos em uma mistura de gases; monóxido de carbono, hidrogênio, metano, nitrogênio, dióxido de carbono e quantidades menores de hidrocarbonetos, por meio da oxidação parcial a elevada temperatura, em torno de 1073 – 1173 K. A gaseificação é atraente devido à sua flexibilidade de aplicação, incluindo a geração térmica de energia, a produção de hidrogênio e a síntese de combustíveis e produtos químicos (BRIDGWATER, 2012; BROWN, 2011; GOYAL *et al.*, 2008).

Todos esses métodos de conversão térmica podem ser considerados variações de um mesmo processo. O reator químico é o elemento principal nos processos termoquímicos aplicados. Por isso, é de extrema importância o conhecimento de aspectos relativos à cinética química, termodinâmica, mecânica dos fluidos, transferência de calor e massa (OLIVEIRA, 2015). O comportamento das decomposições das diferentes biomassas no reator de pirólise depende também da composição da biomassa em celulose, hemiceluloses e lignina (WANG *et al.*, 2020), além dos extrativos e minerais presentes.

2.4 Torrefação

Algumas características da biomassa, como o alto teor de umidade, baixo poder calorífico e higroscopicidade, oferecem desafios para a sua utilização no processo de pirólise. Dessa forma, o pré-tratamento da biomassa pode melhorar a eficiência da pirólise (ZHANG *et al.*, 2021a).

O processo de torrefação constitui em tecnologia de pré-tratamento térmico que pode melhorar as características (concentração do teor de carbono, redução do teor de oxigênio, facilitar a moagem, etc.) da biomassa para utilização direta no processo de pirólise catalítica. Essa tecnologia é frequentemente operada com baixa taxa de aquecimento, a pressão atmosférica, na faixa de temperatura de 473 – 573 K em atmosfera inerte, de modo que as funções oxigenadas mais instáveis são convertidas, resultando na diminuição da relação O/C e aumentando o poder calorífico (ÁLVAREZ *et al.*, 2018; COLLARD e BLIN, 2014; BOATENG e MULLEN, 2013).

A torrefação pode melhorar significativamente a qualidade da matéria-prima de biomassa, aumentando sua massa específica e densidade energética, além de remover o teor de umidade e os componentes orgânicos voláteis de baixa massa molar na biomassa, produzindo assim um combustível sólido mais hidrofóbico, com alto poder calorífico e melhor moagem. O poder calorífico superior da biomassa bruta está entre 15 – 20 MJ kg⁻¹, enquanto o da biomassa torreficada, geralmente, pode variar entre 16 – 29 MJ kg⁻¹, aproximando-se do carvão (25 – 35 MJ kg⁻¹). Além disso, a torrefação pode reduzir a diferença de composição química entre várias biomassas aumentando o teor de carbono e diminuindo o teor de oxigênio através da liberação de água e alguns voláteis de baixa massa molecular (ZHANG *et al.*, 2021a; ONG *et al.*, 2019; ÁLVAREZ *et al.*, 2018).

Os reatores para o processo de torrefação podem apresentar diversas configurações, não necessariamente as mesmas empregadas nos processos de pirólise lenta ou rápida, normalmente utilizados para a produção de *biochar* e bio-óleo, respectivamente. O desafio fundamental é a necessidade de controle rígido das reações para evitar a desvolatilização completa da biomassa (BOATENG e MULLEN, 2013). Após a torrefação, a biomassa requer maior energia de ativação para promover a decomposição térmica (ZHANG *et al.*, 2021b).

Neste sentido, a torrefação é categorizada como leve (473 – 508 K), moderada (508 – 548 K) e severa (548 – 573 K), com base em sua temperatura de reação (GAN *et al.*, 2018). Como as temperaturas de torrefação não são altas quando comparadas com as temperaturas de

pirólise e gaseificação, esse processo pode ser realizado através da recuperação de calor residual nas indústrias, em vez de fornecer energia extra para aquecimento. O calor residual pode ser obtido de caldeiras, fornos de reaquecimento ou gases de combustão. Assim, a torrefação também pode melhorar a eficiência energética do processo industrial (CHEN e KUO, 2011). Em alguns casos, os gases voláteis produzidos durante a torrefação podem ser queimados para fornecer ou compensar o calor necessário para a torrefação contínua ou secagem da biomassa antes da torrefação (STARACE *et al.*, 2016).

Chen *et al.* (2016) utilizaram a torrefação como pré-tratamento da madeira de pinho para pirólise. Os autores afirmaram que a torrefação reduziu efetivamente o conteúdo de oxigênio e aumentou o poder calorífico da biomassa. O processo de torrefação juntamente com a utilização de catalisador tem efeito importante sobre os produtos da pirólise, especialmente o bio-óleo.

Mahadevan *et al.* (2016) promoveram a torrefação da lignina e verificaram melhoria nas características da amostra, para utilização no processo de pirólise, devido ao pré-tratamento térmico e também avaliaram a influência da torrefação na pirólise da lignina.

Ma *et al.* (2019) realizaram a torrefação como pré-tratamento térmico da lignina, a fim de revelar o mecanismo de desoxigenação da torrefação da lignina e verificaram que os grupos funcionais contendo oxigênio na lignina diminuíram com o aumento da temperatura de torrefação.

Cao *et al.* (2020) estudaram a torrefação da lignina e observaram que o pré-tratamento térmico afetou as propriedades químicas da lignina, como por exemplo, aumento do teor de carbono e redução o teor de oxigênio. Os autores também verificaram aumento do poder calorífico devido o processo de torrefação e a predominância na formação de fenóis durante a pirólise de lignina.

2.5 Pirólise

A pirólise é um processo conhecido há vários séculos, cuja denominação deriva das palavras gregas “*pyro*” (fogo) e “*lise*” (decomposição ou quebra em partes) (MIRANDA *et al.*, 2021).

Historicamente, a pirólise tem sido utilizada a milhares de anos, desde o tempo dos antigos egípcios, quando o emprego da técnica rudimentar obtinha o piche para calafetação dos barcos, vedação das tumbas e alguns agentes de embalsamamento. O processo de pirólise foi

aprimorado e é amplamente usado na produção de carvão. Na década de 1980, os pesquisadores descobriram que o rendimento em líquido da pirólise poderia ser aumentado usando a pirólise rápida a temperaturas moderadas de cerca de 773 K. Na pirólise rápida, a biomassa é aquecida a uma taxa de aquecimento rápida e os vapores produzidos também são condensados rapidamente para formar o bio-óleo, de modo que pode ser usado diretamente em uma variedade de aplicações ou como um transportador eficiente de energia (BRIDGWATER, 2012; MOHAN *et al.*, 2006).

Pirólise é a decomposição térmica direta da matriz orgânica presente na biomassa, na ausência total ou parcial de oxigênio, para a obtenção de produtos sólido (*biochar*), líquido (bio-óleo) e gasoso (gases não condensáveis) (BRIDGWATER, 2012), em temperaturas médias e altas que podem variar de 623 – 973 K (MIRANDA *et al.*, 2021). Diferentemente de outros processos termoquímicos, como combustão e gaseificação, na pirólise não há oxidação completa dos componentes (CARDOSO, 2012). Um dos objetivos do processo de pirólise é a obtenção de produtos que possuam densidade energética superior à biomassa (MOREIRA, 2018).

O processo de decomposição libera espécies voláteis, enquanto as sólidas e não voláteis são coletadas como biocarvão. Uma parte dos voláteis da fase gasosa condensam-se em um fluido viscoso preto denominado bio-óleo que tem uma variedade de sinônimos, incluindo óleo de pirólise, bio-petróleo bruto, óleo biocombustível, madeira líquida, óleo de madeira, fumaça líquida, destilados de madeira, alcatrão pirolenhoso e ácido pirolenhoso (DICKERSON e SORIA, 2013).

Vários artigos científicos investigaram os mecanismos de pirólise dos três principais componentes da biomassa (celulose, hemiceluloses e lignina). Alguns desses estudos concluíram que a pirólise de qualquer biomassa é a superposição da decomposição dos três componentes principais (DOREZ *et al.*, 2014). Yang *et al.* (2007) investigaram a decomposição térmica dos componentes principais da biomassa individualmente. Os autores verificaram que as hemiceluloses se decompõem entre 493 e 588 K, a celulose 588 e 673 K e a lignina entre 433 e 1173 K.

A pirólise é um processo complexo e inclui muitas reações diferentes ocorrendo simultaneamente, como por exemplo, desidratação, fragmentação, rearranjo, despolimerização, repolimerização, condensação e carbonização (CHENG *et al.*, 2016; QUAN *et al.*, 2016). Algumas reações são mostradas na Figura 2.14.

A proporção e composição dos produtos da pirólise são afetadas por diversos fatores, como o tipo de biomassa, pré-tratamento da matéria-prima e condições de pirólise (temperatura,

taxa de aquecimento, pressão, tempo de residência e atmosfera interna do reator) (QUAN *et al.*, 2016).

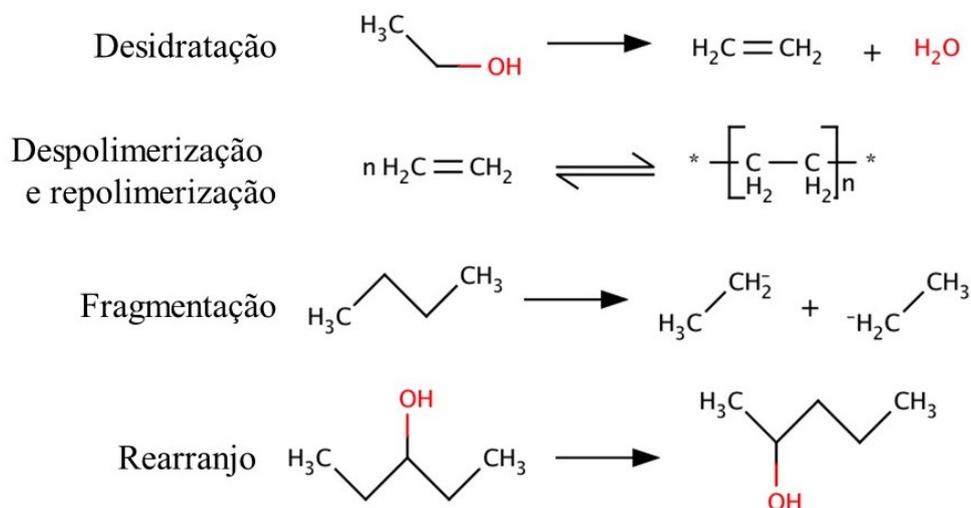


Figura 2.14: Reações do processo de pirólise (adaptada de DICKERSON e SORIA, 2013).

A biomassa contém elementos inorgânicos (principalmente K, Mg e Ca) e suas quantidades variam dependendo da fonte. A presença desses elementos inorgânicos na pirólise da biomassa pode causar vários problemas, como corrosão e deposição durante os processos. Além disso, eles também influenciam o comportamento de decomposição da biomassa e a formação de carvão. Com relação às propriedades do bio-óleo, a produção de açúcar e água no bio-óleo é potencializada na presença de metais inorgânicos. Sabe-se que os metais podem desempenhar papel catalítico durante a pirólise, embora o mecanismo não seja completamente compreendido (HWANG *et al.*, 2015).

Os parâmetros do processo afetam fortemente o rendimento e a composição dos produtos da pirólise devido às várias reações químicas que são favorecidas em cada condição. Os principais parâmetros são as dimensões das partículas, taxa de aquecimento, temperatura de pirólise, taxa de fluxo do gás, taxa de alimentação, catalisador, ambiente de reação, pressão e tempo de residência dos vapores (WANG *et al.*, 2020; GUEDES *et al.*, 2018).

Dependendo das condições operacionais (temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência dos vapores), o processo pode configurar diferentes tipos de pirólise, torrefação e gaseificação e, conseqüentemente, diferentes rendimentos dos produtos são obtidos, conforme observado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Tipos de processos, condições operacionais e rendimentos dos produtos.

Tipo	Temp. (K)	Condições	Rendimento		
			Líquido	Sólido	Gás
Torrefação	473–573	TR dos sólidos de até 30 min	0%*	70–80%	15%
Lenta (carbonização)	~ 673	longo TR dos vapores (horas) e dos sólidos	30%	35%	35%
Intermediária	673–773	curto TR dos vapores quentes: 5–20 s moderado tempo dos sólidos (até 20 min)	40%	40%	20%
Convencional	573–973	TR dos sólidos entre 450–550 s	30%	35%	35%
Rápida	~ 773	curto TR dos vapores quentes (< 2 s)	75%	12%	13%
Gaseificação	1023–1173	curto TR dos vapores quentes (5 s)	Mínimo	2%	98%

* Se houver vapores condensáveis: 15%. TR = Tempo de residência

Fonte: Adaptada de BRIDGWATER, 2018; LEWANDOWSKI *et al.*, 2019.

A função da temperatura no processo de pirólise é fornecer o calor necessário para a decomposição das ligações químicas intra e inter constituintes da biomassa. Dependendo do produto majoritário que se pretende obter, a eficiência de conversão da biomassa aumenta com o incremento da temperatura devido à energia extra disponível para quebrar as ligações químicas da biomassa. Muitos estudos mostram que a temperatura para obter rendimentos líquidos mais elevados varia de 723 – 823 K, mas esses valores mudam com a biomassa usada e as outras variáveis no processo (GUEDES *et al.*, 2018).

A transferência de calor durante a pirólise é difícil porque a biomassa é má condutora de calor. Assim, o tamanho da partícula influencia o rendimento do bio-óleo produzido e é fundamental para minimizar os problemas de transferência de calor no processo (GUEDES *et al.*, 2018).

2.5.1 Pirólise lenta e rápida

As pirólises lenta e rápida da biomassa têm o potencial de reduzir os efeitos das emissões de gases do efeito estufa gerados pela queima de combustíveis fósseis e promover a independência energética e a segurança nacional, eliminando a necessidade de importar matérias-primas de petróleo para combustíveis e produtos químicos (MURILLO *et al.*, 2014). Dessa forma, a obtenção de combustíveis e produtos químicos a partir da biomassa através do processo de pirólise é a forma renovável, econômica e eficiente de atender à demanda de energia em economias emergentes e de aliviar as preocupações ambientais e políticas associadas aos combustíveis tradicionais (CAI *et al.*, 2021).

A pirólise lenta, também chamada de carbonização, é um processo que ocorre em baixas temperaturas, baixas taxas de aquecimento e longos tempos de residência, reduzindo a formação do produto líquido e favorecendo a produção de carvão (GUEDES *et al.*, 2018; GOYAL *et al.*, 2008).

Devido ao longo tempo de residência (horas ou dias), as temperaturas relativamente baixas (~673 K) e a ampla faixa de tamanho das partículas (5 a 50 mm), a decomposição térmica da biomassa acontece a uma baixa taxa de aquecimento suficiente para permitir que reações de repolimerização ocorram e maximizem os rendimentos de sólidos (KAN *et al.*, 2016).

As condições da pirólise rápida normalmente incluem temperaturas de 673 – 973 K, ambiente inerte, alta taxa de aquecimento, curto tempo de residência dos vapores formados e rápida condensação desses vapores para formação do bio-óleo (OJHA *et al.*, 2021; GAN *et al.*, 2020; XIN *et al.*, 2019).

As características essenciais de um processo de pirólise rápida para a produção de líquidos são (BRIDGWATER, 2018):

- A biomassa alimentada no processo de pirólise rápida deve apresentar teor de umidade inferior a 10% em massa, pois toda a água presente na alimentação se reporta à fase líquida juntamente com a água das reações de pirólise. O alto teor de água no produto líquido pode levar à separação de fases.
- Altas taxas de aquecimento e de transferência de calor na interface de reação da partícula de biomassa. Esta condição implica em uma alimentação da biomassa moída com partículas menores que 3 mm, pois a biomassa geralmente tem baixa condutividade térmica. Como a pirólise rápida para produção majoritária de líquidos ocorre em poucos segundos, os processos de transferência de calor e massa e fenômenos de transição de fase, bem como a cinética de reação química, desempenham papéis importantes.

- A temperatura da reação de pirólise rápida cuidadosamente controlada em torno de 773 K para a maioria da biomassa maximiza o rendimento do líquido.
- Curto tempo de residência dos vapores é necessário, normalmente, menos de 2 s para minimizar as reações secundárias. As cinzas, particularmente metais alcalinos, catalisam reações secundárias dos vapores de pirólise em dióxido de carbono e água, resultando em rendimentos líquidos mais baixos com teor de água mais alto. Em casos extremos (em níveis de cinzas normalmente acima de 2,5% em massa), ocorre a separação de fases do líquido.
- A rápida remoção do *biochar* é necessária para minimizar o craqueamento catalítico dos vapores, uma vez que todas as cinzas da biomassa são retidas pelo biocarvão.
- Rápido resfriamento dos vapores da pirólise é essencial para minimizar o craqueamento térmico, a fim de obter o bio-óleo.

2.5.1.1 Reatores de pirólise rápida

Normalmente, dois estágios estão envolvidos na tecnologia de pirólise, o aquecimento que promove a pirólise e o resfriamento que ocasiona a condensação do bio-óleo. O reator fornece a energia necessária para a pirólise, que converte as partes voláteis e pirolíticas da biomassa em substâncias gasosas. A composição e as propriedades dos produtos finais são amplamente afetadas pelos modelos e parâmetros de operação do reator. Portanto, na pesquisa de pirólise, vários fatores como as características da matéria-prima, produtos alvo e custos de operação/manutenção devem ser levados em consideração para selecionar o reator mais apropriado (CAI *et al.*, 2021).

As características do reator consideradas essenciais para a pirólise rápida são o controle preciso da temperatura, a alta taxa de transferência de calor, a remoção rápida de carvão e o arraste rápido dos vapores da pirólise (MANZANO *et al.*, 2021).

Várias configurações de reatores têm sido amplamente apresentadas na literatura para a realização da pirólise rápida de biomassa, tais como reator de leito fluidizado, leito fluidizado circulante, ablativo, rosca sem fim, solar, micro-ondas, dentre outros. Algumas informações a respeito desses reatores de pirólise rápida são detalhadas a seguir.

2.5.1.1.1 Reator de leito fluidizado borbulhante

Um método simples para o rápido aquecimento das partículas de biomassa é misturá-las com as partículas de sólidos inertes (geralmente areia) em movimento de um leito fluido em alta temperatura (VENDERBOSCH e PRINS, 2010). A areia desempenha papel preponderante na dinâmica do leito fluidizado, sendo responsável por garantir a homogeneidade da mistura, controlar a fluidização, temperatura do leito, tempo de residência, promover alta taxa de aquecimento, etc.

Os reatores de leito fluidizado borbulhante apresentam algumas vantagens como: tecnologia bem conhecida, de simples construção e operação, com baixo custo de implantação, apresenta bom controle de temperatura e eficiente transferência de calor e massa para partículas de biomassa (BRIDGWATER, 2018). A Figura 2.15 mostra uma configuração típica de um reator de leito fluidizado.

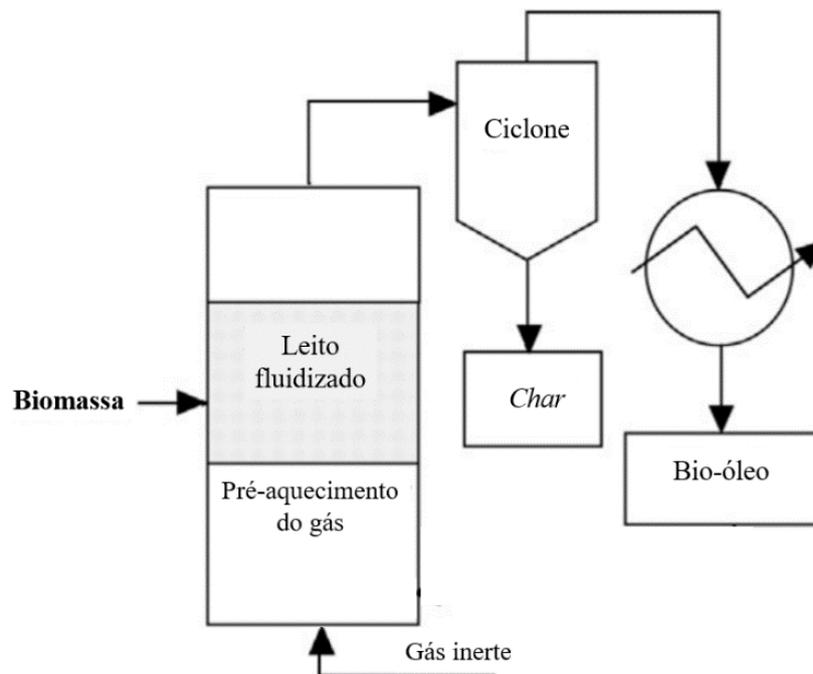


Figura 2.15: Configuração típica do reator de leito fluidizado borbulhante (adaptada de DHYANI e BHASKAR, 2019).

O princípio de funcionamento do reator de leito fluidizado consiste no escoamento do gás inerte de fluidização de forma ascendente através do leito composto pela mistura (areia e biomassa), em uma velocidade superficial superior à de mínima fluidização da mistura. A areia continuamente aquecida por um sistema de aquecimento externo é usada como a fase sólida do leito e aquece rapidamente a biomassa, que é alimentada de forma contínua, em um ambiente sem oxigênio, onde ocorre a decomposição em *biochar*, vapores, gases e aerossóis. Ao mesmo

tempo em que as partículas de biomassa são alimentadas e pirolisadas, a corrente de gás inerte que promove a fluidização do leito realiza o transporte pneumático do *biochar* e o arraste de gases, vapores e aerossóis produzidos para fora do leito, onde ocorrerá a condensação para formar o bio-óleo, enquanto que a areia aquecida permanece no leito mantendo as características fluidodinâmicas e controlando o tempo de residência no reator. Desta forma, os produtos da pirólise (*biochar*, bio-óleo e gases não condensáveis) são produzidos de forma contínua à medida que a biomassa é alimentada (JARIHUL *et al.* 2012).

De acordo com Cai *et al.* (2021), no reator de leito fluidizado, os materiais do leito (como areia ou um catalisador) são suspensos no interior do reator pela ação do gás inerte. Quando a biomassa é transportada para o reator, ocorre o contato com os materiais do leito e desencadeia as reações de pirólise. Um reator de leito fluidizado possui as seguintes características:

- 1) operação contínua: a matéria-prima pode entrar no reator continuamente;
- 2) transferência de calor eficaz: as partículas da biomassa e do material do leito são misturadas completamente em alta temperatura e a distribuição da temperatura é relativamente uniforme no reator;
- 3) ampliação fácil: os processos de pirólise comercial geralmente adotam esse tipo de tecnologia.

Os reatores de leito fluidizado fornecem bom desempenho e podem proporcionar altos rendimentos de líquidos. Pequenos tamanhos de partícula de biomassa entre 2 – 3 mm são necessários para atingir altas taxas de aquecimento de biomassa. Essa tecnologia é ideal para ser utilizada em laboratórios devido à facilidade de operação e controle. O aquecimento geralmente é realizado por aquecedores elétricos. O tempo de residência dos vapores e do sólido é controlado pela taxa de fluxo do gás de fluidificação. A utilização do sistema de separação, rápido e eficaz, dos sólidos é essencial, pois o *biochar* atua como catalisador no craqueamento dos vapores produzidos durante a pirólise (BRIDGWATER, 2018).

2.5.1.1.2 Reator de leito fluidizado circulante

Os reatores de leito fluidizado circulante apresentam características semelhantes aos leitos fluidizados borbulhantes, exceto que nessa configuração o tempo de residência do *biochar* é quase o mesmo que para os vapores e gases. Na Figura 2.16 é mostrada a configuração típica de um reator de leito fluidizado circulante.

As altas velocidades do gás de fluidização proporcionam o aumento do atrito entre as partículas no interior do reator, além de possibilitar maiores teores de *biochar* no bio-óleo coletado.

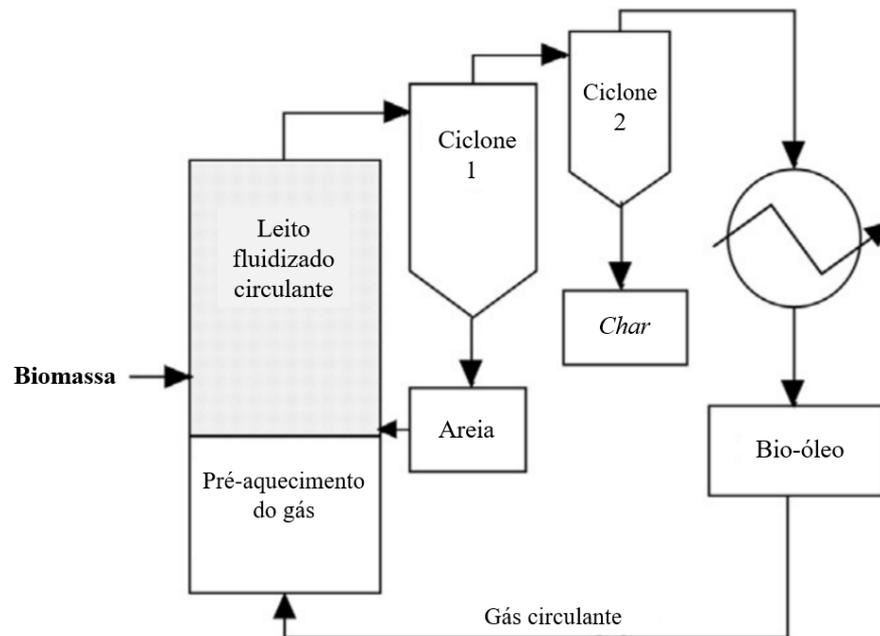


Figura 2.16: Configuração típica do reator de leito fluidizado circulante (adaptada de DHYANI e BHASKAR, 2019).

Uma vantagem adicional é que esse tipo de reator é potencialmente adequado para taxas de transferência maiores, embora a hidrodinâmica seja mais complexa, já que essa tecnologia é amplamente utilizada para altas taxas de transferência na indústria de petróleo e petroquímica (BRIDGWATER, 2018).

A principal vantagem do reator de leito fluidizado circulante em comparação ao leito fluidizado borbulhante é que nessa configuração ocorre o fornecimento direto de calor à biomassa devido à recirculação da areia, reaquecida pela combustão do *biochar* produzido na pirólise (VENDERBOSCH e PRINS, 2010).

2.5.1.1.3 Reator ablativo

No reator ablativo necessita-se de alta pressão das partículas na parede do reator que é pré-aquecida. Como a biomassa se movimenta em todo o reator, forma-se um óleo residual, que age como lubrificante para a próxima carga de biomassa, o óleo formado evapora rapidamente formando vapores de pirólise, o processo de condensação desses vapores ocorre da mesma

maneira como nos outros processos. A taxa de reação é fortemente influenciada pela pressão da biomassa sobre a superfície aquecida, velocidade relativa da madeira em relação à superfície de troca de calor e a temperatura da superfície do reator (OLIVEIRA, 2015). A configuração típica de um reator ablativo é mostrada na Figura 2.17.

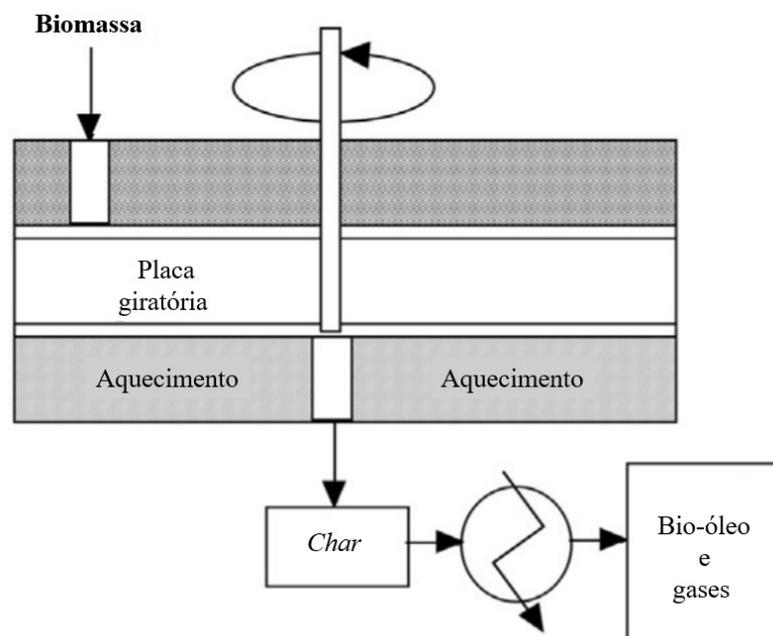


Figura 2.17: Configuração típica do reator ablativo (adaptada de DHYANI e BHASKAR, 2019).

Nesse tipo de reator, a biomassa entra em contato com o sólido (placa/disco giratório) quente por meio de força externa. O carvão produzido é removido pelo movimento da biomassa ou das fontes de energia, de modo que a biomassa fresca é exposta para a reação seguinte. Esse tipo de configuração pode processar biomassa com maiores tamanhos das partículas, economizando energia no processo de moagem. O bio-óleo produzido a partir de um reator ablativo com partículas de tamanhos maiores é semelhante ao produzido a partir de um reator de leito fluidizado com partículas menores que 1 mm. Além disso, um reator ablativo poderia ser móvel, o que economizaria a energia da matéria-prima no processo de transporte (CAI *et al.*, 2021).

2.5.1.1.4 Reator rosca sem fim

O reator de rosca sem fim tem se tornado uma tecnologia atraente devido ao seu potencial em relação à redução de custos operacionais associados à produção de bio-óleo. No

interior do reator, a biomassa e areia quente são misturados na rosca sem fim. O princípio de funcionamento desse reator consiste em permitir a contínua pirólise da biomassa que está em contato direto com a areia, responsável pela transferência de calor (OLIVEIRA, 2015).

Os reatores de rosca sem fim são particularmente adequados para materiais de alimentação que são difíceis de manusear ou alimentar, ou são heterogêneos (BRIDGWATER, 2018). Na Figura 2.18 é mostrada a configuração básica do reator de rosca sem fim.

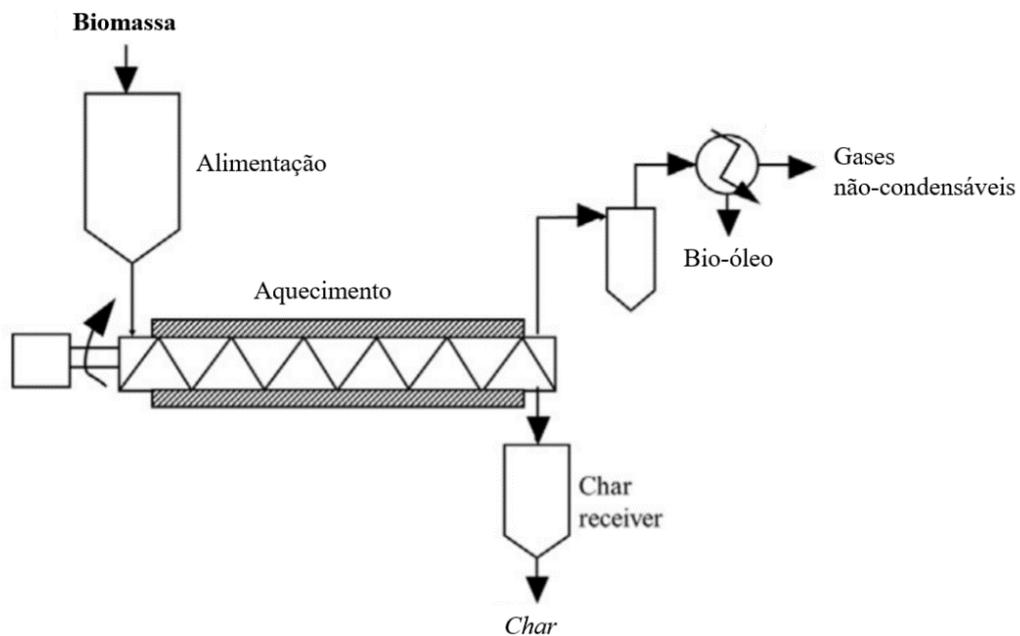


Figura 2.18: Configuração básica do reator rosca sem fim (adaptada de DHYANI e BHASKAR, 2019).

No processo de pirólise com o reator de rosca sem fim, a biomassa moída é misturada com areia aquecida e alimentada no reator tubular através de uma rosca sem fim concêntrica. Após esta etapa, os vapores são condensados e o *biochar* recolhido. O ciclo da areia quente é mantido pneumaticamente ou mecanicamente (VENDERBOSCH e PRINS, 2010).

2.5.1.1.5 Reator Solar

No processo de pirólise solar, a alimentação da força motriz ocorre por meio da radiação solar e para uso eficiente dessa energia na conversão térmica da biomassa é necessário projetar uma forma de coletar, direcionar e focar a radiação solar em uma área desejada do reator. Os sistemas de energia solar concentrada são compostos por concentrador e receptor, e ultimamente têm sido investigados a utilização de concentrador solar de calha parabólica e de

concentradores de lentes de Fresnel para possibilitar a alimentação do calor ao receptor que atua como reator de pirólise (SOBEK e WERLE, 2019).

Existem vários tipos de concentradores como os elipsoidais, de prato parabólico, parabólicos compostos, hiperboloides e lentes de Fresnel. Para aplicações da energia solar concentrada, os concentradores parabólicos são populares por sua capacidade de focalizar luz em determinado ponto (RONY *et al.*, 2018). Na Figura 2.19 é mostrado o reator de pirólise solar.

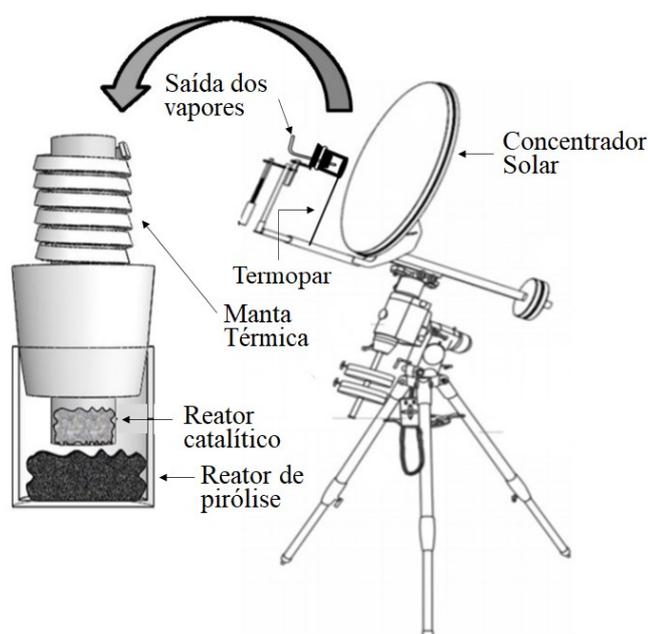


Figura 2.19: Reator de pirólise solar (adaptada de ROSSI *et al.*, 2021).

Os reatores solares podem ser divididos em duas categorias com base na fonte de luz adaptada: natural e artificial. Os reatores artificiais adaptam fontes de luz artificial para simular a radiação solar, que então é direcionada através do concentrador em uma área alvo. As fontes de luz incluem simuladores solares adaptados de unidades de testes fotovoltaicas, onde a radiação da lâmpada simula a radiação solar natural com uniformidade, potência e correspondência espectral (SOBEK e WERLE, 2019).

2.5.1.1.6 Micro-ondas

Recentemente, a pirólise assistida por micro-ondas tem chamado a atenção por causa das vantagens sobre os processos tradicionais, incluindo aquecimento rápido e uniforme. O tempo de residência é reduzido e as reações químicas são aceleradas, o que leva à economia de

energia (SABER *et al.*, 2016). O reator de pirólise assistida por micro-ondas é mostrado na Figura 2.20.

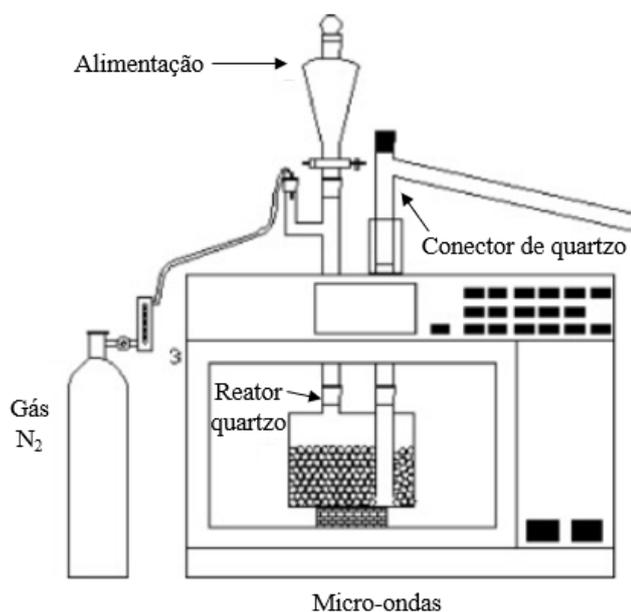


Figura 2.20: Reator de pirólise micro-ondas (adaptada de YU *et al.*, 2018).

Durante a pirólise por micro-ondas, o calor é induzido no nível molecular pela conversão direta do campo eletromagnético em calor, indicando que a transferência de calor ocorre do interior da biomassa para a superfície da mesma por irradiação de micro-ondas, com menor perda de calor, o que contrasta com o aquecimento convencional, onde muita energia é perdida e a transferência de calor ocorre da superfície para o interior (XIE *et al.*, 2018).

As micro-ondas podem penetrar através da matéria-prima, causando mudança uniformemente volumétrica de temperatura ao induzir a rotação dipolar das moléculas. Por esta razão, o gradiente de temperatura é menor dentro das amostras e taxas de aquecimento muito maiores são obtidas, em comparação com o aquecimento convencional (SONG *et al.*, 2017).

2.5.1.2 Produtos da pirólise rápida

Os produtos pirolíticos após a decomposição térmica incluem biocarvão (*biochar*), bio-óleo e gases não condensáveis, como hidrogênio (H_2), metano (CH_4), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2) e outros hidrocarbonetos gasosos. O rendimento do produto depende principalmente das condições de pirólise. Por exemplo, o *biochar* é o produto principal quando a temperatura da reação está abaixo de 723 K, enquanto o bio-óleo é o produto principal

na faixa de 723 – 1073 K. Altas temperaturas acima de 1073 K levam à formação de gases como H₂, CO, CH₄ e outros gases combustíveis (ONG *et al.*, 2019).

2.5.1.2.1 Bio-óleo

O bio-óleo, conforme mostrado na Figura 2.21, é um dos candidatos mais promissores para substituir os combustíveis fósseis tradicionais por ser uma espécie de combustível econômico e ecologicamente correto. Os combustíveis líquidos da pirólise rápida da biomassa apresentam algumas vantagens quando comparados aos combustíveis fósseis: menor toxicidade, melhor biodegradabilidade e menores teores de enxofre e nitrogênio. Mas também apresentam algumas características indesejáveis na utilização como combustível: composição química complexa, alto teores de sólidos e de umidade, instabilidade, corrosividade, elevada viscosidade, elevada acidez e menor poder calorífico (15 a 20 MJ kg⁻¹) em comparação com os combustíveis convencionais de petróleo (42 a 45 MJ kg⁻¹), entre outras. Entretanto, diversos estudos têm explorado a atualização das propriedades dos produtos líquidos para facilitar a utilização como combustível (CAI *et al.*, 2021; DYER *et al.*, 2021; OJHA *et al.*, 2021; SETTER *et al.*, 2020; XIN *et al.*, 2019).



Figura 2.21: Bio-óleo da pirólise rápida.

A produção de bio-óleo, a partir da biomassa, com baixo teor de oxigênio e composição semelhante ao petróleo bruto permite o refino direto nas refinarias de petróleo

existentes. Portanto, o bio-óleo melhorado não requer infraestrutura especial ou veículos para transportar, armazenar ou processar o bio-óleo e o produto refinado pode substituir diretamente na infraestrutura existente da refinaria de petróleo (DYER *et al.*, 2021).

O bio-óleo é composto por uma mistura complexa de compostos químicos com alto teor de oxigênio (fenóis, cetonas, ésteres, éteres, açúcares, aminas, álcoois, furanos e água). A partir do melhoramento do bio-óleo é possível a obtenção de hidrocarbonetos aromáticos na sua composição (GUEDES *et al.*, 2018; XIE *et al.*, 2018). A composição química do bio-óleo é dependente de diversos parâmetros, tais como o tipo de biomassa, pré-tratamento da matéria-prima (tamanho e forma das partículas, teor de cinzas e umidade), condições da pirólise (temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência no reator), entre outros (LU *et al.*, 2009).

O bio-óleo é um biocombustível que pode ser utilizado para diversas aplicações tanto em turbinas, motores, processos de co-combustão, caldeiras quanto em processos de atualização, conversão e separação para produzir produtos químicos de maior valor agregado (MIRANDA *et al.*, 2021). Muitos produtos químicos de interesse industrial podem ser extraídos do bio-óleo, como fenóis utilizados na indústria de resinas, ácidos orgânicos voláteis usados para a formação de descongelantes, levoglucosan, hidroxiacetaldeídos e alguns aditivos aplicados na indústria farmacêutica, síntese de fibras, fertilizantes ou agentes aromatizantes em produtos alimentícios (DHYANI e BHASKAR, 2018). Algumas aplicações do bio-óleo são mostradas na Figura 2.22.

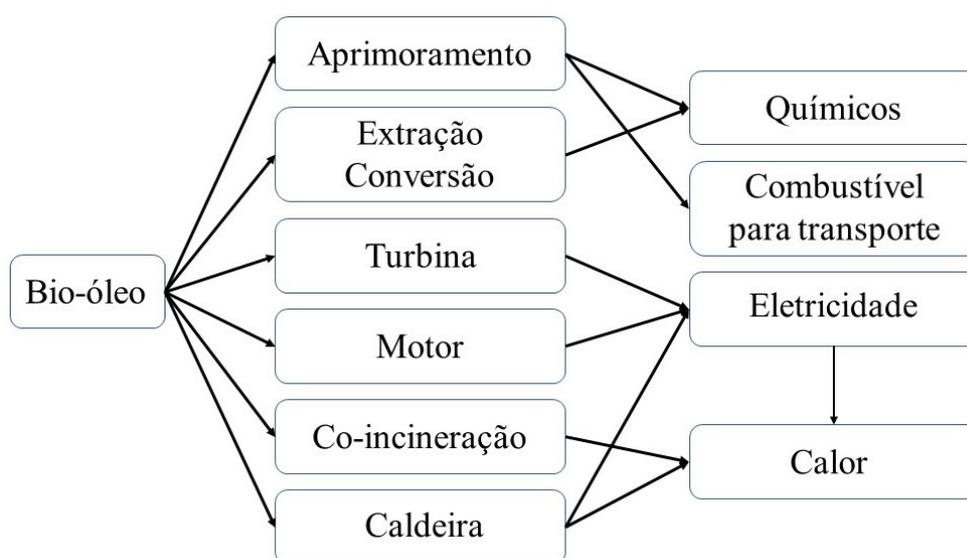


Figura 2.22: Aplicações do bio-óleo (adaptada de BRIDGWATER, 2006).

2.5.1.2.2 Biocarvão (*biochar*)

O *biochar* ou biocarvão, conforme apresentado na Figura 2.23, é o produto sólido rico em carbono formado pela liberação dos componentes voláteis da biomassa durante a pirólise (DHYANI e BHASKAR, 2018). É um composto rico principalmente de carbono (63–91%), com grupos funcionais contendo oxigênio (10–30%) na superfície e estruturas aromáticas que fornecem resistência à degradação biológica. Devido ao alto teor de carbono, o carvão contém alta densidade energética (GUEDES *et al.*, 2018; DOUMER *et al.*, 2015).



Figura 2.23: *Biochar* da pirólise rápida.

Existem diversas aplicações para o *biochar* proveniente da pirólise de biomassa, podendo ser utilizado diretamente como biocombustível sólido, adsorvente e modificador do solo. Além disso, o *biochar* também pode ser usado como matéria-prima na produção de carvão ativado quando sua estrutura de poros e área de superfície são adequadas, atuar como fertilizante natural fixador de carbono, como agente redutor para fabricação de ferro e como adsorvente para remover herbicida que contamina as águas superficiais em terras agrícolas, que podem ajudar a remediar o meio ambiente (CHEN *et al.*, 2021; ANGIN *et al.*, 2013; AHMAD *et al.*, 2012).

2.5.1.2.3 Gases não condensáveis

Os gases não condensáveis das reações de pirólise são compostos por uma mistura de gases como hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), etano (C_2H_6) e etileno (C_2H_4) em várias proporções, resultantes do craqueamento dos componentes principais da biomassa (SOBEK e WERLE, 2019; PARK *et al.*, 2012). Os gases não condensáveis são formados também a partir do craqueamento do bio-óleo, da

decomposição do *biochar* e das reações secundárias entre as diversas espécies formadas durante a pirólise (BASU, 2010).

Os gases não condensáveis podem ser reciclados de volta para o reator para auxiliar na fluidização ou podem ser queimados para fornecer calor de processo para operações em grande escala (DHYANI e BHASKAR, 2018).

2.5.2 Pirólise rápida catalítica

A pirólise rápida catalítica é uma modificação da pirólise rápida e é indicada como método para obter o produto líquido com melhores qualidades por meio da desoxigenação. Nesta modificação, os catalisadores são incorporados no processo de pirólise para reduzir os compostos oxigenados, aprimorando a qualidade dos vapores pirolíticos (VICHAPHUND *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2014). Exemplos de algumas reações ocorridas na pirólise catalítica estão na Figura 2.24.

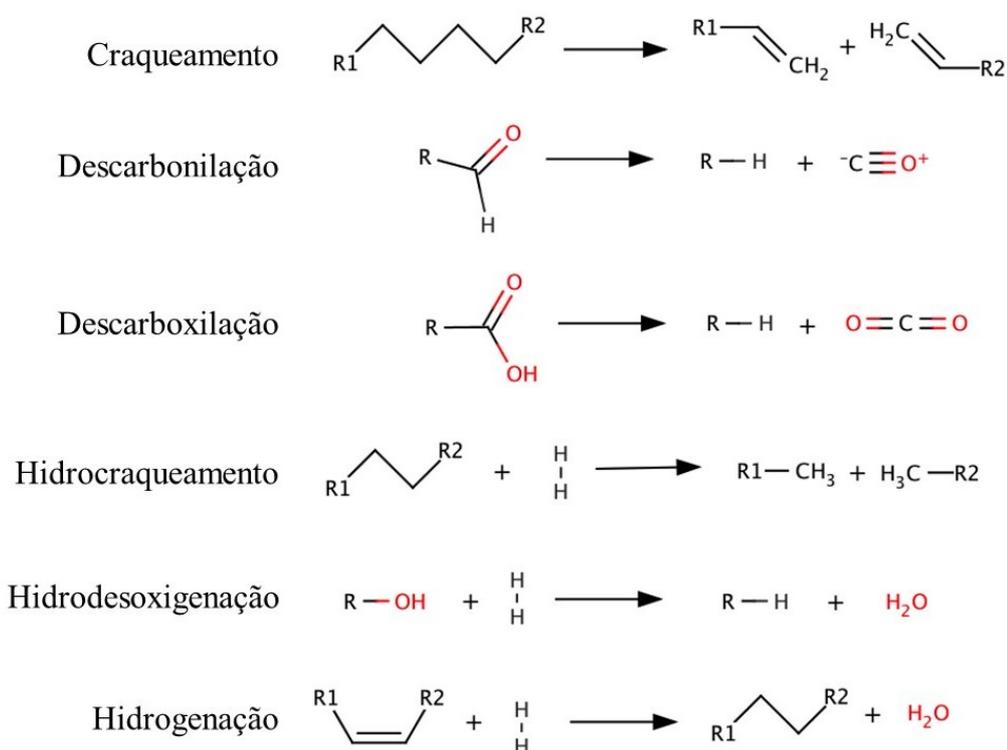


Figura 2.24: Reações do processo de pirólise catalítica (adaptada de DICKERSON e SORIA, 2013).

Durante o processo de pirólise rápida catalítica, a biomassa é rapidamente pirolisada para formar os vapores da pirólise como produtos primários com espécies predominantemente

oxigenadas, que então entram nos poros dos catalisadores e são convertidos cataliticamente por meio de uma série de reações, como desoxigenação, desidratação, descarbonilação, descarboxilação, entre outras, para formar os produtos finais, em que o oxigênio é removido principalmente como CO, CO₂ e H₂O (PAYSEPAR *et al.*, 2020; WILLIAMS e NUGRANAD, 2000).

O processo de pirólise rápida catalítica é vantajoso por sua simplicidade e eficiência econômica, de modo que unifica a pirólise da biomassa com a catálise dos vapores gerados integrando várias reações em uma etapa, o que simplifica consideravelmente o processo tecnológico (LIANG *et al.*, 2021).

O processo pode ser operado em duas configurações principais: *in situ* e *ex situ*. No processo *in situ* o catalisador é colocado no reator de pirólise e atua também como meio de aquecimento, além de reduzir o capital e o custo operacional. Enquanto no processo *ex situ*, a atualização catalítica dos vapores da pirólise de biomassa gerados termicamente ocorre em um segundo reator acoplado ao reator de pirólise. Esse processo permite otimização mais fácil do desempenho do catalisador e reduz a proporção de catalisador para biomassa (HERACLEOUS *et al.*, 2019; CHENG *et al.*, 2016).

2.5.2.1 Catalisadores

Os catalisadores podem ser aplicados para melhorar os produtos no processo de pirólise rápida de biomassa para produzir combustíveis renováveis de qualidade superior ou produtos químicos (CAI *et al.*, 2021).

Geralmente, o papel do catalisador é desoxigenar seletivamente os bio-óleos e converter os oxigenados ativos em compostos quimicamente estáveis. Vários catalisadores, incluindo óxidos de metal, sais inorgânicos, zeólitas, sílica mesoporosa, materiais à base de carbono, entre outros, foram amplamente investigados na pirólise rápida catalítica de biomassa e se mostraram eficazes na melhoria da qualidade do bio-óleo (LIANG *et al.*, 2021).

A adição de catalisador durante a pirólise da biomassa é uma técnica eficaz e comum para melhorar a qualidade do bio-óleo. Nesse processo, os catalisadores auxiliam significativamente na determinação da distribuição e do rendimento dos produtos (CHEN *et al.*, 2016).

Os catalisadores de zeólita possuem ampla aplicação no craqueamento para formação de hidrocarbonetos, forte acidez e excelentes estruturas microporosas, vasta disponibilidade, custo relativamente baixo e estabilidade térmica. Os catalisadores de zeólita (por exemplo,

ZSM-5, Mordenita, Ferrierita) podem funcionar como catalisador seletivo e promover a desoxigenação dos vapores pirolíticos, resultando em aumento da aromaticidade e razão molar C/O dos produtos bio-óleo (PAYSEPAR *et al.*, 2020).

As zeólitas possuem estruturas de aluminossilicato cristalinas compostas por tetraedro de sílica e tetraedro de alumina através de pontes de oxigênio, possuem elevadas áreas superficiais, abundantes sítios ácidos e alta estabilidade térmica e hidrotérmica que facilita o craqueamento e desidratação através da adsorção do composto contendo oxigênio nos sítios ácidos, seguido por decomposição ou desidratação do monômero bimolecular (ZHANG *et al.*, 2018). A zeólita ZSM-5 consiste em unidades pentassílicas e estrutura simétrica ortorrômbica. Possui sistema de poros tridimensional que consiste em dois tipos de canais elípticos de 10 membros com interseção perpendicular, que são canais retos e canais sinuosos com dimensões de $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$ e $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$, respectivamente (SILVA, 2020; YU *et al.*, 2012).

Diferentes de outros catalisadores, como por exemplo, óxidos de metal, sais inorgânicos, materiais à base de carbono, os catalisadores de zeólita fornecem vantagens únicas na remoção de oxigênio devido às suas porosidades uniformes e acidez ajustável. Especificamente, a porosidade das zeólitas pode estabilizar os intermediários oxigenados por adsorção. Além disso, a porosidade e a acidez da zeólita podem ser ajustadas dependendo dos produtos alvo (LIANG *et al.*, 2021). Na Tabela 2.4 são apresentados alguns trabalhos referentes a utilização da zeólita na pirólise catalítica de biomassa.

A quantidade de sítios ácidos nas zeólitas está relacionada à razão Si:Al ou $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ou SAR – sílica/alumina ratio), ou seja, quanto menor esta relação, maior o número de sítios ácidos. Entretanto, quanto maior o número de átomos de alumínio, menos desbalanceada estará a rede e menor será a força dos sítios ácidos. Diminuindo-se o SAR da zeólita, a estrutura também se torna menos estável, podendo comprometer ou mesmo destruir o arranjo cristalino (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

Os sítios ácidos podem ser classificados em sítios ácidos de Brønsted e sítios ácidos de Lewis. Os sítios de Brønsted são espécies químicas capazes de atuar como doadora de cátion hidrogênio (próton, H^+) e comumente utilizado nos mecanismos envolvendo craqueamento e hidrocrackeamento de hidrocarbonetos. Os sítios ácidos de Lewis são espécies ácidas que podem receber um par de elétrons de uma espécie capaz de doar este par (base de Lewis) e comumente associado aos sistemas não próticos resultantes da interação com metais, principalmente os metais de transição que formam catalisadores heterogêneos com capacidade de processar diversas reações químicas (VIEIRA, 2014; MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

Tabela 2.4: Algumas zeólitas aplicadas como catalisadores na pirólise rápida catalítica.

Catalisadores	Biomassa	Reator	Resultados	Referências
Beta, Y, ZSM-5, Mordenita	Biomassa lenhosa	Leito fluidizado	Os rendimentos dos produtos pirolíticos foram afetados pelas diferentes estruturas das zeólitas. A ZSM-5 proporcionou a menor formação de ácidos e álcoois. A deposição de coque na ZSM-5 foi menor do que nos outros catalisadores.	AHO <i>et al.</i> , 2008
ZSM-5	Pó de serra de madeira de pinho	Leito fixo / Leito fluidizado	Os aromáticos e olefinas foram produzidos com a ZSM-5. O maior rendimento aromático foi de 14% de carbono com o reator de leito fluidizado.	CARLSON <i>et al.</i> , 2011
ZSM-5, Y, Beta, Mordenita, Ferrierita	Biomassa lignocelulósica	Py-GC/MS	A zeólita ZSM-5 foi o catalisador mais eficaz na conversão dos vapores em hidrocarbonetos aromáticos.	MIHALCIK <i>et al.</i> , 2011
ZSM-5, Mordenita, Beta, Y	Lignina	Py-GC/MS	A zeólita ZSM-5 apresentou o maior rendimento aromático e produziu o menor rendimento de coque.	YU <i>et al.</i> , 2012
HZSM-5, HY	Lignina Aspen	Py-GC/MS	A HZSM-5 produziu de 2,5 a 40 vezes mais aromáticos do que o HY. Os principais produtos aromáticos foram o tolueno e o <i>p</i> -xileno.	ZHANG <i>et al.</i> , 2014

Fonte: Adaptada de VICHAPHUND *et al.*, 2014

Conforme mencionado, a desoxigenação dos vapores da pirólise é obtida com a utilização de catalisador. Desta forma, os catalisadores ácidos promovem principalmente a reação de desidratação. Em contraste, os catalisadores básicos promoveram principalmente reações de fragmentação, resultando na formação de produtos de baixa massa molecular (NOLTE e SHANKS, 2016).

Além dos catalisadores anteriormente citados, os compostos de nióbio que possuem propriedades ácidas parecem atrativos por serem versáteis, fáceis de manusear, baratos, com estabilidade química e disponíveis comercialmente. O nióbio catalisa reações funcionando como promotor ou fase ativa, suporte, catalisador ácido sólido ou material redox. Vários

compostos de nióbio (oxalato de amônio e nióbio, óxido de nióbio e pentacloreto de nióbio) foram usados satisfatoriamente como catalisadores para a produção de biodiesel, síntese de 5-hidroxiacetilfurfural, entre outros (DAVID *et al.*, 2021).

O catalisador de ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) é considerado eficaz para desidratar álcoois, hidrólise, oxidação, esterificação, alquilação, isomerização e fotocatalise. No entanto, existem poucos estudos relatando o uso do ácido nióbico e seus derivados como catalisadores no processo de pirólise rápida de biomassa. A acidez do ácido nióbico é alta, com ácido de Brønsted e sítios ácidos de Lewis, que são propriedades desejáveis para catalisadores em processos de pirólise (SANTANA JÚNIOR *et al.*, 2018). A acidez superficial do tipo Brønsted no ácido nióbico é gerada pela presença de grupos hidroxila (OH) ligados à matriz do óxido inorgânico (ALBUQUERQUE *et al.*, 2017).

A desativação do catalisador, ou seja, a perda da atividade catalítica ao longo do tempo e/ou seletividade, é um grande problema e de contínua preocupação na prática de processos catalíticos industriais (ARGYLE e BARTHOLOMEW, 2015). A deposição de coque nos catalisadores é o principal motivo da desativação do catalisador, ocasionando a redução da seletividade para produtos específicos, atividade catalítica e tempo do ciclo de vida, bem como o recobrimento dos sítios ativos e o bloqueio dos poros dos catalisadores (CHENG *et al.*, 2016).

Argyle e Bartholomew (2015) relataram que a perda da atividade catalítica na maioria dos processos é inevitável. Quando a atividade cai para um nível crítico, uma escolha deve ser feita entre quatro alternativas: (1) restaurar a atividade do catalisador, (2) usá-lo para outra aplicação, (3) recuperar e reciclar o componente catalítico mais importante e/ou caro, ou (4) descartar o catalisador. A primeira alternativa (regeneração e reutilização) é quase sempre preferida; a eliminação do catalisador é geralmente o último recurso, especialmente em vista das considerações ambientais.

Em caso de desativação por deposição de coque nos poros, a remoção pode ser realizada através da calcinação do catalisador em uma atmosfera oxidante e em temperaturas elevadas, usualmente entre 773 e 873 K. Nessa faixa de temperatura, praticamente todo o coque depositado sobre a zeólita é removido pela calcinação, 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 restauradas e pode então ser usado no próximo ciclo de reações de pirólise (ZHANG *et al.*, 2018; HERACLEOUS *et al.*, 2019; CHENG *et al.*, 2016).

Karnjanakom *et al.* (2016) indicam que a reutilização de quatro ciclos dos catalisadores de alumina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ microporosos dopados com metal tinham estabilidade em seu

desempenho. Além disso, a regeneração dos catalisadores reutilizados (após 4ª reutilização) por calcinação a 923 K no ar por 30 min recuperou sua atividade perfeitamente.

A remoção do coque depositado sobre a zeólita HZSM-5 foi realizada queimando o coque ao ar a 773 K por 12 h. No entanto, o desempenho do catalisador HZSM-5 recuperado foi reduzido durante cinco ciclos de regeneração. A perda de atividade do catalisador deve-se principalmente a redução dos sítios ácidos de Brønsted responsáveis pelo *upgrading* do bio-óleo. A perda de sítios ácidos foi devido a temperaturas localizadas superiores a 773 K. Portanto, a fim de evitar pontos quentes ou altas temperaturas durante a regeneração do catalisador, o processo de combustão do coque pode ser controlado alimentando inicialmente baixas concentrações de ar usando diluentes como nitrogênio e vapor e, em seguida, aumentando gradualmente a concentração de oxigênio para completar a conversão de coque (CHENG *et al.*, 2016).

Uma das principais desvantagens do uso de zeólitas como catalisadores na pirólise rápida catalítica de biomassa é a sua rápida desativação. Durante o curso da reação, os catalisadores se desativam rapidamente devido ao bloqueio dos poros, envenenamento do sítio ativo, deposição de minerais e instabilidade mecânica. A zeólita HZSM-5 destaca-se por ser relativamente resistente à formação do coque devido aos pequenos poros que provocam a seletividade de forma. Ainda que ocorra a desativação das zeólitas, muitos estudos motivam a utilização das zeólitas, em especial HZSM-5, por causa da estrutura porosa, das características ácidas, entre outras, além da elevada seletividade desses catalisadores para hidrocarbonetos aromáticos e a possibilidade de regeneração sem prejuízos à estrutura do catalisador, propriedades de textura ou tipo e força dos sítios ácidos (ZHANG *et al.*, 2021b; HERACLEOUS *et al.*, 2019; MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

2.5.3 Pirólise analítica (micropirólise)

A pirólise analítica, também denominada de micropirólise, é uma técnica analítica rápida e confiável que fornece informações preliminares úteis para o desenvolvimento do complexo processo de produção de bio-óleo (Oliveira *et al.*, 2015).

Os métodos analíticos térmicos, como a pirólise acoplado ao cromatógrafo gasoso e ao espectrômetro de massas (Py-GC/MS), tendem a exigir massas de partículas maiores em comparação com os métodos espectroscópicos. No entanto, é uma abordagem rápida e permite a avaliação simultânea de aditivos (GOMIERO *et al.*, 2021).

A Py-GC/MS é um método analítico de pirólise rápida que apresenta vantagens distintas sobre outros métodos analíticos devido à alta estabilidade operacional e reprodutibilidade (ZHAO *et al.*, 2014). Na Figura 2.25 é mostrado um esquema do sistema de pirólise analítica acoplado ao cromatógrafo gasoso e ao espectrômetro de massas.

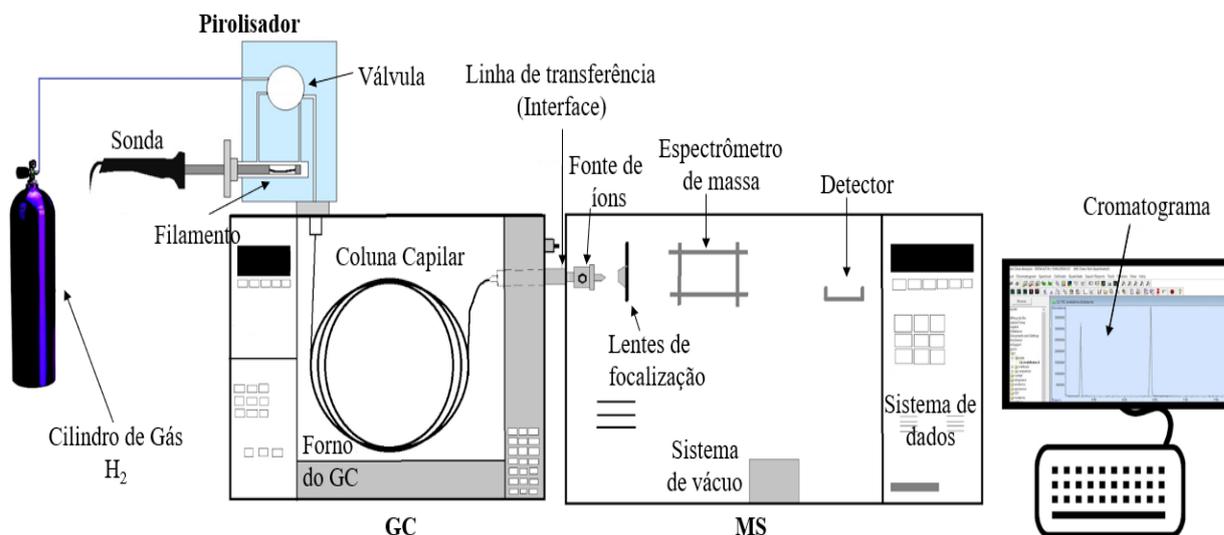


Figura 2.25: Esquema simplificado do sistema Py-GC/MS.

O sistema Py-GC/MS é utilizado com sucesso para avaliar eficientemente a composição dos vapores gerados na decomposição da biomassa para formação do bio-óleo. Esse processo permite detectar efetivamente os produtos pirolíticos comparando as áreas dos picos cromatográficos totais obtidos durante o processo de pirólise em diferentes condições (GAN *et al.*, 2020; CARVALHO *et al.*, 2015).

A pirólise analítica pode fornecer informações importantes quanto ao efeito catalítico na decomposição da biomassa. Desta forma, a micropirólise catalítica é uma técnica utilizada para investigar a influência de catalisadores na produção de hidrocarbonetos e outros produtos químicos desejáveis através da degradação térmica da biomassa antes de conduzir experimentos em equipamentos em escala maior (SANTANA JÚNIOR *et al.*, 2018).

As reações na pirólise analítica são semelhantes às da pirólise aplicada, devido às condições semelhantes utilizadas. Por essa razão, a pirólise analítica pode ser utilizada para a investigação da influência das matérias-primas e dos catalisadores em diversas condições sobre os produtos. A vantagem do método é que grande número de experimentos pode ser realizado em curto espaço de tempo (OHRA-AHO e LINNEKOSKI, 2015).

Geralmente na micropirólise, utiliza-se um tubo capilar de quartzo para acomodar a biomassa e insere esse conjunto em uma bobina de metal (normalmente platina), que

posteriormente será aquecida rapidamente com o emprego de elevadas taxas de aquecimento, para favorecer a transferência de calor para as partículas da biomassa de forma eficiente. Os vapores gerados na pirólise são arrastados pelo gás inerte e passam por um filtro aquecido ou por um meio absorvente para em seguida serem injetados no cromatógrafo gasoso por meio da linha de transferência, que também é aquecida para evitar a condensação dos vapores. O cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas separa os produtos gerados, identifica-os e quantifica-os (CARVALHO, 2016).

Entretanto, a técnica de cromatografia gasosa acoplado ao espectrômetro de massa não fornece a análise quantitativa dos compostos, visto que a área do pico cromatográfico identificado de cada composto não corresponde ao seu conteúdo real. Desta forma, a análise quantitativa dos compostos determinados por meio do GC/MS requer a calibração com padrões (SILVA, 2020).

A calibração do sistema GC/MS visa prever a concentração desconhecida de um analito através do estabelecimento de uma curva de calibração (RIMAYI *et al.*, 2015). Este objetivo é alcançado por meio da relação funcional de um conjunto de dados obtidos através da quantificação de padrões referência na calibração, que são expressos na forma de um modelo teórico e posteriormente aplicados para prever a concentração desconhecida de um analito alvo através do estabelecimento de uma curva de calibração (BROWN e MUSTOE, 2014).

A técnica Py-GC/MS pode ser utilizada para análises qualitativas e quantitativas dos compostos formados. As qualitativas permitem a identificação dos compostos gerados durante a pirólise utilizando parâmetros como o tempo de retenção. As quantitativas são baseadas nas medições da altura do pico ou da área do pico de uma amostra com a concentração desconhecida, e comparando-a com a curva de calibração (HANSEN e PEDERSEN-BJERGAARD, 2015).

No entanto, a determinação de uma curva de calibração para cada composto que pode ser identificado pela técnica GC/MS é onerosa devido aos custos dos padrões e ao elevado tempo necessário para calibração de cada padrão (CARDOSO, 2012). Nas análises qualitativas a área do pico cromatográfico de um determinado composto é considerada linear numa determinada faixa de concentração com a sua quantidade e a porcentagem da área do pico, linear com o seu conteúdo. Desta forma, o valor médio da área do pico cromatográfico de cada composto obtido em diferentes condições de reação pode ser comparado para revelar mudanças de rendimento e de seletividade (LU *et al.*, 2011).

2.6 Análise térmica

A análise térmica pode ser aplicada para avaliar a dependência das propriedades físicas e da temperatura das substâncias sob temperatura controlada (LIU *et al.*, 2021). Junto com a composição da matéria-prima, o conhecimento sobre o comportamento de decomposição da matéria-prima também é importante para o projeto de um processo de pirólise. O comportamento de decomposição da biomassa é estudado por meio de análise térmica, cujas técnicas comumente utilizadas envolvem análise termogravimétrica (DHYANI e BHASKAR, 2018).

2.6.1 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica é importante técnica usada para investigar o mecanismo de decomposição térmica e a cinética da reação de degradação de muitos tipos de matérias-primas determinando as condições operacionais ideais de pirólise, especialmente quando as amostras têm origem, composição e estabilidade térmica diferentes (STANČIN *et al.*, 2021; ASLAN *et al.*, 2018). Nessa técnica, os dados de perda de massa podem ser obtidos a partir de experimentos de temperatura isotérmicos e dinâmicos e são usados para (1) análise do material por comparação com padrões de decomposição característicos, (2) formulação da cinética de reação, (3) análise imediata, (4) análise de estabilidade térmica etc. (DHYANI e BHASKAR, 2018; MURILLO *et al.*, 2014). Na Figura 2.26 é mostrado um esquema simplificado do analisador termogravimétrico.

Duas categorias principais são destacadas: processo isotérmico e não isotérmico (dinâmico). Nas últimas décadas, o método dinâmico é mais dominante devido à alta sensibilidade e melhor representação dos dados em comparação ao método isotérmico. Parâmetros cinéticos, como energia de ativação aparente, podem ser calculados avaliando as curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétricas diferenciais (DTG), obtidas a partir dos experimentos de TG (GAI *et al.*, 2013).

No processo dinâmico, as amostras são aquecidas até a temperatura final empregando uma taxa de aquecimento constante. Desta forma, é possível determinar a cinética completa a partir de um único experimento. Enquanto no processo isotérmico, as amostras são aquecidas até a temperatura da reação e mantidas nessa condição por um tempo determinado. Várias

corridas em diferentes temperaturas são necessárias para determinar o efeito da temperatura na taxa de perda de massa (ÓRFÃO e FIGUEIREDO, 2001).

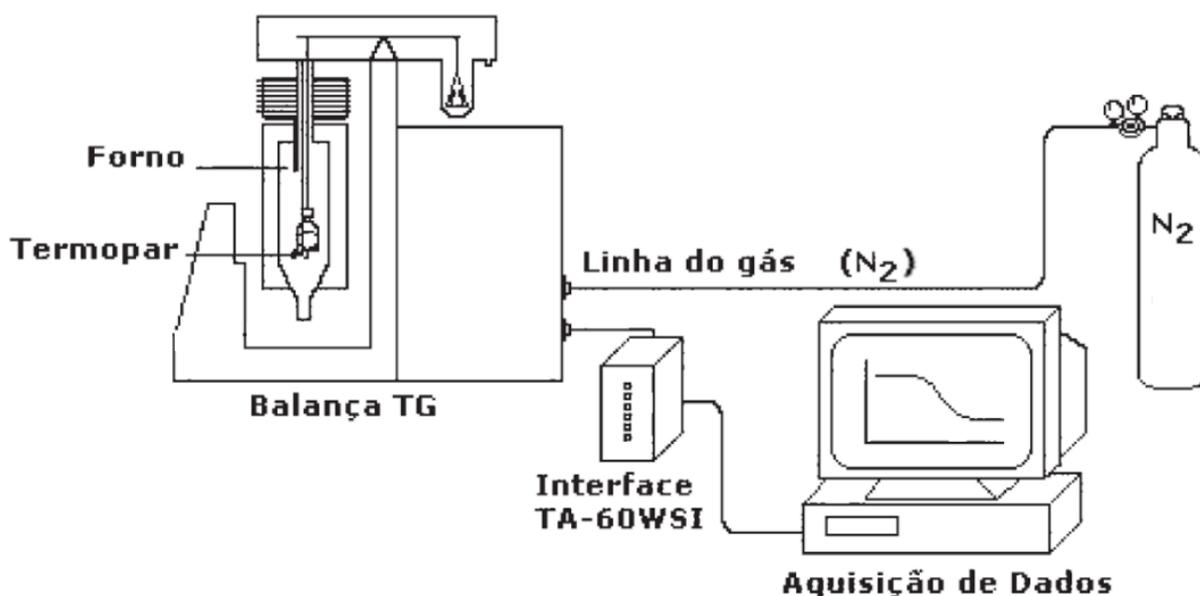


Figura 2.26: Esquema simplificado do analisador termogravimétrico (adaptada de ÁVILA *et al.*, 2006).

A TG é uma ferramenta útil para estudar a decomposição térmica e o comportamento cinético em taxas de aquecimento lentas usando pequenas quantidades da amostra. Outra praticidade dos experimentos de TG é a capacidade de estimar os rendimentos gerais de carvão e voláteis produzidos durante a decomposição térmica. No entanto, sabe-se que as condições de produção de bio-óleo requerem altas taxas de aquecimento e de transferência de calor, dois requisitos não comumente fornecidos por analisadores termogravimétricos. Outra dificuldade com o TG é que, sem os acessórios adequados, ela não está prontamente equipada para analisar a composição química dos vapores de pirólise, aspecto importante na determinação das propriedades e qualidades do bio-óleo (MURILLO *et al.*, 2014).

Para realização da análise cinética da pirólise de biomassa usando TG, deve-se utilizar um gás de purga inerte (por exemplo, nitrogênio, argônio ou hélio) para controlar a atmosfera. Na literatura, existem vários programas de aquecimento que podem ser usados para realizar a análise cinética da pirólise de biomassa usando TG: programa de aquecimento isotérmico, programa de aquecimento linear ou programa de aquecimento linear gradual (CAI *et al.*, 2018), como mostrado na Figura 2.27.

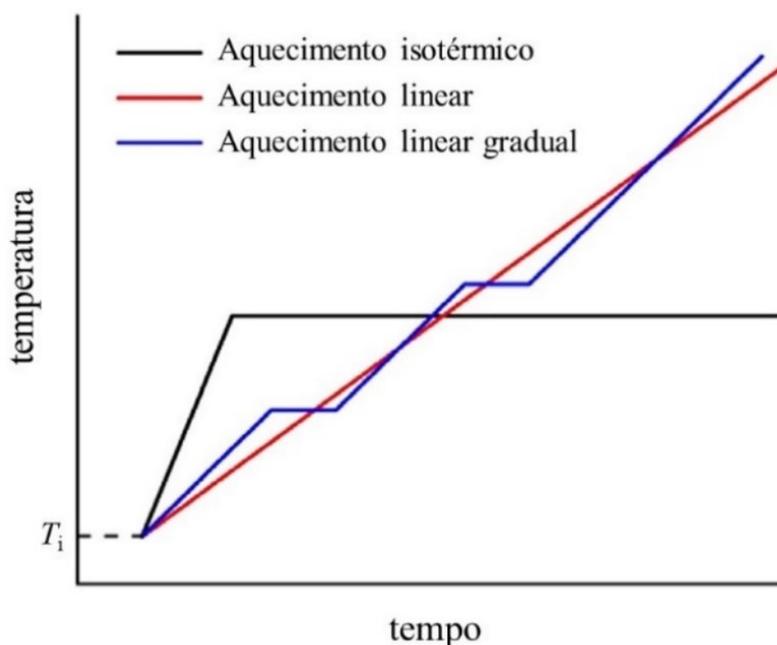


Figura 2.27: Tipos de programas de aquecimento para TG (adaptada de CAI *et al.*, 2018).

2.6.2 Modelos Cinéticos de Degradação Térmica

O estudo cinético da pirólise de biomassa é essencial para entender a progressão da reação de decomposição e para determinar a dependência da taxa de progressão e dos parâmetros do processo. O conhecimento dos parâmetros cinéticos, energia de ativação, fator pré-exponencial e modelo de reação envolvidos na degradação térmica, é necessário para o projeto e otimização de reatores de pirólise, previsão do tempo de vida do material, modelagem CFD e estabelecimento das condições do processo (DHYANI e BHASKAR, 2018).

A partir dos dados de termogravimetria, diferentes métodos matemáticos com variados níveis de complexidade foram desenvolvidos para descrever a cinética da pirólise (LOPES e TANNOUS, 2020). Para as misturas de biomassa complexas, pode-se utilizar os métodos isoconversionais para a determinação da energia de ativação com boa precisão (DHYANI e BHASKAR, 2018).

Esses métodos são baseados na suposição de que em um valor constante de energia de ativação, a taxa de reação é função apenas da temperatura. Vários métodos diferenciais e integrais são isoconversionais, como os métodos de Friedman, Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose, Chai e Chen, Coats e Redfern, Coats-Redfern modificado e Vyazovkin. Outros métodos para determinação de parâmetros cinéticos relatados na literatura incluem o

modelo de energia de ativação distribuída, modelagem fuzzy e vários outros métodos de ajuste de modelo (LOPES e TANNOUS, 2020; DHYANI e BHASKAR, 2018).

A energia de ativação corresponde a quantidade mínima de energia necessária para que ocorra a reação, ou seja, é a energia que é imprescindível para quebrar as ligações das moléculas e formar novas ligações (CHONG *et al.*, 2019).

2.6.3 Modelos de Reação Global

De acordo com Lopes e Tannous (2020), geralmente a decomposição térmica da biomassa é caracterizada pela região com notável perda de massa. Deste modo, o modelo global de decomposição pode ser representado por uma reação de etapa única, conforme mostrado na Equação 2.1, onde V representa o material volátil e S representa os sólidos gerados, respectivamente.



A análise térmica da biomassa concentra-se nos processos que são iniciados por uma mudança na temperatura, de modo que a taxa pode ser parametrizada em termos de três variáveis principais: a temperatura (T), a conversão (α) e a pressão (P) da seguinte forma (VYAZOVKIN *et al.*, 2011):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)h(P) \quad (2.2)$$

Entretanto, a dependência da pressão, $h(P)$ é ignorada na maioria dos métodos computacionais cinéticos usados na área de análise térmica (VYAZOVKIN *et al.*, 2011). Desta forma, a taxa correspondente à região da decomposição térmica da biomassa sob condições não isotérmicas (dinâmica) pode ser descrita em termos do produto de duas funções. Uma função dependente da temperatura $k(T)$ e outra dependente da conversão $f(\alpha)$, conforme a Equação 2.3 (FIDALGO *et al.*, 2019; GREENHALF *et al.*, 2012).

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

em que, α é o grau de conversão do processo; t é o tempo; T é a temperatura absoluta; $k(T)$ é a constante de velocidade de conversão, dependente da temperatura; $f(\alpha)$ é a função que representa o modelo de reação e da/dt é a taxa de conversão do processo. O grau de conversão do processo é definido pela Equação 2.4:

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (2.4)$$

em que, m_i é a massa inicial da amostra, m_f é a massa residual no fim da análise e m_t é a massa da amostra no instante t determinado.

Considerando que a função dependente da temperatura para a reação de pirólise pode ser descrita pela equação de Arrhenius, conforme a Equação 2.5:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.5)$$

em que, A é o fator pré-exponencial (s^{-1}), E_a é a energia de ativação (J/mol) e R é a constante universal dos gases ($J \text{ mol}^{-1}K^{-1}$) e T é a temperatura de reação (K).

A Equação 2.3 pode ser reescrita, substituindo $k(T)$ pela Equação 2.5, obtendo-se a Equação 2.6:

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

Considerando as reações não-isotérmicas em que a temperatura é função do tempo e que está aumentando com taxa de aquecimento constante, β , dessa forma tem-se que (CEYLAN e TOPÇU, 2014):

$$\beta = \frac{dT}{dt} = \frac{dT}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dt} \quad (2.7)$$

Para dados dinâmicos obtidos a uma taxa de aquecimento constante ($\beta = \text{constante}$), este termo é inserido na Equação 2.6 de modo que a expressão de taxa pode ser transformada em uma expressão de taxa não isotérmica que descreve a reação como uma função da temperatura em uma constante β (KONGKAEW *et al.*, 2015).

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

Considera-se em geral que a degradação térmica de um sólido ocorre com aquecimento linear e que a temperatura muda conforme a relação: $T = T_0 + \beta t$. Integrando a Equação 2.8 da temperatura inicial (T_0) referente a conversão α_0 , até a temperatura de inflexão (T) referente a conversão α , obtém-se a Equação 2.9:

$$g(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (2.9)$$

A função $g(\alpha)$ é a forma integral de conversão e não possui solução analítica exata, mas pode ser resolvida pelo método de aproximação numérica. Desta forma, diversos autores propuseram aproximações, $p(x)$, para resolver a integral (Equação 2.9), onde $x = Ea/RT$ e $I(Ea, T\alpha) = (Ea/R)[p(x)]$.

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) dT = \frac{AEa}{\beta R} p(x) = \frac{A}{\beta} I(Ea, T\alpha) \quad (2.10)$$

Alguns modelos empíricos foram propostos para calcular os parâmetros cinéticos a partir dos dados de análise térmica. As duas categorias principais são: o método isoconversional sem modelo e o método de ajuste de modelo. O método isoconversional sem modelo pode ser usado para determinar os parâmetros cinéticos da degradação térmica da biomassa sem a necessidade particular do modelo de reação. No entanto, o método isoconversional requer dados experimentais em diferentes taxas de aquecimento para determinar os parâmetros cinéticos. Já o método de ajuste de modelo requer a seleção de mecanismos razoáveis para aprimorar a generalidade do modelo (LIU *et al.*, 2021; MARTIN-LARA *et al.*, 2018).

Os métodos isoconversionais têm o potencial de estimar o comportamento de reações complexas. Esses métodos são simples e minimizam os riscos de selecionar um modelo cinético inadequado ou/e de encontrar os parâmetros cinéticos errados (ARENAS *et al.*, 2019). Além de representarem a forma mais eficaz de realizar a análise termogravimétrica (TG) objetivando calcular as energias de ativação eficazes para a pirólise de biomassa (CAI *et al.*, 2018).

Na literatura existem diversos modelos isoconversionais, como por exemplo, Kissinger, Ozawa–Flynn–Wall (OFW), Kissinger–Akahira–Sunose (KAS), Starink (STK), Chai–Chen, Coats e Redfern, Coats–Redfern modificado (MCR) e Vyazovkin (VZY), todos esses na forma integral, enquanto o método de Friedman na forma diferencial. A faixa de conversão recomendada pela Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) para obter a distribuição de energia de ativação é 0,10 a 0,90 ou 0,05 a 0,95. As equações de alguns desses modelos são apresentados na Tabela 2.5 (TIBOLA *et al.*, 2022; LIU *et al.*, 2021; LOPES e TANNOUS, 2020; ARENAS *et al.*, 2019; CHONG *et al.*, 2019; DU *et al.*, 2019; FIDALGO *et al.*, 2019; MARTÍN-LARA *et al.*, 2018; SIMÃO *et al.*, 2018; KONGKAEW *et al.*, 2015; CEYLAN e TOPÇU, 2014; SLOPIECKA *et al.*, 2012; VYAZOVKIN *et al.*, 2011; OUNAS *et al.*, 2011).

Tabela 2.5: Equações de alguns modelos cinéticos.

Modelo	Equação
FDM	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln\left(\beta\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\alpha,i} = \ln[A_\alpha f(\alpha)] - \left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T_{\alpha,i}}\right) \quad (2.11)$
OFW	$\log \beta_i = \log\left(\frac{A_\alpha E_a}{Rg(\alpha)}\right) - 2,315 - 0,4567\left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T_{\alpha,i}}\right) \quad (2.12)$
MCR	$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) = \ln\left(\frac{A_\alpha R}{g(\alpha)E_a}\right) - \left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T_{\alpha,i}}\right) \quad (2.13)$
STK	$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^{1,92}}\right) = \ln\left(\frac{A_\alpha R}{g(\alpha)E_a}\right) - 1,0008\left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T_{\alpha,i}}\right) \quad (2.14)$
	$\varphi = \left \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{\beta_j I(Ea_\alpha, T_{\alpha,i})}{\beta_i I(Ea_\alpha, T_{\alpha,j})} \right = \min \quad (2.15)$
VYZ	$I(Ea_\alpha, T_{\alpha,i}) = (Ea_\alpha / R)[p(x)] \quad (2.16)$
	$x = (Ea_\alpha / RT) \quad (2.17)$
	$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x^2} \cdot \left(\frac{x^4 + 16x^3 + 86x^2 + 96x}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \right) \quad (2.18)$

2.6.4 Método *Master Plots*

A análise cinética de reação em estado sólido a partir dos dados termogravimétricos tornou-se popular com a utilização das equações dos métodos isoconversionais para esse propósito, principalmente para determinação da energia de ativação (GOTOR *et al.*, 2000). Entretanto, determinar o comportamento e o mecanismo da reação é de extrema importância para projetar, operar e otimizar os processos de pirólise (AÇIKALIN e GÖZKE, 2021). Portanto, a análise cinética deve geralmente visar a determinação da tríplice cinética (energia de ativação, fator pré-exponencial de Arrhenius e modelo de decomposição térmica) conforme recomendado pela Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) (VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

Na Tabela 2.6 são apresentados alguns modelos e as suas funções de conversão conforme relatado na literatura (DASH *et al.*, 2022; TIBOLA *et al.*, 2022; LUO *et al.*, 2021;

LOPES e TANNOUS, 2020; AHMAD *et al.*, 2017; VYAZOVKIN *et al.*, 2011; WHITE *et al.*, 2011).

Tabela 2.6: Funções de conversão aplicada a reações em fase sólida.

Modelo de reação	Símb.	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
<i>Nucleação</i>			
Power Law I	P1	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Power Law II	P2	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Power Law III	P3	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Power Law IV	P4	$2/3 \alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
Avrami-Erofe'ev I	AE1	$2(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofe'ev II	AE2	$3(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Avrami-Erofe'ev III	AE3	$4(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[-ln(1-\alpha)]^{1/4}$
<i>Contração geométrica</i>			
Contração cilíndrica	CC	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Contração esférica	CE	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
<i>Ordem de reação</i>			
Primeira ordem	N1	$(1-\alpha)$	$-ln(1-\alpha)$
Enésima ordem	Nn	$(1-\alpha)^n$	$[1-(1-\alpha)^{(1-n)}]/(1-n)$
<i>Fenômenos de difusão</i>			
Unidimensional	D1	$1/2\alpha$	α^2
Bidimensional	D2	$[-ln(1-\alpha)]^{-1}$	$\alpha + (1-\alpha)ln(1-\alpha)$
Tridimensional de Jader	D3	$(3/2)[(1-\alpha)]^{2/3}[1-(1-\alpha)^{-1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{-1/3}]^2$
Tridimensional de Ginstling-Brounshtein	D4	$(3/2)[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$(1-2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3}$

A função de conversão, ou seja, o mecanismo de reação do processo de pirólise pode ser estimado usando o método da *master plots* com auxílio das energias de ativação

determinadas com os métodos isoconversionais. Este método é realizado comparando as *masters plots* teóricas correspondentes a várias funções de conversão com as *masters plots* experimentais derivadas dos dados cinéticos experimentais. Essa comparação permite selecionar a função de conversão mais provável do processo de reação sob investigação (LUO *et al.*, 2021).

A abordagem da *master plots* pode ser útil para estudar a pirólise de materiais naturais, que se degradam por meio de reações complexas e para as quais é difícil encontrar o modelo correto. Vários modelos baseados na função de conversão têm sido propostos para descrever a reação em fase sólida, dentre os quais modelos de reações químicas, difusão, nucleação e crescimento, reação interfacial de fase, lei de potência, entre outros (NAQVI *et al.*, 2019; SÁNCHEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2013).

2.7 Contribuições da FEQUI/UFU no desenvolvimento da Pirólise

Durante anos, a Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI/UFU) vem desenvolvendo pesquisas para melhorar a compreensão e promover o desenvolvimento do processo de pirólise.

Para entender o mecanismo de decomposição térmica durante a pirólise deve-se inicialmente compreender a cinética de decomposição. Desta forma, foram desenvolvidas pesquisas com o objetivo de estudar a cinética do processo de pirólise através da análise termogravimétrica para diversos materiais, como bagaço de cana-de-açúcar (SANTOS *et al.*, 2010), resíduo de tabaco (CARDOSO *et al.*, 2011), bagaço de sorgo sacarino (CARVALHO *et al.*, 2015), microalga *Spirulina maxima* (SIMÃO *et al.*, 2018), grãos utilizados na cervejaria (BOREL *et al.*, 2018), resíduo de manga Ubá (ANDRADE *et al.*, 2016; ANDRADE *et al.*, 2019), lignina Kraft industrial (SANTANA JÚNIOR *et al.*, 2017).

Dando continuidade ao entendimento do processo de pirólise, após determinação da cinética de decomposição, a pirólise analítica é a técnica bastante utilizada para obter informações preliminares dos compostos que podem ser gerados na pirólise. Desta forma, foram realizadas pesquisas de pirólise analítica, sem e com catalisadores, de diversos materiais como resíduo de tabaco (CARDOSO e ATAÍDE 2013), casca de soja (OLIVEIRA *et al.*, 2015), resíduo de manga Ubá (ANDRADE *et al.*, 2016), bagaço de sorgo sacarino com os catalisadores (HZSM-5 e HY-340) (CARVALHO *et al.*, 2017; CARVALHO *et al.*, 2020), lignina Kraft

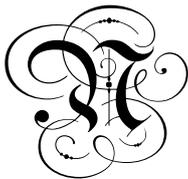
industrial pura e com adição de catalisadores (HZSM-5 e HY-340) (SANTANA JÚNIOR *et al.*, 2018; SANTANA JÚNIOR *et al.*, 2019).

Em seguida, foram realizadas pesquisa com o objetivo de desenvolver os reatores de pirólise e avaliar os produtos formados. Desta forma, foram desenvolvidos os reatores de leito fluidizado (OLIVEIRA *et al.*, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2015; CARVALHO *et al.*, 2017), leito de jorro (BARROZO *et al.*, 2019), leito fixo (BOREL *et al.*, 2020), reator solar (ANDRADE *et al.*, 2018; BARBOSA *et al.*, 2020; BARBOSA *et al.*, 2021; ROSSI *et al.*, 2021).

Diante dos trabalhos que foram desenvolvidos na FEQUI/UFU, o presente trabalho contribuiu com o desenvolvimento do estudo da pirólise. Neste trabalho utilizou-se as amostras de ligninas Kraft industrial *in natura* e torrificadas. Desta forma, foram realizadas as caracterizações físico-químicas e térmica das amostras de ligninas. A partir da análise termogravimétricas das ligninas foram determinadas as energias de ativação utilizando os métodos isonversionais e a tríplice cinética através das *master plots*. Na sequência, foram realizados testes de pirólise analítica das ligninas *in natura* e torrificadas, além da micropirólise catalítica da lignina *in natura* com os catalisadores HZSM-5 e HY-340 nas proporções catalisador/biomassa de 1:1, 5:1 e 10:1. Ainda, por meio da pirólise analítica catalítica, foram realizados, com as ligninas torrificadas, os planejamentos fatoriais para verificar o efeito das variáveis temperatura de pirólise (723, 823 e 923 K) e razão catalisador/biomassa (1, 3 e 5 mg de catalisador/mg de lignina) na produção de hidrocarbonetos. Por fim, realizou a produção de bio-óleo na unidade de pirólise rápida (leito fluidizado) utilizando a lignina torrificada a 573 e determinou os componentes presentes no bio-óleo juntamente com algumas propriedades.

CAPÍTULO III

MATERIAL E MÉTODOS



este capítulo são apresentados o material e a metodologia utilizados nas análises de caracterização física, química e térmica, na análise termogravimétrica, na pirólise analítica da lignina Kraft industrial *in natura* e torrificadas.

3.1 Seleção e preparação das ligninas

3.1.1 Lignina *in natura*

A lignina utilizada na realização das análises deste trabalho foi a lignina Kraft industrial (pH de 4,05 em suspensão de 10% em água) de *Eucalyptus* sp. fornecida pela empresa Suzano SA (Lote: NV02091116).

No processo de fabricação da celulose, o cavaco de madeira é colocado em contato com o hidróxido de sódio (soda) e o sulfeto de sódio sob temperatura de aproximadamente 433 K. Nessa etapa, o sulfeto promove a hidrólise da lignina, enquanto a soda a dissolve pelo desprotonamento dos grupos fenólicos. Após ser dissolvida, a lignina torna-se escura, praticamente negra. Posteriormente, o licor negro separado da celulose (polpa marrom), com teor de sólidos entre 15% e 19%, é encaminhado para os evaporadores.

Um licor negro com teor de sólidos de aproximadamente de 40% foi empregado para a produção de lignina utilizada neste trabalho. A lignina foi precipitada pela acidificação ou redução do pH com a injeção direta de CO₂. Em seguida, fez-se a operação de filtração para promover a separação sólido-líquido. Finalmente, a torta de filtração foi lavada e submetida à secagem.

A amostra de lignina foi recebida conforme mostra a Figura 3.1. Não houve a necessidade de preparo adicional na utilização da amostra de lignina para a realização das análises de caracterização.



Figura 3.1: Amostra de lignina Kraft industrial.

3.1.2 Lignina torrificadas

A lignina Kraft industrial foi torrificada em cinco temperaturas (453, 493, 533, 573 e 613 K), conforme mostrado na Figura 3.2. A unidade de torrefação e o procedimento experimental estão apresentados no Apêndice A.



Figura 3.2: Amostras de ligninas *in natura* e torrificadas.

O processo de torrefação teve como objetivo a obtenção de sólidos com melhores características físico-químicas, térmicas e de alimentação no reator de pirólise. A lignina apresenta uma região de expansão do volume entre 453 – 533 K, que ocasiona problemas de alimentação deste material no reator de pirólise.

Durante a torrefação, alguns voláteis de baixa massa molecular são liberados. Desta forma, os rendimentos mássicos (RM) das amostras de lignina por temperatura de torrefação são apresentados na Tabela 3.1.

Conforme esperado, o aumento da temperatura de torrefação proporciona a liberação alguns voláteis de baixa massa molecular e, conseqüentemente, diminuição do rendimento mássico da torrefação com o incremento da temperatura.

Tabela 3.1: Rendimento sólido da torrefação da lignina Kraft industrial de acordo com a temperatura.

Temperatura da torrefação (K)	Rendimento mássico (%)
453	97,88
493	92,87
533	89,25
573	82,72
613	56,63

A faixa reportada na literatura para torrefação é de 473 – 573 K. Desta forma, verificou-se que para a amostra de lignina torrificada a 453 K, a temperatura de torrefação não foi efetiva, uma vez que grande parte da amostra da lignina apresentava-se como *in natura*. Este fato pode ser verificado na análise de FTIR (Figura 3.3), onde as intensidades das bandas foram semelhantes a lignina *in natura*. Já para a lignina torrificada a 613 K, houve grande liberação dos voláteis presentes na lignina *in natura*. Para determinação do teor de voláteis restante, realizou-se a análise imediata e verificou-se a presença de apenas 25% após a torrefação. De acordo com a análise FTIR (Figura 3.3), notou-se a mudança estrutural que a temperatura de torrefação ocasionou na amostra torrificada em comparação com a amostra *in natura*.

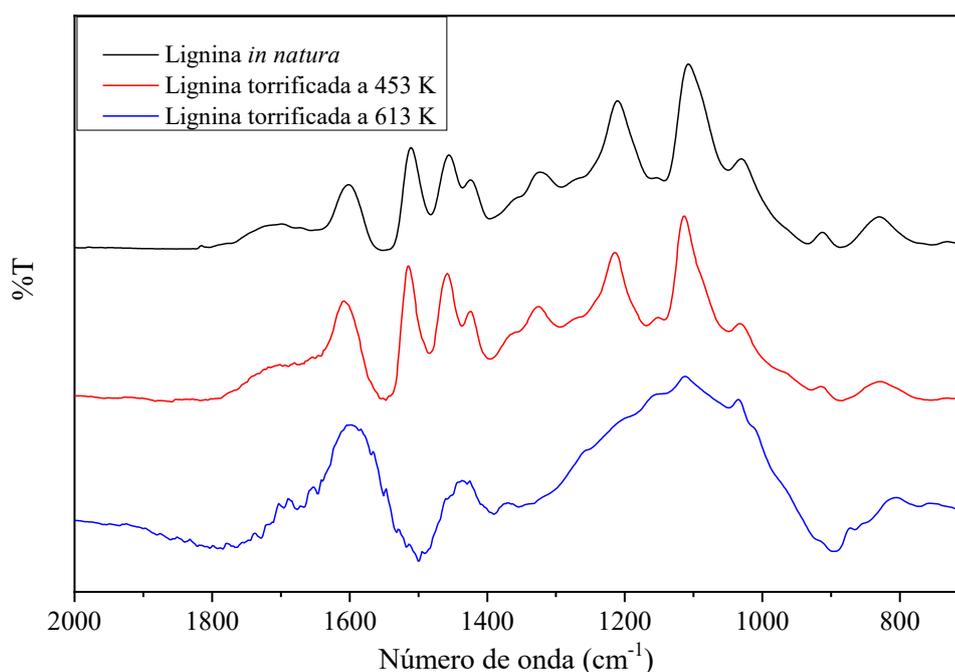


Figura 3.3: FTIR lignina *in natura* e torrificadas a 453 e 613 K.

Desta forma, das cinco amostras de ligninas torrificadas optou-se por trabalhar com as ligninas torrificadas a 493 K (nomeada Lignina493), a 533 K (nomeada Lignina533) e a 573 K (nomeada Lignina573). Essas amostras foram moídas no moinho de facas do tipo *Willey* (modelo SL-31) e classificadas em peneira padronizada conforme ASTM (série *Tyler*) de 120 *mesh* (marca *Retsch*), cujas partículas passantes foram selecionadas para estudo.

3.2 Caracterização das ligninas

A caracterização das amostras de lignina Kraft industrial *in natura* e torrificadas teve como objetivo a investigação das propriedades físicas, químicas e térmica destes materiais. As análises foram realizadas conforme esquema apresentado na Figura 3.4.

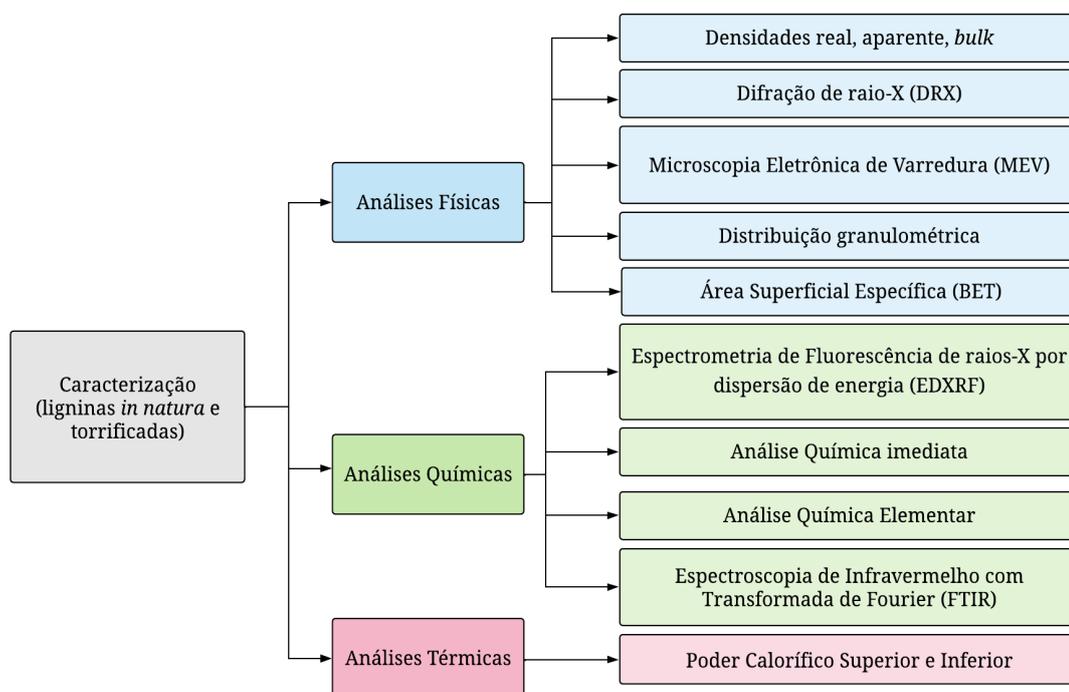


Figura 3.4: Caracterização realizada na amostra de lignina Kraft industrial.

3.2.1 Densidades

As densidades real, aparente e *bulk* foram determinadas para a lignina Kraft industrial *in natura* e torrificadas. As análises de densidade aparente e *bulk* foram realizadas em triplicata. Já para a análise de densidade real, o equipamento foi calibrado para realizar cinco medidas. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Processos de Separação da Universidade Federal de Uberlândia.

3.2.1.1 Densidade real

As densidades reais (ρ_s) das amostras de lignina Kraft industrial *in natura* e torrificadas foram determinadas por meio da picnometria gasosa utilizando o picnômetro a gás hélio (marca *Micromeritics*, modelo Accupyc 1331) com precisão de medida de 10^{-4} g cm⁻³.

Para evitar interferência da umidade das ligninas na análise de densidade real, primeiramente as amostras foram mantidas em estufa a 378 K por 24 h para eliminar a umidade e em seguida foram colocadas no dessecador até as temperaturas das amostras chegarem à temperatura ambiente e, posteriormente, foram realizadas as análises de densidade real.

As amostras foram inseridas individualmente (em momentos distintos) no equipamento que é calibrado para realizar cinco medidas sucessivas, de modo que o resultado final apresentado é a média dos valores juntamente com o desvio padrão.

3.2.1.2 Densidade aparente

A densidade aparente (ρ_{ap}) da lignina Kraft industrial foi determinada utilizando a técnica de picnometria líquida com éter de petróleo (densidade de 0,65 g cm⁻³ a 298 K, marca Dinâmica®). Essa análise foi realizada em triplicata.

Nesta técnica, primeiramente foi aferido o volume do picnômetro com água destilada e deionizada e, em seguida, realizou-se a picnometria dos sólidos com o auxílio do éter de petróleo. A densidade do líquido utilizado deve ser inferior à densidade do sólido, pois o líquido deve preencher os espaços entre as partículas. Utilizou-se o éter de petróleo ao invés da água, porque o éter possui densidade inferior à biomassa. Desta forma, os sólidos não ocasionam o bloqueio do capilar do picnômetro e não prejudicam a medição do volume do líquido.

Para a calibração do volume do picnômetro (V_p), inicialmente mediu-se a massa do picnômetro vazio (m_p) e, em seguida, foi adicionada água destilada e deionizada até o menisco, sendo medida a massa do picnômetro com a água e registrada a temperatura. Após aferição do volume do picnômetro, a água foi retirada e procedeu a secagem do picnômetro em estufa a 378 K e em seguida resfriou-se no dessecador. Após esse procedimento, foi adicionado no picnômetro uma pequena quantidade da amostra de lignina Kraft industrial, em torno de $\frac{1}{4}$ do volume do picnômetro, e essa massa foi medida (m_s). Em seguida, foi adicionado o éter de petróleo até a metade do volume do picnômetro e levemente agitado para eliminar as bolhas de

ar. Após a decantação dos sólidos, o volume do picnômetro foi completado com éter de petróleo e a massa foi medida e a temperatura registrada.

A massa do éter de petróleo adicionada 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 a temperatura, foi obtido o volume do éter adicionado (V_e) através da sua densidade.

A densidade aparente da lignina Kraft industrial (ρ_{ap}) foi calculada de acordo com a Equação 3.1.

$$\rho_{ap} = \frac{m_s}{V_p - V_e} \quad (3.1)$$

3.2.1.3 Densidade *bulk*

A densidade *bulk* (ρ_{bulk}) da amostra de lignina Kraft industrial foi realizada no aparato experimental proposto por Altino *et al.* (2021), de acordo com a metodologia utilizadas pelos autores.

Esta técnica foi realizada com aproximadamente 26 g da amostra de lignina, onde as condições experimentais foram 3000 batidas para acomodação das partículas, com 16 mm de altura de batida e velocidade do motor de 250 RPM.

3.2.2 Difração de raio-X (DRX)

As análises de difração de raio-X das ligninas *in natura* e torrificadas foram realizadas em um difratômetro da marca *Shimadzu*, modelo XRD600, com radiação $\text{CuK}\alpha$ e comprimento de onda (λ) de 1,540 Å.

Os experimentos foram realizados no intervalo de $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com taxa de varredura de 0,02°/min. Essas análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ) na Universidade Federal de Uberlândia.

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia superficial das amostras de lignina Kraft industrial *in natura* e torrificadas secas, foram analisadas por 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 com ampliações de 500X; 1,76kX; 2,59kX; 4kX e 5,52kX para a lignina *in natura*; e 500X e 1,00kX para as ligninas torrificadas, com tensão de aceleração de 20 kV.

Para realização do MEV, primeiramente as amostras foram organizadas em fita de carbono e metalizadas com uma camada de nanopartículas de ouro com auxílio do dispositivo de revestimento por pulverização catódica da marca *Leica* e modelo EM SCD050. Após a metalização, as amostras foram analisadas sob atmosfera de hidrogênio. Algumas partículas da lignina *in natura* foram selecionadas para medição do tamanho no próprio software do MEV.

3.2.4 Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica da amostra de lignina Kraft industrial, foi realizada por análise de difração de raio *laser* no analisador de tamanho de partículas da marca *Malvern* modelo Mastersizer 2000.

A análise foi realizada a seco e a dispersão da amostra foi obtida utilizando um jato de ar de 1 bar de pressão. Esse experimento foi realizado no Laboratório de Processos de Separação da Universidade Federal de Uberlândia.

A partir da distribuição granulométrica da lignina Kraft industrial foi possível realizar o ajuste dos modelos de distribuição e determinar os parâmetros dos modelos Gates/Gaudin/Shumman (GGS), Rosin/Rammeler/Bennet (RRB) e Sigmóide, conforme as Equações 3.2–4, respectivamente.

$$X = \left(\frac{d_p}{d_{máx}} \right)^{n'} \quad (3.2)$$

$$X = 1 - \exp \left[- \left(\frac{d_p}{d_{63,2}} \right)^{n'} \right] \quad (3.3)$$

$$X = \frac{1}{1 + \left(\frac{d_{50}}{d_p} \right)^{n'}} \quad (3.4)$$

Nessas equações, X é a fração mássica acumulativa, d_p é o diâmetro da partícula, $d_{máx}$, $d_{63,2}$, d_{50} e n' são os parâmetros a serem estimados. No modelo GGS, 100% das partículas são iguais ou menores que $d_{máx}$, no modelo RRB 63,2% são iguais ou menores que $d_{63,2}$ e no modelo sigmóide 50% são iguais ou menores que d_{50} .

Em relação às ligninas torrificadas, não foram realizadas as análises de distribuição granulométrica porque essas amostras foram moídas e somente as partículas passantes pela peneira padronizada de 120 *mesh* foram utilizadas.

3.2.5 Área superficial específica

As determinações de áreas superficiais específicas das amostras de ligninas *in natura* e torrificadas foram realizadas de acordo com o método BET a pressões relativas (p/p_0) entre 0,05 e 0,30, em que p é a pressão de equilíbrio e p_0 é a pressão de saturação do nitrogênio a 78 K.

Estas determinações de áreas superficiais específicas foram realizadas no analisador de poros e área superficial específica ASAP da *Micromeritics* (modelo ASAP2020PLUS), localizado no Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP/UFU) da Universidade Federal de Uberlândia.

3.2.6 Espectrometria de Fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF)

A determinação da composição mineral presente nas cinzas das amostras de ligninas *in natura* e torrificadas foram determinadas por análise semiquantitativa baseada no *software Omnian* realizada por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo (USP).

A análise foi realizada pelo espectrômetro de fluorescência de raios-X da marca *PANalytical* modelo MiniPal 4, na qual as intensidades de FRX observadas foram comparadas com as intensidades determinadas previamente, a fim fornecer estimativa da concentração dos elementos da amostra. A análise feita mediante esta estratégia não requer processos específicos de preparação das amostras. A amostra foi acondicionada diretamente no porta-amostra do equipamento e a análise foi iniciada com o uso do *Omnian*.

3.2.7 Análise imediata

A análise imediata corresponde a determinação dos teores de umidade, materiais voláteis, cinzas e carbono fixo presentes nas amostras de ligninas *in natura* e torrificadas. As

análises foram realizadas em triplicata na Universidade Federal de Uberlândia, conforme a metodologia proposta pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM).

3.2.7.1 Teor de umidade

Os teores de umidade das ligninas *in natura* e torrificadas, em base seca, foram determinados de acordo com a metodologia descrita na norma ASTM E871 – 82(2019).

Inicialmente, pesaram-se 2 g da amostra em um cadinho inerte de porcelana sem tampa e previamente seco em estufa, obtendo-se a massa inicial úmida (m_i), com precisão de 1 mg. Em seguida, a amostra foi colocada para secar em uma estufa, marca *Ethik Technology*, a 378 ± 3 K durante 16 h. Após esse tempo, a amostra foi retirada da estufa e colocada em dessecador para que a massa fosse medida após o arrefecimento. Em seguida, recolocou-se a amostra na estufa a 378 ± 3 K, repetindo o processo de arrefecimento e pesagem a cada 1 h até que a massa permanecesse constante, ou seja, com diferença inferior a 0,2%; obtendo-se a massa seca final (m_f).

O teor de umidade (U), em porcentagem, da amostra foi determinado conforme a Equação 3.5.

$$U = 100 \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad (3.5)$$

em que, m_i a massa inicial úmida da amostra, em gramas; m_f a massa seca final da amostra, em gramas.

3.2.7.2 Teor de matérias voláteis

Os teores de materiais voláteis das ligninas *in natura* e torrificadas foram determinados de acordo com a metodologia descrita na norma ASTM E872 – 82(2019).

Inicialmente, pesou-se 1 g da amostra isenta de umidade, com precisão de 1 mg, em um cadinho inerte de porcelana com tampa e previamente seco em estufa e foi posicionado no interior da mufla, marca *Jung* e modelo *LF0614*, previamente aquecida a 1223 ± 20 K, com a porta fechada durante 7 min. Após esse tempo, o cadinho com a amostra residual foi retirado da mufla e ainda tampado foi colocado no dessecador para resfriamento e posteriormente pesagem. A massa final foi determinada.

O teor de materiais voláteis (T_{MV}), em porcentagem, da amostra foi determinado conforme a Equação 3.6.

$$T_{MV} = 100 \frac{m_{ica} - m_{fca}}{m_{ica} - m_c} \quad (3.6)$$

em que, m_{ica} a massa inicial do conjunto cadinho com a amostra, em gramas; m_{fca} a massa final do conjunto cadinho com a amostra, em gramas; m_c a massa do cadinho, em gramas.

3.2.7.3 Teor de cinzas

Os teores de cinzas das amostras de ligninas foram determinados de acordo com a metodologia descrita na norma ASTM E1755 – 01(2020).

Para determinação do teor de cinzas, primeiramente, pesou-se 1 g da amostra isenta de umidade, com precisão de 1mg, em um cadinho inerte de porcelana sem tampa e previamente seco em estufa. Esse conjunto, cadinho com a amostra, foi colocado no interior da mufla previamente aquecida a 973 ± 10 K. O cadinho permaneceu na mufla por um período de 3 h, para que ocorresse decomposição completa da amostra e restassem somente as cinzas. Em seguida, o cadinho foi retirado da mufla e colocado no dessecador para arrefecimento. A massa final foi determinada após o arrefecimento.

O teor de cinzas (T_{CZ}), em porcentagem, foi calculado conforme a Equação 3.7.

$$T_{CZ} = 100 \frac{m_{rca} - m_c}{m_{ica} - m_c} \quad (3.7)$$

em que, m_{rca} a massa do conjunto cadinho com o resíduo, em gramas; m_{ica} a massa inicial do conjunto cadinho com a amostra seca, em gramas; m_c a massa do cadinho, em gramas.

3.2.7.4 Teor de carbono fixo

Os teores de carbono fixo (T_{CF}), em porcentagem, das amostras de lignina Kraft industrial *in natura* e torrificadas foram determinados após a obtenção dos teores de umidade, materiais voláteis e cinzas, indiretamente por diferença, conforme a Equação 3.8.

$$T_{CF} = 100 - (T_{MV} + T_{CZ}) \quad (3.8)$$

3.2.8 Análise elementar

As análises elementares das amostras de lignina Kraft industrial *in natura* e torrificadas determinam os teores de carbono (%C), oxigênio (%O), hidrogênio (%H), nitrogênio (%N) e

enxofre (%S) presentes na amostra. Essas análises foram realizadas no Departamento de Ciências Florestais da Universidade Federal de Lavras e o equipamento foi calibrado com padrão de cistina (30,16% de C, 5,07% de H, 11,78% de N e 26,71% de S). Os elementos foram quantificados em porcentagem. Os teores de oxigênio (%O) foram calculados por diferença, conforme a Equação 3.9. A análise elementar foi realizada conforme as normas ASTM D5373 – 21 e D4239 – 18e1.

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S + Tcz) \quad (3.9)$$

3.2.9 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras de ligninas Kraft industrial *in natura* e torrificadas foram realizadas para investigar propriedades vibracionais e identificar ligações formadas.

Os espectros de FTIR foram obtidos usando o espectrômetro de infravermelho da marca *Shimadzu*, modelo IRPrestige-21 do Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ) da Universidade de Federal de Uberlândia.

Para a análise, foram utilizadas as amostras de lignina *in natura*, conforme recebida da Suzano S/A, e as ligninas torrificadas, cujas partículas foram trituradas e peneiradas (120 *mesh*). Os espectros foram obtidos a partir de pastilhas de KBr, na proporção de (1/100 m/m).

Para a coleta dos espectros foram realizadas 28 varreduras na faixa entre 400 e 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} . O padrão resultante foi então analisado e comparado com materiais já identificados em biblioteca FTIR e na literatura.

3.2.10 Poder calorífico

O poder calorífico é um parâmetro fundamental na seleção da biomassa com melhores características para fins energéticos. O poder calorífico superior (PCS) é a quantidade de energia liberada pela biomassa durante sua queima a volume constante em bomba calorimétrica e essa energia liberada é convertida em energia térmica.

As determinações do poder calorífico superior das amostras de lignina Kraft industrial *in natura* e torrificadas foram realizadas conforme a metodologia apresentada na norma ASTM D240 – 19.

Inicialmente a amostra foi seca em estufa a 378 K por 24 h. Em seguida, a amostra foi inserida na bomba calorimétrica da marca *IKA*, modelo C200 com sensibilidade de medida de 1 J g⁻¹ e determinado o poder calorífico da amostra.

Após a determinação do poder calorífico superior, é possível determinar o poder calorífico inferior (PCI) através da Equação 3.10 adaptada de Monir *et al.* (2018). De acordo com os autores, o poder calorífico inferior é determinado subtraindo o calor de vaporização do vapor de água do poder calorífico superior.

$$PCI = PCS - h_g \left(\frac{9H}{100} + \frac{U}{100} \right) \quad (3.10)$$

em que, PCI é determinado em MJ kg⁻¹, H e U são os teores de hidrogênio e de umidade, respectivamente, e h_g é o calor latente do vapor nas mesmas unidades que PCS (ou seja, 2,260 MJ kg⁻¹).

Posteriormente as determinações do poder calorífico superior das ligninas *in natura* e torrificadas juntamente com o rendimento mássico de torrefação para cada amostra, pode-se calcular o rendimento energético (RE) das ligninas torrificadas conforme Equação 3.11 apresentada por Wen *et al.* (2014).

$$RE = RM \frac{PCS \text{ (amostra torrificada)}}{PCS \text{ (amostra } in \text{ natura)}} 100\% \quad (3.11)$$

3.3 Análise termogravimétrica

3.3.1 Decomposição térmica

A decomposição térmica das amostras de ligninas Kraft industrial *in natura* e torrificadas foram caracterizadas em ensaios termogravimétricos dinâmicos (não-isotérmicos) em analisador termogravimétrico da marca *Shimadzu*, modelo DTG-60H, mostrado na Figura 3.5, sob fluxo contínuo de nitrogênio gasoso (N₂) de alta pureza (99,999%) e com taxa de 30 mL min⁻¹ para manter a atmosfera inerte. Esse equipamento analítico opera em pressão atmosférica e possui precisão de 0,1 K e uma balança analítica com sensibilidade de 10⁻⁶ g. As análises foram realizadas no Laboratório de Processos de Separação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI/UFU).

As amostras utilizadas nesta análise não necessitaram preparo adicional, ou seja, a lignina *in natura* foi utilizada conforme fornecida pela Suzano S/A e as ligninas torrificadas

foram utilizadas após a seleção descrita na seção 3.1.2. Utilizou-se uma massa de aproximadamente 8 mg em cada condição experimental.



Figura 3.5: Analisador termogravimétrico (*Shimadzu*, modelo DTG–60H).

Para bem avaliar a degradação térmica, foram realizados testes em três taxas de aquecimento (5, 15 e 25 K min⁻¹), da temperatura ambiente (aproximadamente 298 K) até a temperatura final de 1173 K. O Comitê de Cinética da Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) recomenda a utilização de pelo menos três taxas de aquecimento para obter precisão na determinação dos parâmetros cinéticos na degradação térmica da biomassa, pois o uso de uma taxa de aquecimento não é capaz de gerar dados cinéticos (VYAZOVKIN, 2015; LOPES e TANNOUS, 2020).

Previamente determinou-se as linhas de base através das análises do cadinho de platina vazio (branco), submetendo-o a ensaios nas mesmas condições em que foram realizadas as

análises de decomposição térmica da lignina. A obtenção das linhas de base (branco) permite eliminar os efeitos de ganho de massa causados devido à força de empuxo.

O procedimento experimental iniciou-se com a tara do cadinho de platina na balança analítica do equipamento. Em seguida foi adicionada a massa da amostra nesse cadinho e realizou-se o aquecimento até 373 K, com uma taxa de aquecimento de 50 K min⁻¹. A amostra foi mantida nesta temperatura por 30 min, para eliminar a umidade. Após a etapa de secagem, a amostra foi aquecida até 1173 K utilizando-se a taxa de aquecimento correspondente à cada condição experimental. Os testes de degradação térmica foram realizados em triplicata na Universidade Federal de Uberlândia. O *software* do analisador termogravimétrico registra diretamente dados de perda de massa (TG) como função de temperatura e tempo. Para cada condição experimental foi realizada a correção dos dados obtidos por meio da inserção da linha de base previamente determinada. Os dados referentes aos primeiros 30 min foram desconsiderados, assim as variações de massa devido à etapa de secagem não foram consideradas.

3.3.2 Estudo cinético

Com base nos dados termogravimétricos em diferentes taxas de aquecimento pode-se realizar o estudo cinético do processo de pirólise com auxílio dos diversos métodos matemáticos com diferentes níveis de complexidade apresentados no capítulo anterior.

Os valores da fração de massa (w) foram calculados conforme Equação (3.12), em que m é a massa no tempo t e m_0 é a massa inicial. Já os valores de perda de massa da derivada temporal foram estimados usando a Equação (3.13). A conversão de massa experimental (α^{exp}) foi dada pela Equação (3.14), em que w_0 é a fração de massa inicial do valor unitário, w é a fração de massa no tempo, e w_f é a fração de massa final (CAI *et al.*, 2018; LOPES e TANNOUS 2020).

$$w = \frac{m}{m_0} \quad (3.12)$$

$$\frac{dw}{dt} = \frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} \quad (3.13)$$

$$\alpha^{exp} = \frac{(w_0 - w)}{(w_0 - w_f)} \quad (3.14)$$

A conversão derivada para dados termogravimétricos pode ser determinada usando o método de diferenças finitas. A derivada de temperatura de conversão (T) foi obtida pela Equação (3.15) (CAI *et al.*, 2018).

$$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)^{exp} = \begin{cases} \frac{\alpha_{j+1} - \alpha_j}{T_{j+1} - T_j} & \text{p/ o ponto inicial} \\ \frac{1}{2} \frac{\alpha_j - \alpha_{j-1}}{T_j - T_{j-1}} + \frac{1}{2} \frac{\alpha_{j+1} - \alpha_j}{T_{j+1} - T_j} & \text{p/ os pontos intermediários} \\ \frac{\alpha_j - \alpha_{j-1}}{T_j - T_{j-1}} & \text{p/ o ponto final} \end{cases} \quad (3.15)$$

3.3.2.1 Modelos de reação global

Os dados de perda de massa com o tempo e com a temperatura das amostras de ligninas *in natura* e torrificadas foram utilizados para a determinação dos valores de energia de ativação aparente para os modelos de reação global isoconvencionais diferenciais e integrais, como o modelo diferencial de Friedman (FDM) e os modelos integrais de Ozawa-Flynn-Wall (OFW), Coats-Redfern modificado (MCR) e Starink (STK). Ainda, utilizou-se o modelo integral de Vyazovkin (VZK) que calcula a energia de ativação pela aplicação direta da integral numérica. Para os modelos isoconversionais não é necessário o conhecimento prévio do mecanismo de reação de degradação térmica da biomassa para estimar a energia de ativação (TIBOLA *et al.*, 2022).

Os modelos isoconversionais de FDM, OFW, MCR e STK foram resolvidos através da análise de regressão linear para os níveis de conversão entre 0,05 e 0,95, com passo de 0,05, totalizando 19 níveis, conforme recomenda a ICTAC. As temperaturas equivalentes a cada nível de conversão (α) foram obtidas experimentalmente pela análise termogravimétrica. A qualidade do ajuste das linearizações dos métodos isoconversionais foram verificadas através do coeficiente de determinação (R^2).

Para as conversões, determinou-se a inclinação das retas $\ln(\beta d\alpha/dT)$, $\log \beta$, $\ln(\beta/T^2)$ e $\ln(\beta/T^{1,92})$ em relação à temperatura absoluta inversa ($1/T_\alpha$), conforme mostrado na Figura 3.6. Desta forma, as energias de ativação aparente (E_a) para cada nível de conversão foram obtidas por meio das inclinações (m_α) das retas por modelo isoconversional como: $E_a = -m_\alpha R$ para FDM, $E_a = -m_\alpha R/0,4567$ para OFW, $E_a = -m_\alpha R$ para MCR e $E_a = -m_\alpha R/1,0008$ para STK. A qualidade

dos ajustes das regressões lineares em cada conversão e método, foi verificada através do coeficiente de determinação (R^2).

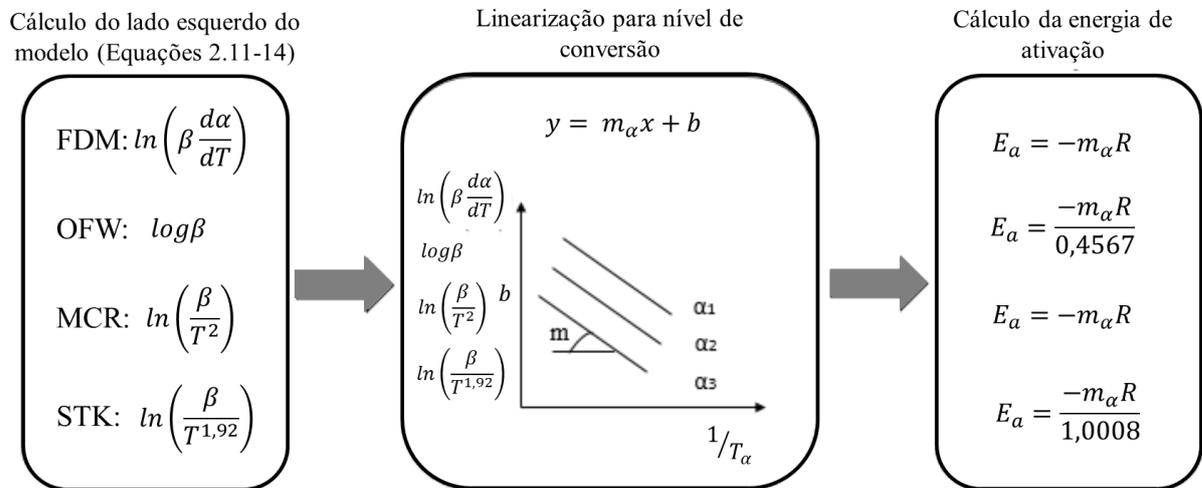


Figura 3.6: Fluxograma para o cálculo da energia de ativação pelos métodos FDM, OFW, MCR e STK. Fonte: Adaptado de Lopes (2022).

O método VZY foi resolvido, conforme mostrado na Figura 3.7, utilizando-se a função de minimização, φ (Equação 2.15), aplicando-se a ferramenta de otimização SOLVER com o método generalized reduced gradient do Microsoft Excel Office 365. A expressão integral de temperatura $I(E_a, T_{\alpha,i})$ foi estimada de acordo com a Equação 2.16, enquanto o x foi calculado pela Equação 2.17 e o $p(x)$ foi resolvido pela aproximação racional de quarto grau de Senum e Yang da integral de temperatura (Equação 2.18), conforme realizado por TIBOLA *et al.* (2022).

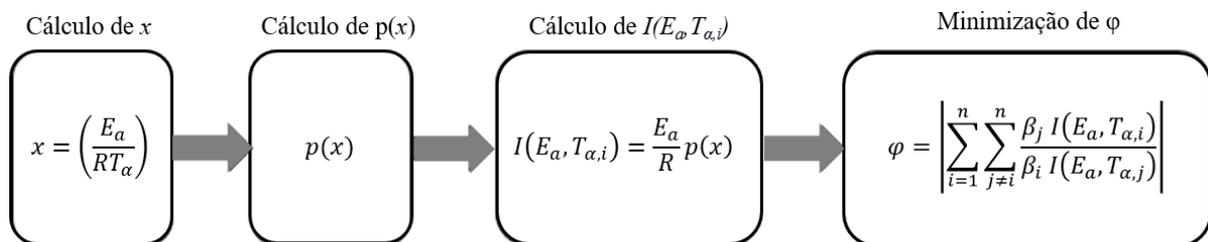


Figura 3.7: Fluxograma para o cálculo da energia de ativação pelo método VZY.

Fonte: Adaptado de Lopes (2022).

3.3.2.2 Tríplice cinética

Os métodos isoconversionais, anteriormente descritos, não necessitam de estimar a função de conversão para a determinação da energia de ativação, o que se torna uma vantagem

na utilização destes métodos. Entretanto, a análise cinética da decomposição das amostras de lignina *in natura* e torrificadas só está completa com a determinação da energia de ativação (E_a), do fator pré-exponencial de Arrhenius (A) e da função de conversão $f(\alpha)$ ou $g(\alpha)$.

A análise cinética tem o propósito de estabelecer relações entre a taxa de processo, a extensão da conversão e a temperatura por meio da determinação da tríplice cinética, que é um termo frequentemente usado para descrever um único conjunto de E_a , A e $f(\alpha)$ ou $g(\alpha)$. Cada um dos componentes da tríplice cinética está associado a algum conceito teórico fundamental. A energia de ativação está associada com a barreira energética, o fator pré-exponencial de Arrhenius está associado com a frequência de vibrações do complexo ativado e a função de conversão está associado com o mecanismo de reação (VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

Os modelos de reação de decomposição térmica das ligninas *in natura* e torrificadas foram determinados utilizando o método integral das *master plots*, conforme recomendado pela Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC), para as três taxas de aquecimento (5, 15 e 25 K min⁻¹). O método é baseado na normalização da Equação (2.10), para uma conversão de referência ($\alpha = 0,5$), obtendo-se a Equação (3.16), em que $g(\alpha)/g(0,5)$ são as *master plots* teóricas e $p(x)/p(x_{0,5})$ são as *master plots* experimentais.

$$\frac{g(\alpha)}{g(0,5)} = \frac{\left(\frac{AE_a}{\beta R}\right)[p(x)]}{\left(\frac{AE_a}{\beta R}\right)[p(x_{0,5})]} = \frac{p(x)}{p(x_{0,5})} \quad (3.16)$$

Os modelos de reações apresentados na Tabela 2.6 foram utilizados para o cálculo da integral da função de conversão $g(x)$ e, para resolver a função $p(x)$, foi usada a aproximação da integral de temperatura apresentada na Equação (2.18). Para o cálculo das *master plots* experimentais foram necessárias a utilização da energia de ativação determinada por um dos métodos isoconversionais. Os ajustes entre as *master plots* teóricas e experimentais foram determinados através do cálculo dos desvios médios percentuais (DMP) para cada modelo de reação.

Após definição do modelo de reação que representa a pirólise das amostras de ligninas *in natura* e torrificadas, determinou-se o fator pré-exponencial de Arrhenius (A) e a energia de ativação global (E_a), que definem a cinética de decomposição térmica das ligninas em um modelo de reação global, através da aplicação da linearização de $\ln [(\beta da/dT)/f(\alpha)]$ em relação à temperatura absoluta inversa, $1/T$, de acordo com Equação (3.17).

$$\ln\left(\frac{\beta d\alpha/dT}{f(\alpha)}\right) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT_\alpha} \quad (3.17)$$

Após definição dos parâmetros cinéticos, realizou-se a comparação entre os dados experimentais (Equações 3.14–15), dados teóricos (Equação 3.18) e sua forma de integração α , simulando as conversões (α_{teo}) e taxas de conversões $(d\alpha/dT)_{teo}$ teóricas utilizando o método de Runge-Kutta de quarta ordem com auxílio do scilab (versão 6.0.1).

$$\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right)^{theo/iso} = k(T)f(\alpha) = A_g [f(\alpha)] \left[\exp\left(-\frac{E_g}{RT_\alpha}\right) \right] \quad (3.18)$$

3.3.3 Parâmetros termodinâmicos

A partir do estudo cinético é possível estimar os parâmetros termodinâmicos para o estado de transição do processo de decomposição das amostras de ligninas *in natura* e torrificadas.

Os parâmetros termodinâmicos variação de entalpia (ΔH), energia de Gibbs livre (ΔG) e entropia (ΔS) podem, assim como o fator pré-exponencial da equação de Arrhenius, ser calculados pelas Equações 3.19-22 para modelos isoconversionais, que assumem mecanismo de reação de primeira ordem, considerando cada nível de conversão (MÜSELLIM *et al.*, 2018).

$$A = \frac{\beta \cdot E_\alpha \cdot \exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_m}\right)}{RT_m^2} \quad (3.19)$$

$$\Delta H = E_\alpha - RT \quad (3.20)$$

$$\Delta G = E_\alpha + RT_m \ln\left(\frac{k_b T_m}{hA}\right) \quad (3.21)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_m} \quad (3.22)$$

em que, k_b , h e T_m representam a constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$) e a temperatura do pico da DTG, respectivamente.

ΔH e ΔG representam, respectivamente, a variação de entalpia e energia livre de Gibbs para o processo de ativação, ou seja, entre os reagentes e o estado de transição. Como o estado ativado apresenta energia superior à dos reagentes, o processo de ativação é tipicamente endotérmico ($\Delta H > 0$). ΔS representa a mudança na entropia do processo de ativação e está

relacionado com a mudança na ordem da matéria e energia durante o processo de ativação. O aumento ($\Delta S < 0$) ou diminuição ($\Delta S > 0$) na ordem do sistema está relacionado ao tipo de processos químicos que ocorrem para atingir o estado ativado (TIBOLA *et al.*, 2022).

3.4 Pirólise analítica (micropirólise)

3.4.1 Pirólise analítica acoplada ao GC/MS (Py-GC/MS)

As pirólises analíticas das ligninas Kraft industrial *in natura* e torrificada foram realizadas em micropirolisador da marca *CDS Analytical*, modelo Pyroprobe 5200 acoplado ao cromatógrafo gasoso e ao espectrômetro de massas da marca *Shimadzu*, modelo GC-MS QP 2010 plus. O micropirolisador consiste em uma sonda com resistência de platina que pode ser aquecida até 1473 K com taxa de aquecimento máxima de 20 K ms⁻¹. Nesse sistema foi utilizado um reator capilar de quartzo posicionado próximo à resistência de platina. As análises de pirólise analítica foram realizadas no Laboratório de Processos de Separação da Universidade Federal de Uberlândia.

Procedimento experimental

Nos testes de micropirólise foi padronizado a utilização de 1 mg da amostra de lignina para cada condição experimental. Desta forma, 1 mg da amostra foi inserida no reator capilar de quartzo, com diâmetro de 2 mm e comprimento de 25 mm. Para manter a amostra no centro do reator e evitar que a amostra deslocasse juntamente com o gás de arraste durante a análise, foi utilizado duas camadas de lã de quartzo de alta pureza (material inerte). O conjunto reator com a amostra foi posicionado próximo à resistência de platina, conforme mostrado na Figura 3.8.

Os testes de pirólises analíticas das ligninas *in natura* e torrificadas foram realizados nas temperaturas de reação de 723, 823 e 923 K que são usualmente utilizadas em pesquisas da pirólise de biomassas. Após atingir a temperatura final da pirólise, a resistência permaneceu aquecida por 10 s. As condições adotadas para os ensaios de pirólise analítica, a taxa de aquecimento e o tempo de aquecimento da resistência foram escolhidos de acordo com literatura (CARDOSO e ATAÍDE, 2013; OLIVEIRA, 2015; CARVALHO, 2016; SANTANA JÚNIOR *et al.*; 2018; SILVA, 2020).

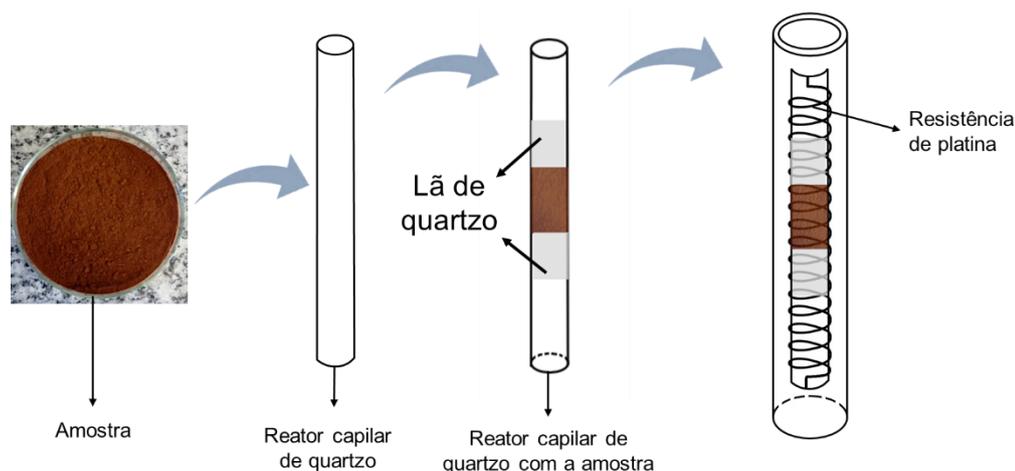


Figura 3.8: Sistema simplificado do reator capilar com a amostra de lignina Kraft industrial.

A interface do micropirolisador foi programada para operar da seguinte maneira: permanecer a 348 K em *standby*, no momento da pirólise ser aquecida a 573 K e continuar nessa temperatura por 1 min. A linha de transferência entre o pirolisador e o GC, bem como a válvula do pirolisador permaneceram a 553 K.

Os vapores gerados na micropirólise das amostras de ligninas Kraft industrial *in natura* e torrificadas foram analisados pelo cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas. A coluna capilar utilizada no cromatógrafo para separação dos compostos presentes nos vapores foi a 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 usado como gás de arraste com fluxo na coluna de 1 mL min^{-1} . Os vapores foram injetados no cromatógrafo após *split* na razão de 1:90.

No forno do cromatógrafo gasoso, foi realizada a rampa de aquecimento na qual temperatura inicial de 318 K foi mantida por 4 min e, posteriormente, a taxa de 3 K min^{-1} foi elevada até 553 K. Durante os testes, a temperatura do injetor foi mantida em 523 K e a temperatura da interface do cromatógrafo com o espectrômetro a 548 K. O espectrômetro de massas usado possui fonte de ionização por impacto de elétrons. A fonte de ionização foi programada para operar a 473 K.

No fim de cada análise experimental de micropirólise, os resíduos foram removidos do reator de tubo capilar e realizada a limpeza do mesmo utilizando a função *clean* do micropirolisador, à temperatura de 1273 K por 5 s. Após cada três testes de micropirólise, era realizado um ensaio com o capilar vazio, ou seja, sem biomassa (análise em branco), para

promover a limpeza da interface do micropirolisador, linha de transferência do micropirolisador para o GC e coluna de separação.

Os dados foram processados com o auxílio da biblioteca de compostos do *National Institute of Standards and Technology*, NIST (versão 17). Apenas os compostos com índice de similaridade (IS) igual ou superior a 80% foram registrados.

As análises foram realizadas em triplicata para cada condição experimental. Considerando os cromatogramas gerados, os compostos foram classificados em grupos de acordo com suas funções orgânicas, seguindo procedimento similar ao adotado em trabalhos anteriores (CARVALHO, 2016; SANTANA JÚNIOR, 2018; SILVA, 2020). 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 para os grupos de compostos.

As análises foram realizadas 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 mostrado na Figura 3.9.



Figura 3.9: Micropirolisador acoplado ao cromatógrafo gasoso e ao espectrômetro de massas.

3.4.2 Pirólise analítica catalítica

Os testes de pirólise analítica catalítica da lignina Kraft industrial foram realizados *in situ*, ou seja, as amostras da lignina Kraft industrial foram misturadas fisicamente com a zeólita HZSM-5 e com o ácido nióbio HY-340, separadamente, nas proporções mássicas

catalisador/biomassa de 1:1, 5:1 e 10:1. A homogeneidade da mistura catalisador/biomassa pôde ser confirmada pela boa reprodutibilidade dos resultados da análise. O procedimento de micropirólise catalítica foi o mesmo utilizado para a lignina na seção anterior (3.4.1).

É comum na literatura a utilização de elevadas concentrações de catalisadores. Simão *et al.* (2018), Santana Júnior *et al.* (2018) e Chagas *et al.* (2016) realizaram a pirólise catalítica nas proporções catalisador/biomassa de 1:1, 5:1 e 10:1; enquanto Wang e Brown (2013) realizaram testes na razão catalisador/biomassa de 5:1, 10:1 e 20:1.

Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores utilizados neste trabalho foram a zeólita HZSM-5 fabricada pela *Alfa Aesar* e o ácido nióbbico HY-340 fornecido pela CBMM S/A. As propriedades físicas dos catalisadores estão apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Propriedade dos catalisadores.

Catalisador	Composição	AS (m ² g ⁻¹)	Acidez total (mmolNH ₃ g ⁻¹)	VP (cm ⁻³ g ⁻¹)	Densidade (g cm ⁻³)
ZSM-5, amônio	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (23:1)	425	1,23	0,25	2,11
HY-340	80 ± 5% Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	180	0,23	0,18	4,18

Legenda: AS = Área superficial; VP = Volume do poro.

Na etapa de ativação dos catalisadores, a zeólita HZSM-5 foi calcinada a 723 K durante 6 h e o HY-340 foi calcinado a 723 K durante 2 h. Após a calcinação, ambas as amostras foram armazenadas em dessecador. A temperatura e o tempo de calcinação foram escolhidos de acordo com a literatura prévia, semelhante a Santana Júnior *et al.* (2018).

Carvalho *et al.* (2020) estudaram a distribuição granulométrica das partículas de HZSM-5 e HY-340 por difração *laser* e realizaram os testes de morfologia das partículas destes catalisadores. A distribuição de tamanho das partículas de HZSM-5 e HY-340 e a morfologia são mostradas na Figuras 3.10.

De acordo com a Figura 3.10, pode-se verificar que o d_{50} da zeólita HZSM-5 é de 4,76 μm e que a maior fração de partículas possui diâmetro de aproximadamente 6,57 μm . Enquanto

o d_{50} do ácido nióbio HY-340 é de 31,58 μm e que a maior fração de partículas da amostra possui diâmetro de aproximadamente 41,73 μm .

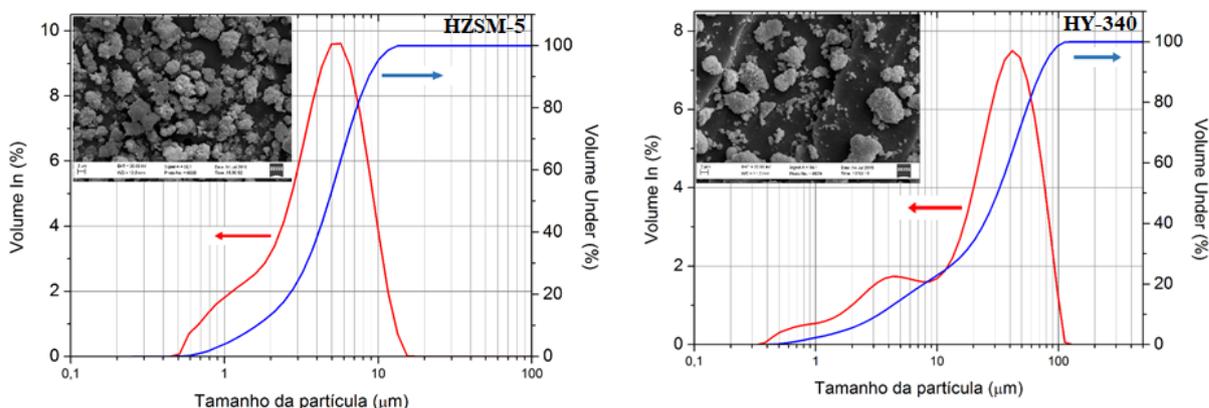


Figura 3.10: Distribuição granulométrica e morfologia dos catalisadores.

A estabilidade dos catalisadores foi determinada por difração de raio-X. Os resultados para os dois catalisadores em três temperaturas de calcinação, são mostrados na Figura 3.11.

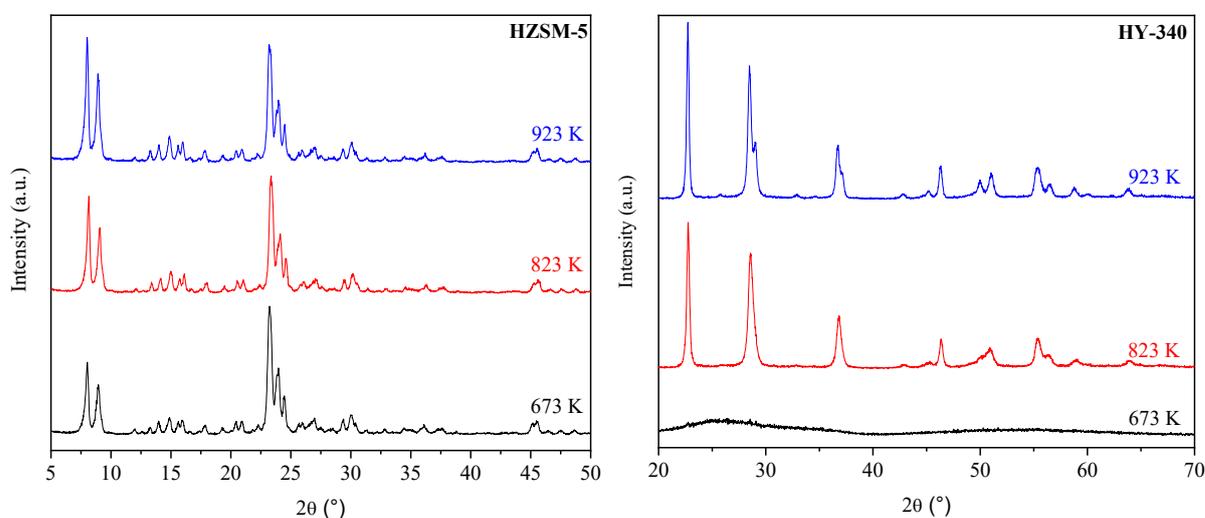


Figura 3.11: Difração de raio-X dos catalisadores.

A zeólita HZSM-5 apresenta boa estabilidade e estrutura cristalina bem definida para as amostras calcinadas cujos picos correspondem aos planos cristalinos [101], [200], [301], [332], [033], [313], [053] e [084] (TREACY e HIGGINS, 2001). As amostras de HY-340 calcinadas em altas temperaturas mudam sua estrutura de amorfa para cristalina e, conseqüentemente, apresentaram modificações nas propriedades texturais e na acidez, ou seja, quando o HY-340 é calcinado a 823 e 923 K, o catalisador adquire cristalinidade, como

verificado pela presença de picos de difração característicos e bem definidos entre 20 e 70°, os quais estão em conformidade com a ficha cristalográfica JCPDS 27-1003 e são relativos aos planos cristalinos (001), (100), (101), (002), (110) e (102), respectivamente.

3.5 Planejamento de experimentos fatorial 3^k

Para determinar a influência da temperatura de pirólise e razão catalisador/biomassa na produção de hidrocarbonetos aromáticos e, conseqüentemente, desoxigenação dos compostos da pirólise das amostras de ligninas Kraft industrial torrificadas, foi realizado o planejamento fatorial 3^k para as amostras Lignina493, Lignina533 e Lignina573 utilizando os catalisadores HZSM-5 e HY-340.

O planejamento experimental consiste em identificar o efeito de um ou mais fatores experimentais (variáveis de entrada) sobre as respostas (variáveis de saída) do sistema em estudo, utilizando os princípios estatísticos, com o objetivo de obter o máximo de informações realizando o menor número possível de experimentos. Além das variáveis anteriormente citadas, há ainda as variáveis não-controladas, ou seja, as variáveis inseridas no sistema e que não são incluídas no estudo do planejamento experimental (BARROS NETO *et al.*, 2001). Na Figura 3.12 está mostrado o esquema do sistema com as variáveis representativas do planejamento experimental.

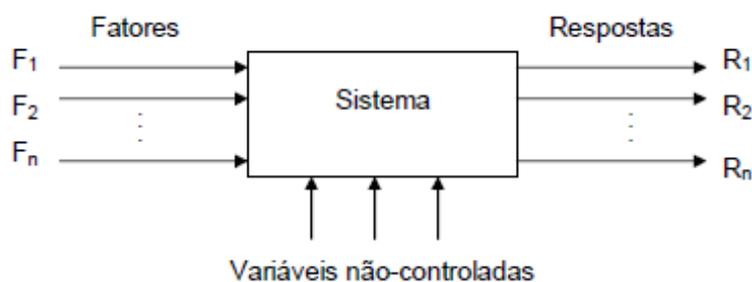


Figura 3.12: Sistema ligado às variáveis (fatores, respostas e variáveis não-controladas).

Uma das técnicas mais conhecidas é o planejamento fatorial, no qual estão envolvidos k fatores (ou variáveis) em diferentes níveis. Para a realização dos experimentos do planejamento fatorial, escolhe-se os fatores em diferentes níveis e realiza-se os experimentos para todas as combinações dos níveis selecionados (MONTGOMERY, 1997; DEMING, 1981; BOX *et al.*, 1978). De modo simples, o planejamento fatorial pode ser representado por b^k , sendo k o número de fatores e b o número de níveis escolhidos.

No planejamento fatorial a três níveis, as variáveis independentes são codificadas como: -1 que representa o menor nível; 0 que representa o nível central e +1 que representa o maior nível. Na Tabela 3.3 é mostrado o planejamento fatorial utilizado para a realização dos experimentos deste trabalho.

Tabela 3.3: Planejamento experimental utilizado neste trabalho.

EXP.	x_1	x_2	EXP.	x_1	x_2	EXP.	x_1	x_2
1	-1	-1	4	-1	0	7	-1	+1
2	0	-1	5	0	0	8	0	+1
3	+1	-1	6	+1	0	9	+1	+1

Para a realização dos experimentos de pirólise catalítica das ligninas Kraft torrificadas foram definidas como variáveis independentes: temperatura de pirólise (T_P) como x_1 e a razão catalisador/biomassa (C) como x_2 e verificou-se a influência destas variáveis na resposta porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos (%HCA). Os planejamentos das amostras de ligninas torrificadas foram realizados em duplicata, ou seja, cada condição experimental dos planejamentos foi realizada em duplicata. Na Tabela 3.4 são mostrados os níveis codificados das variáveis independentes.

Conforme relatado por Chen *et al.* (2016), o processo de torrefação, como pré-tratamento térmico, proporciona a redução do conteúdo de oxigênio. Liang *et al.* (2021) e Vamvuka *et al.* (2003) relatam que a degradação térmica da lignina ocorre de forma gradual em ampla faixa de temperatura, entre 473 e 1123 K. Desta forma, as temperaturas de torrefação estudadas proporcionam a melhoria nas características da lignina para alimentação no reator de pirólise, além de reduzir o teor de oxigênio presente e, por conseguinte, possibilitar reduzir as razões mássica catalisador/biomassa na pirólise catalítica da lignina torrificada para 1, 3 e 5.

Tabela 3.4: Variáveis com a correspondente codificação

Nível	T_P (K)	C (mg de catalisador/mg de biomassa)
-1	723	1
0	823	3
1	923	5

As equações de codificações são apresentadas a seguir:

$$x_1 = \frac{T_P - 823}{100} \quad (3.23)$$

$$x_2 = \frac{C - 3}{2} \quad (3.24)$$

Para obtenção do modelo do sistema estudado, é necessário ter uma equação que correlacione a resposta y com as variáveis operacionais x_i . A Equação (3.25) é bastante utilizada e considera os efeitos individuais e quadráticos das variáveis x_i e as interações, bem como o erro de ajuste (ε) associado.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad i < j \quad (3.25)$$

A partir dos valores experimentais e utilizando o método dos mínimos quadrados é possível estimar os parâmetros β_i , β_{ii} e β_{ij} da Equação 3.25.

Os estimadores relacionados às variáveis codificadas x_1 (temperatura de pirólise) e x_2 (razão catalisador/biomassa) podem ser determinados por Técnica de Regressão Múltipla.

Os resultados do planejamento experimental foram avaliados estatisticamente por meio de análise de variância, utilizando o *software* STATISTICA®, com o intuito de estimar os valores dos parâmetros da regressão múltipla com intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

3.6 Pirólise rápida em leito fluidizado

Primeiramente, tentou-se realizar o teste de pirólise rápida no reator de leito fluidizado com a amostra de lignina *in natura*. Entretanto, a lignina é um polímero amorfo que se comporta como um material termoplástico, exibindo uma temperatura de transição vítrea (T_g). Na faixa de temperatura da transição vítrea, ocorre a expansão da amostra que aumenta o volume e apresenta características semelhantes à borracha. Na literatura, poucos artigos informam sobre o comportamento termoplástico da lignina durante a pirólise. Devido a essa característica da lignina *in natura*, não foi possível realizar o experimento no reator de leito fluidizado com sistema de alimentação helicoidal.

Desta forma, requer-se um pré-tratamento para as amostras de lignina Kraft industrial a fim de minimizar problemas na alimentação, devido à fase de transição vítrea, quando empregada ao processo de pirólise. Por conseguinte, a pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante foi realizada utilizando a lignina torrificada a 573 K (Lignina573). Essa amostra foi selecionada para o teste na unidade de pirólise rápida por se encontrar fora da faixa de

expansão da lignina, conforme relatado por Moustaquim *et al.* (2018), de modo a evitar problemas na alimentação da amostra no reator.

A unidade experimental de pirólise rápida em leito fluidizado foi desenvolvida na unidade de pesquisa avançada da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia por Oliveira (2015). O esquema da unidade experimental é mostrado na Figura 3.13.

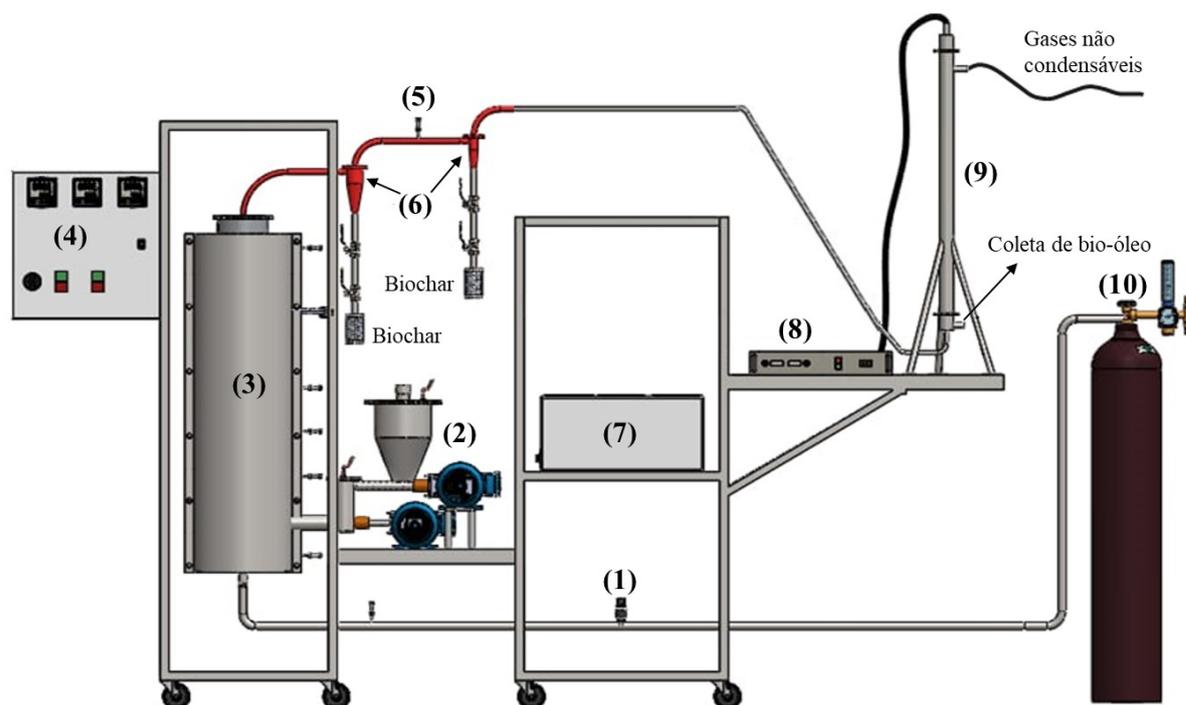


Figura 3.13: Unidade experimental de pirólise rápida de leito fluidizado.

Os componentes da unidade são: (1) transdutor de velocidade; (2) sistema de alimentação helicoidal; (3) reator de leito fluidizado; (4) painel de instrumentação e controle de temperatura; (5) termopares; (6) ciclone; (7) banho termostático; (8) fonte de alta tensão; (9) precipitador eletrostático; (10) cilindro de gás inerte (nitrogênio). Os detalhes relativos ao dimensionamento e à caracterização destes componentes são apresentados por Oliveira (2015), Carvalho (2017) e Silva (2020).

Procedimento experimental

Inicialmente, o reator foi carregado com aproximadamente 800 g de sólido inerte, areia n.50 do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), na faixa de 0,3 – 0,6 mm, a fim de garantir a homogeneidade da mistura e elevados coeficientes de transferência de calor.

Em seguida, o reator foi aquecido até 823 K, temperatura usual no processo de pirólise rápida. Ao atingir a temperatura de *set-point*, iniciou-se a fluidização do leito. Para promover a fluidização do leito, foi utilizado o nitrogênio industrial (gás inerte) com velocidade superficial do gás no interior do reator foi de 0,22 m/s que é 20% acima da velocidade de mínima fluidização. Nessas condições, a velocidade de mínima fluidização era 0,18 m/s, conforme foi determinada por Oliveira (2015). Logo após, iniciou-se a alimentação da Lignina573 através do acionamento das roscas helicoidais de modo a dosar a alimentação da biomassa no reator.

O *biochar* produzido durante a pirólise foi separado pelos ciclones e os aerossóis e gotículas decorrentes do resfriamento dos vapores condensáveis foram capturados no precipitador eletrostático com tensão de 20 kV e o bio-óleo coletado (produto líquido homogêneo) foi armazenado em frasco com tampa e mantido sob refrigeração (273 – 277 K) até o momento da realização das análises.

3.6.1 Caracterização do bio-óleo

Teor de água

O teor de água presente no bio-óleo proveniente da pirólise rápida foi determinado com a utilização do Titulador Karl Fisher modelo KF-1000, da marca *Analyser*. Esse equipamento possui sistema de bombas para enchimento e descarte dos reagentes de forma a reduzir a umidade interna no vaso de titulação. As análises foram realizadas seguindo a metodologia proposta na norma ASTM E203-16. As análises foram realizadas em triplicata.

Viscosidade

A viscosidade do bio-óleo foi determinada utilizando um reômetro R/S Plus da marca *Brookfield*, com *spindle* de disco RC3-50-1 e taxa de cisalhamento de 0 – 700 s⁻¹ durante 200 s, na temperatura de 313 K. A determinação da viscosidade foi realizada de acordo com a norma ASTM D445.

pH

A acidez do bio-óleo foi determinada com pHmetro digital da marca *Thermo Scientific*, modelo Orion Star A211, de acordo com o procedimento apresentado na norma ASTM E70-

07. Para a realização desta análise foi utilizado aproximadamente 20 mL de bio-óleo (conforme coletado, ou seja, sem diluição), quantidade suficiente para cobrir o bulbo do eletrodo.

Identificação dos compostos via GC/MS

Os compostos presentes no bio-óleo foram determinados através da análise em cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas (GC/MS-QP2010 Plus *Shimadzu*). Para realização da análise, realizou-se a diluição do bio-óleo em metanol cromatográfico de elevada pureza (igual ou superior a 99,9%) e filtrado em filtro de seringa (PVDF 0,22 μm) para remoção de partículas do *biochar* que eventualmente não foram coletadas nos ciclones. A diluição foi de aproximadamente 0,5 mL (10 gotas) do bio-óleo em 10 mL do metanol cromatográfico, ou seja, a diluição foi 1/20. Aproximadamente 1,8 mL do bio-óleo diluído foi colocado em *vial* de 2 mL e em seguida injetado no cromatógrafo.

No cromatógrafo foi utilizada a coluna capilar Rtx-1701 (60 m x 0,25 mm x 0,25 μm) de polaridade média com fase estacionária de sílica fundida, da marca *Restek*. O gás inerte empregado como gás de arraste foi o Hélio com elevado grau de pureza (99,999%) com fluxo na coluna de 1,08 mL min⁻¹.

Durante as análises, a temperatura do injetor permaneceu em 523 K e as temperaturas da interface e da fonte de ionização foram mantidas em 548 e 473 K, respectivamente. Empregou-se a razão de *split* de 1:30. O forno do cromatógrafo foi programado da seguinte maneira: temperatura inicial de 318 K, com rampa até 553 K a taxa de 3 K min⁻¹. Os compostos foram identificados com o auxílio da biblioteca NIST (versão 17), com índice de similaridade superior a 80%.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO



presente capítulo apresenta os resultados e discussão referentes à caracterização física, química e térmica das amostras de lignina *in natura* e torrificadas, à análise termogravimétrica, o estudo cinético, à pirólise analítica, os planejamentos fatoriais das ligninas torrificadas e o bio-óleo produzido na unidade de pirólise rápida em leito fluidizado.

4.1 Caracterização da lignina Kraft industrial *in natura*

Nesta seção são apresentados os resultados da caracterização da lignina Kraft industrial referentes às densidades (real, aparente e *bulk*), difração de raio-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), distribuição granulométrica das partículas, análises químicas imediata e elementar, espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF), poder calorífico superior, inferior e análise termogravimétrica.

4.1.1 Densidades da lignina *in natura*

Os valores médios e os desvios padrões das densidades real, aparente e *bulk* da lignina Kraft industrial estão apresentados na Tabela 4.1. A densidade da biomassa é parâmetro importante, pois influencia no manuseio, no processamento e nas taxas de alimentação na unidade de pirólise (BROWN, 2011).

Tabela 4.1: Densidades real, aparente e *bulk* da lignina Kraft industrial.

Densidade real (kg m ⁻³)	Densidade aparente (kg m ⁻³)	Densidade <i>bulk</i> (kg m ⁻³)
1374,70 ± 0,80	1199,26 ± 71,18	496,59 ± 6,15

A densidade também está diretamente relacionada à ocorrência de segregação no leito fluidizado e influencia na qualidade da fluidização. Desta forma, é desejável para o processo de pirólise no leito fluidizado que a biomassa utilizada neste processo apresente densidade real inferior a densidade dos sólidos inertes (2610 kg m^{-3}) que constitui o leito. Por conseguinte, verificou-se na Tabela 4.1 que a densidade real da lignina Kraft industrial *in natura* foi inferior a densidade dos sólidos inertes do leito fluidizado e próxima aos valores de densidades apresentados por Brown (2011) que foram na faixa de $1380 - 1410 \text{ kg m}^{-3}$ e por Santana Júnior (2018) que foram de $1413,8$ e $1390,8 \text{ kg m}^{-3}$.

Já a densidade aparente da lignina Kraft industrial foi próxima aos valores reportados por Santana Júnior *et al.* (2018) que observaram a faixa $1095,6$ e $1223,9 \text{ kg m}^{-3}$. A densidade *bulk* também foi próximo do valor de 427 kg m^{-3} apresentado por Boschetti *et al.* (2019).

A densidade (Tabela 4.1) da lignina Kraft industrial apresentada neste estudo esteve nos patamares de algumas biomassas reportadas na literatura em processos de pirólise como sabugo de milho, $1394,5 \text{ kg m}^{-3}$ (SILVA, 2020); bagaço de malte, 1386 kg m^{-3} (BOREL, 2018); casca de macadâmia, 1190 kg m^{-3} (XAVIER, 2016); resíduo de tabaco, 1570 kg m^{-3} ; e bagaço de sorgo, 1310 kg m^{-3} (CARDOSO *et al.*, 2011).

4.1.2 Difração de raio-X (DRX) da lignina *in natura*

Para distinguir se a lignina Kraft industrial apresentava zonas cristalinas ou zonas amorfas, realizou-se a análise de difração de raio-X, conforme mostrado na Figura 4.1.

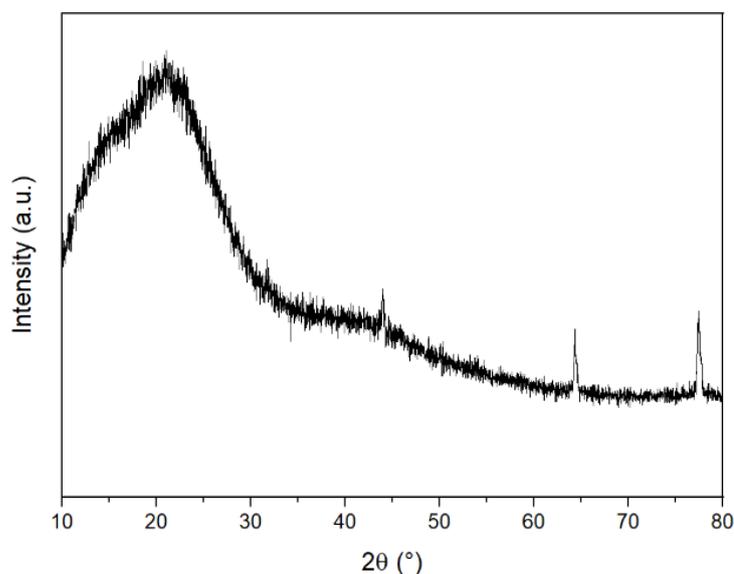


Figura 4.1: DRX da lignina Kraft industrial.

De acordo com a Figura 4.1, pode-se perceber que a lignina Kraft industrial possui estrutura amorfa. Desta forma, o Halo de Van der Waals que representa a contribuição da região amorfa da macromolécula de lignina pode ser identificado na análise com máximo localizado em aproximadamente $2\theta = 20^\circ$. Esse resultado era esperado, conforme relatado na literatura que a lignina é uma macromolécula altamente ramificada e amorfa. Os picos apresentados em $2\theta = 45^\circ$, $2\theta = 65^\circ$ e $2\theta = 78^\circ$ são referentes ao porta-amostra.

Lu *et al.* (2012) realizaram a análise de difração de raio-X para duas ligninas e comprovaram que as amostras eram amorfas. Já Dos Santos *et al.* (2014) precipitaram amostras de ligninas do licor negro da polpação Kraft da indústria de celulose em diferentes condições de pH com os ácidos clorídrico e sulfúrico, respectivamente, e utilizaram DRX para verificar a pureza. A estrutura das ligninas apresentou composição variável de acordo com o ácido e o valor do pH. Uma fase cristalina foi detectada nas ligninas Kraft precipitadas atribuídas à formação de sais de sulfato de sódio e cloreto de sódio.

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da lignina *in natura*

A morfologia da lignina Kraft industrial foi investigada por meio da microscopia eletrônica de varredura conforme mostrada na Figura 4.2. Esta técnica permite a observação e caracterização estrutural da amostra relativa à morfologia.

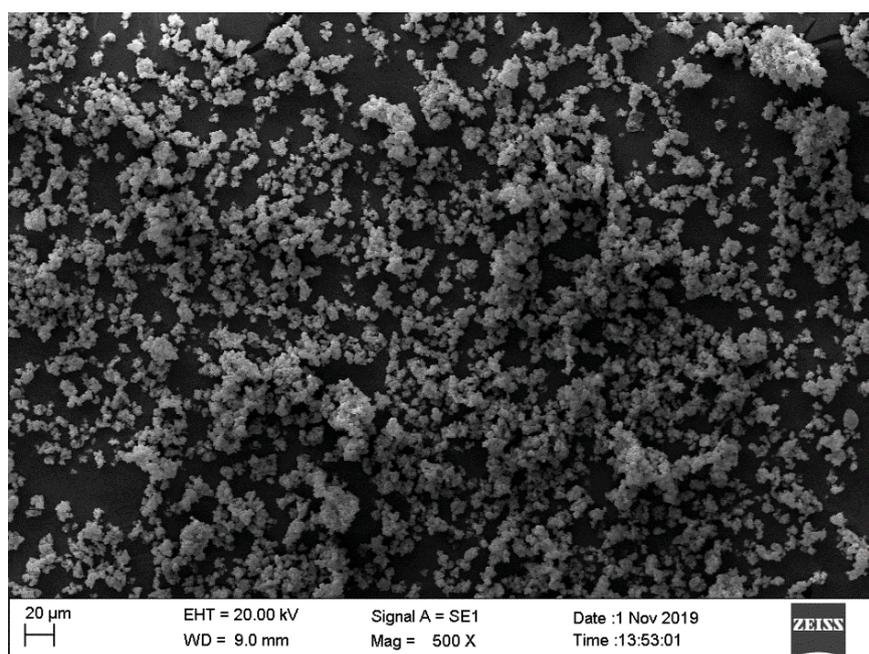


Figura 4.2: MEV da lignina Kraft industrial.

Ao analisar a Figura 4.2 com a magnificação de 500X é possível observar que a lignina Kraft industrial forma vários aglomerados de partículas com formas e tamanhos variados. Desta forma, verificou-se que a amostra apresenta morfologia heterogênea. A forma e o tamanho das partículas afetam diretamente a fluidodinâmica do processo, como por exemplo, a irregularidade das partículas podem dificultar o funcionamento dos alimentadores nos reatores pirólise (BOREL, 2018).

Para melhorar a identificação das partículas, foi necessário a ampliação das imagens da microscopia eletrônica de varredura. Isto posto, na Figura 4.3 são apresentados o MEV da lignina Kraft industrial com as seguintes magnificações, 1,76kX; 2,59kX; 4,00kX e 5,52kX.

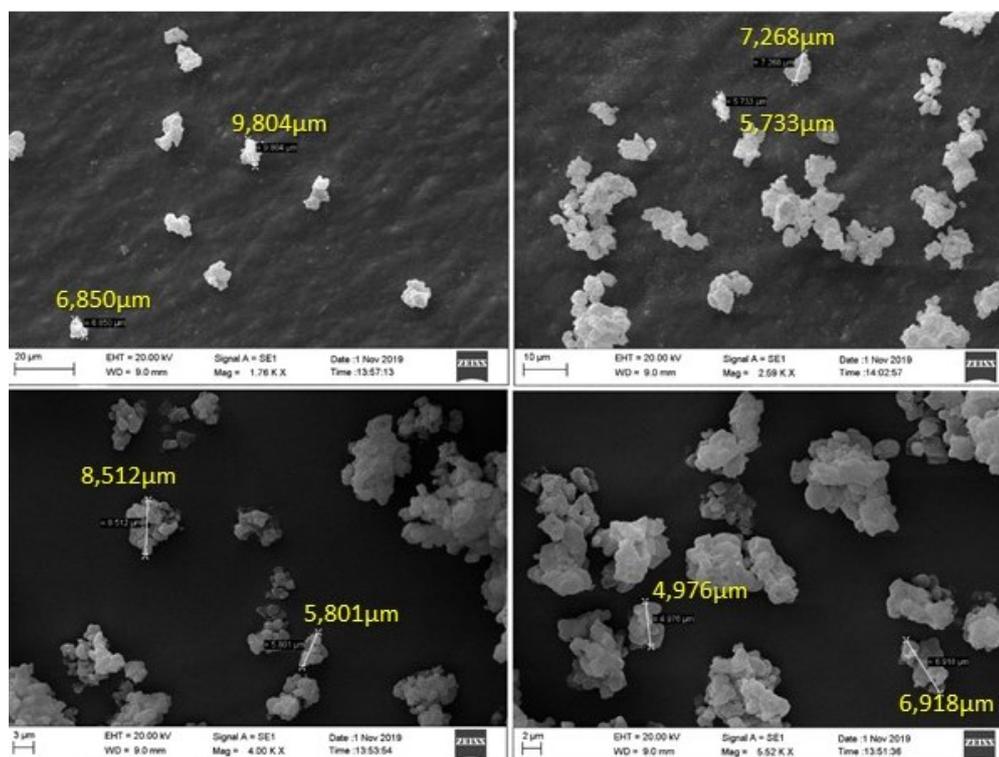


Figura 4.3: Amplificações do MEV da lignina Kraft industrial.

Na Figura 4.3, observa-se que a lignina Kraft industrial apresenta superfície lisa, morfologia heterogênea e forma irregular (com esfericidade média de 0,685), resultado semelhante ao encontrado por Cemin (2019) que estudou a lignina de *Eucalyptus grandis* e observou que as partículas eram heterogêneas, tanto em forma quanto em tamanho. Hu *et al.* (2014) observaram que a lignina apresentava forma poligonal irregular e a superfície relativamente lisa. No mesmo sentido, Podkościelna *et al.* (2015) observaram estruturas irregulares, de variados tamanhos, com outras estruturas menores irregulares aderidas. Lu *et al.*

(2012) verificaram que a morfologia das amostras de lignina era irregular, cujo tamanho das partículas varia de 1 a 100 μm .

Com a amplificação das imagens, foi possível selecionar algumas partículas e verificar as dimensões delas. As partículas selecionadas apresentam tamanho entre 4,976 – 9,804 μm ; corroborando com a distribuição granulométrica apresentada no próximo subtópico.

A área superficial específica da lignina *in natura*, determinada por meio da isoterma de dessorção, foi de 3,6421 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Esse valor é relativamente baixo, entretanto a literatura mostra resultados semelhantes como a lignina de palha com área superficial específica de 0,1 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (KLAPISZEWSKI *et al.*, 2013) e a lignina de *Eucalyptus grandis* com área superficial específica de 20 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (CEMIN, 2019).

4.1.4 Distribuição granulométrica da lignina *in natura*

A distribuição granulométrica da lignina Kraft industrial é mostrada na Figura 4.4. Essa distribuição foi realizada por difração de raio *laser* via seca e com dispersão da amostra com ar comprimido a pressão de 1 bar. A dispersão torna-se essencial, especialmente para lignina, a fim de permitir determinar o tamanho das partículas individualmente, já que inicialmente encontram-se aglomeradas.

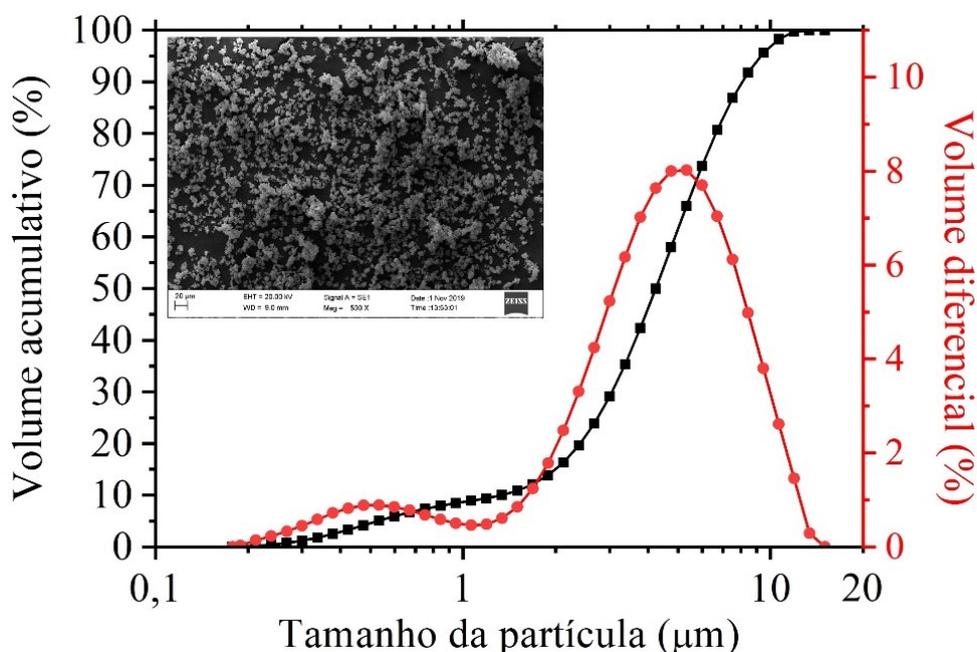


Figura 4.4: Distribuição granulométrica da lignina Kraft industrial.

A partir da distribuição acumulativa da lignina (Figura 4.4), os valores dos diâmetros d_{10} , d_{50} e d_{90} foram aproximadamente 1,3 μm , 4,2 μm e 8,0 μm , respectivamente. Esses valores de diâmetros observados a partir da distribuição granulométrica da lignina são condizentes com os tamanhos das partículas selecionadas na microscopia eletrônica de varredura. A operação da planta de pirólise com partículas de biomassa de tamanho pequeno é preferível, devido ao fato de que isso resulta em elevada área superficial, o que favorece as taxas de devolatilização.

A partir da distribuição obtida, executou-se o ajuste dos modelos de distribuição granulométrica, cujos valores dos parâmetros são apresentados na Tabela 4.2.

Com base no coeficiente de determinação (R^2), o modelo RRB foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, sendo que para esse modelo o parâmetro d' representa que 63,2% das partículas têm diâmetro menor ou igual a 5,17 μm .

Tabela 4.2: Ajuste dos modelos de distribuição granulométrica.

Parâmetros	GGs	RRB	Sigmóide
$d'(\mu\text{m})$	$11,531 \pm 0,460$	$5,170 \pm 0,057$	$4,029 \pm 0,078$
n'	$0,810 \pm 0,048$	$1,797 \pm 0,042$	$2,644 \pm 0,120$
R^2	0,9438	0,9969	0,9896

4.1.5 Análise imediata da lignina *in natura*

A análise imediata da lignina Kraft industrial está apresentada na Tabela 4.3. Nesta análise são determinados os teores de umidade, materiais voláteis, cinzas e carbono fixo.

Tabela 4.3: Resultados da análise imediata da lignina.

Análise imediata	Teor (%)
Umidade (base seca)	$2,86 \pm 0,05$
Materiais voláteis	$62,57 \pm 0,29$
Cinzas	$1,22 \pm 0,06$
Carbono Fixo	$36,21 \pm 0,26$

A análise imediata é uma técnica importante para determinar o conteúdo de energia presente no material, calculando a razão entre matéria combustível (matéria volátil e carbono fixo) e matéria não combustível (cinzas e umidade) (NIZAMUDDIN *et al.*, 2016).

Geralmente, elevados valores de materiais voláteis e carbono fixo, e baixos teores de umidade e cinzas são propriedades desejáveis para o aprimoramento da qualidade do combustível proveniente de biomassa. A biomassa contendo altos teores de matérias voláteis são mais fáceis de inflamar, enquanto os altos teores de carbono fixo auxiliam na geração da quantidade suficiente de calor. Por outro lado, os maiores teores de umidade e cinzas são indesejáveis, pois levam à instabilidade térmica, redução do poder calorífico e da taxa de combustão (BALOCH *et al.*, 2018).

De acordo com a Tabela 4.3, pode-se notar que a lignina Kraft industrial apresenta elevados teores de materiais voláteis e carbono fixo, bem como baixos teores de umidade e cinzas, propriedades desejáveis para materiais que serão submetidas a pirólise rápida.

Biomassas que serão submetidas ao processo de pirólise rápida necessitam apresentar teor de umidade inferior a 10%, caso contrário é requerido uma etapa de secagem da amostra antes do processo de pirólise rápida. Altos teores de umidade presentes na biomassa provocam a redução proporcional do seu poder calorífico. Parte do teor de água presente no bio-óleo é proveniente da umidade original da matéria-prima e afeta sua utilização como combustível. Quanto maior for o teor de umidade de um combustível, menor será a quantidade de calor liberado na sua combustão (SILVA, 2020; BRIDGWATER, 2018; SCHUTZ *et al.*, 2010). Devido ao baixo teor de umidade da lignina Kraft industrial (2,86%), a etapa prévia de secagem é dispensável na utilização desta no processo pirólise.

O teor de materiais voláteis é de extrema importância para biomassas que serão submetidas a processos de conversão térmica, pois quanto maior seu valor, maior será o aproveitamento desse tipo de biomassa quando aquecida nos processos. Quanto mais volátil for a matéria, melhor o rendimento na conversão da biomassa em substâncias voláteis (MIRANDA *et al.*, 2021). O teor de materiais voláteis determina a facilidade de ignição e queima dos sólidos e, junto com o teor de carbono fixo, determinam a estabilidade da chama durante a combustão. Quanto maior o conteúdo de material volátil, maior a velocidade de queima e menor a estabilidade da chama. No entanto, a velocidade de desvolatilização também está relacionada à estrutura física e à composição das partículas de biomassa (VIRMOND *et al.* 2012).

O teor de carbono fixo da biomassa está relacionado com formação do *biochar* no processo de pirólise. De acordo com o Boschetti *et al.* (2019), o alto teor de carbono fixo da lignina é devido à elevada concentração de compostos aromáticos presente na sua estrutura.

Um baixo teor de cinzas é essencial na biomassa, já que as cinzas presentes possuem efeitos catalíticos significativos no processo de pirólise podendo alterar a taxa de degradação térmica e as vias químicas. O silício é relativamente inerte nas reações de pirólise e

normalmente se acumula no *biochar*. Já os metais alcalinos (potássio e sódio) e os metais alcalino-terrosos (cálcio e magnésio), presentes nas cinzas, são conhecidos por catalisar a degradação térmica da biomassa. Estudos demonstraram efeitos negativos, quando a biomassa apresenta elevado teor de cinzas, nos rendimentos do processo de pirólise (CARPENTER *et al.*, 2014). Entretanto, a lignina Kraft industrial apresenta baixo teor de cinzas (1,22%), diminuindo os efeitos apresentados pelos metais presentes nas cinzas.

Na Figura 4.5 são mostrados os resultados da análise imediata da lignina Kraft industrial em comparação com os valores reportados na literatura para as ligninas. Os resultados apresentados no presente trabalho são próximos aos valores da análise imediata para lignina apresentadas por Yang *et al.* (2020), Boschetti *et al.* (2019), Farag *et al.* (2015) e Ma *et al.* (2016). Verificou-se na Figura 4.5, que todas as ligninas apresentaram elevados teores de matérias voláteis e carbono fixo e baixo teor de cinzas, características desejáveis para biomassas que apresentam potencial de ser utilizadas no processo de pirólise.

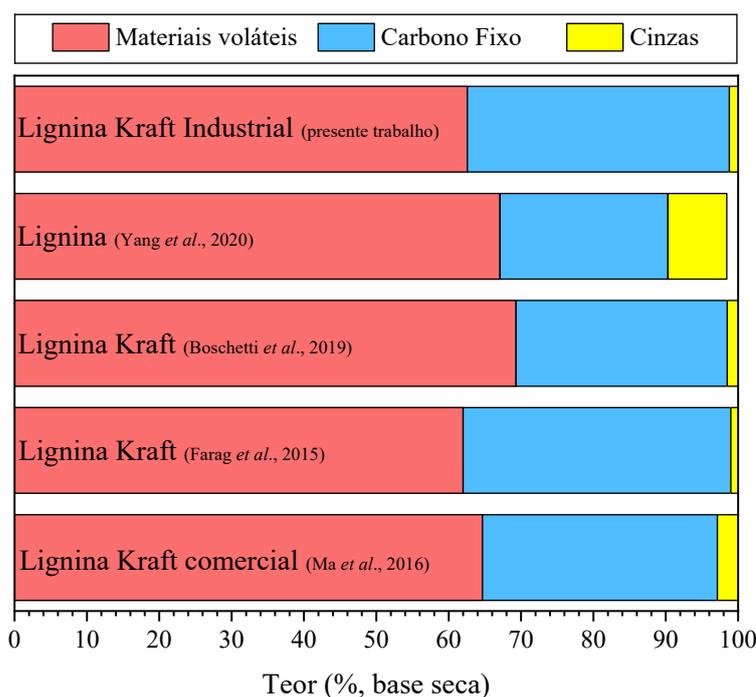


Figura 4.5: Análise imediata para diversas ligninas.

4.1.6 Análise elementar da lignina *in natura*

A análise elementar fornece as frações mássicas dos principais elementos químicos presentes na estrutura da biomassa. Os resultados de análise elementar da lignina Kraft industrial estão apresentados na Tabela 4.4.

Os resultados da análise elementar da lignina Kraft industrial, apresentados na Tabela 4.4, demonstram que a lignina possui como principal componente o carbono, que está relacionado com o poder calorífico da biomassa. O teor de oxigênio apresentado nesta análise é menor que o relatado para algumas biomassas, como por exemplo, serragem de cedro (48,46%), resíduo de café (49,29%), palha de arroz (49,64%), resíduo de tabaco (49,96%) (YANG *et al.*, 2014a; CARDOSO e ATAÍDE, 2013). No processo de pirólise, deseja-se um material com baixo teor de oxigênio, pois altos teores desse elemento origina um bio-óleo com elevada acidez.

Tabela 4.4: Resultados da análise elementar da lignina.

Análise elementar	
C	53,50 ± 0,17
H	4,76 ± 0,02
N	0,42 ± 0,01
S	1,60 ± 0,03
O	38,50 ± 0,22
Razões atômicas	
O/C	0,54 ± 0,01
H/C	1,06 ± 0,01

Os resultados da análise elementar da lignina Kraft industrial apresentados neste trabalho foram semelhantes à análise elementar da lignina Kraft comercial apresentada por Han *et al.* (2018), porém, com menor quantidade de enxofre. Esse componente é indesejável, pois provoca problemas de poluição do ar devido à emissão de SO₂ na atmosfera durante a degradação térmica, entre outros efeitos negativos (HAN *et al.*, 2018).

De acordo com Miranda *et al.* (2021), as biomassas apresentam teores de carbono próximos e o conteúdo de hidrogênio e nitrogênio mostram semelhança significativa entre os diversos tipos de biomassa, as diferenças entre as biomassas são mais evidentes nos teores de oxigênio (32–49% em massa) e enxofre. Mesmo assim, são apresentados baixos teores de enxofre, que é vantajoso, uma vez que a combustão de materiais com altos níveis de enxofre pode levar a impactos ambientais adversos, devido à liberação de compostos sulfonados na atmosfera.

A análise das razões atômicas O/C e H/C fornecem informações 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. McKendry (2002) mostrou que a maior proporção de oxigênio e hidrogênio, em comparação com o carbono, reduz o valor energético de um combustível. Isto porque as ligações carbono-oxigênio e carbono-hidrogênio contêm uma quantidade menor de energia quando comparadas às ligações carbono-carbono.

A lignina Kraft industrial apresenta 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 maiores teores de carbono fixo (entre 86 – 98%), ou seja, as menores razões H/C e O/C, que fornece poder calorífico em torno de $34,89 \text{ MJ kg}^{-1}$ (GRAMMELIS *et al.*, 2016; DI GIANFRANCESCO, 2017).

Na Figura 4.6 são mostrados os resultados da análise elementar da lignina Kraft industrial em comparação com os valores reportados na literatura para as ligninas. Os resultados apresentados no presente trabalho são próximos aos valores da análise elementar para as ligninas apresentadas por Ma *et al.* (2021), Santana Júnior *et al.* (2019), Boschetti *et al.* (2019), Han *et al.* (2018) e Moustaquin *et al.* (2018). Conforme a Figura 4.6, as ligninas apresentam elevados teores de carbono e oxigênio e baixos teores de hidrogênio, nitrogênio e enxofre.

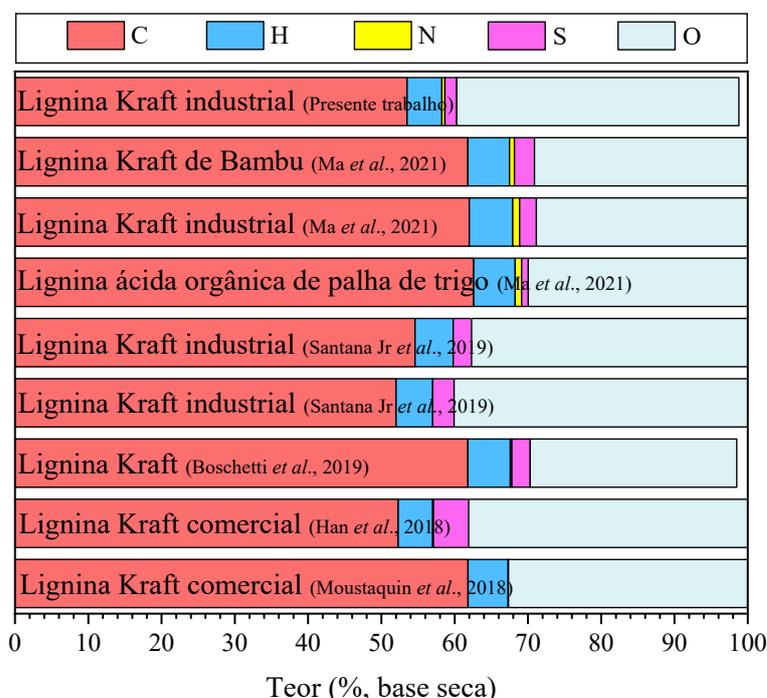


Figura 4.6: Análise elementar para diversas ligninas.

4.1.7 Espectrometria de Fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF) da lignina *in natura*

Conforme determinado na análise imediata, a lignina Kraft industrial apresentou baixo teor de cinzas. Esse resíduo inorgânico não-combustível, principalmente os metais alcalinos e alcalino-terrosos podem atuar como envenenadores de catalisador na degradação da biomassa e influencia o rendimento e a composição do bio-óleo produzido (BOREL, 2018; BROWN, 2011; DI BLASI, 2008).

Para identificar os elementos inorgânicos presentes nas cinzas da lignina Kraft industrial, foi realizada a espectrometria de fluorescência de raios-X. Os resultados estão apresentados na Tabelas 4.5.

Na Tabela 4.5, notou-se que o enxofre (S) é o principal elemento inorgânico presente nas cinzas. Esse resultado pode ser explicado devido ao processo de polpação Kraft que utiliza como licor de cozimento da madeira a soda e o sulfeto de sódio. Neste processo, a lignina presente no licor negro fica contaminada com os compostos de enxofre. Os outros elementos que são predominantes nas cinzas são o cálcio (Ca), potássio (K), silício (Si) e o ferro (Fe).

Tabela 4.5: Compostos inorgânicos presentes nas cinzas da lignina.

Elemento	%m/m	Óxidos	%m/m
Si	3,732	SiO ₂	6,995
S	16,475	SO ₃	30,151
K	4,957	K ₂ O	3,744
Ca	8,038	CaO	6,561
Ti	0,111	TiO ₂	0,100
V	0,220	V ₂ O ₅	0,212
Mn	0,465	MnO	0,319
Fe	2,315	Fe ₂ O ₃	1,751

As biomassas apresentam grandes quantidades de metais alcalinos e alcalino-terrosos, principalmente K, Na, Mg e Ca. Os metais alcalinos, como o potássio, reagem com a sílica, quebrando a ligação Si–O–Si e formando silicatos ou reagindo com enxofre para produzir sulfatos alcalinos. Os silicatos e sulfatos alcalinos tendem a se depositar nas paredes do reator

e deixar um depósito pegajoso na superfície das partículas do leito, causando sinterização e desfluidização do leito (WU *et al.*, 2016; VIRMOND *et al.*, 2012).

Dhyani e Bhaskar (2018) realizaram um levantamento bibliográfico sobre os compostos inorgânicos presentes nas cinzas de diversas biomassas. Os principais constituintes inorgânicos são compostos de potássio, cálcio, sódio, silício, fósforo e cloro. Os autores verificaram que a composição das cinzas na biomassa varia de menos de 2% nas madeiras macias a até 15% na biomassa herbácea e resíduos agrícolas.

4.1.8 Poder calorífico da lignina *in natura*

O poder calorífico é fundamental na seleção da biomassa com melhores características para fins energéticos, ou seja, está relacionado à aplicabilidade como combustível. Esse parâmetro é a medida padrão do conteúdo energético do combustível. O poder calorífico superior (PCS) da lignina Kraft industrial foi de $25,26 \pm 0,28 \text{ MJ kg}^{-1}$ e o poder calorífico inferior (PCI) foi de $24,22 \pm 0,39 \text{ MJ kg}^{-1}$. O PCS está dentro da faixa ($17,3 - 29,2 \text{ MJ kg}^{-1}$) reportada na literatura para lignina e superior a faixa ($14 - 22 \text{ MJ kg}^{-1}$) para biomassas em geral (MAKSIMUK *et al.*, 2020; SILVA, 2020).

Desta forma, alguns trabalhos na literatura apresentam o poder calorífico de algumas biomassas e pode-se verificar que o poder calorífico superior da lignina Kraft industrial apresentada neste trabalho está próximo aos valores reportados para lignina e superior aos valores reportados para outras biomassas, como por exemplo, lignina de madeira folhosa $24,93 \text{ MJ kg}^{-1}$; lignina de fibra longa $26,6 \text{ MJ kg}^{-1}$ (AHMAD e SUBAWI, 2013); lignina enzimática $21,04 \text{ MJ kg}^{-1}$ (LOU *et al.*, 2015); lignina de madeira moída $22,58 \text{ MJ kg}^{-1}$ (MA *et al.*, 2019), lignina Kraft industrial $19,16 \text{ MJ kg}^{-1}$ (SANTANA JÚNIOR *et al.*, 2018); sabugo de milho $19,28 \text{ MJ kg}^{-1}$ (SILVA, 2020); bambu $18,33 \text{ MJ kg}^{-1}$, serragem 20 MJ kg^{-1} (RAMBO *et al.*, 2015).

O poder calorífico dos biocombustíveis é uma das propriedades de interesse e inerentemente influenciado pela composição química da biomassa. Biomassas, como por exemplo serragem, que apresentam maiores teores de lignina em relação às demais biomassas, também apresentam maiores poderes caloríficos. Isso ocorre porque as ligninas e extrativos contêm menos oxigênio do que os polissacarídeos presentes na holocelulose (celulose e hemiceluloses) (RAMBO *et al.*, 2015).

Para avaliar o teor energético de um combustível pode-se recorrer à densidade energética, que é determinada pelo produto do poder calorífico pela densidade *bulk*. Esta

densidade mensura o conteúdo de energia de um combustível por unidade de volume e é um parâmetro relevante sobre o transporte e armazenamento de combustíveis (HERNÁNDEZ MENA, 2014). Na Tabela 4.6 estão apresentados os valores da densidade energética da lignina Kraft industrial e de outros combustíveis relatados na literatura.

De acordo com a Tabela 4.6, verificou-se que a lignina Kraft industrial apresentou densidade energética superior à faixa reportada na literatura para as madeiras folhosas e coníferas e próximo do valor inferior da faixa do carvão mineral. Já em comparação com o etanol, biodiesel e a gasolina, o valor da densidade energética da lignina foi inferior.

Tabela 4.6: Densidade energética da lignina e de outros combustíveis.

Fonte de Biomassa	Densidade energética (GJ m⁻³)
Lignina Kraft industrial (Este trabalho)	12,54
Carvão mineral	11,0 – 33,0
Madeiras de folhosas	5,3 – 9,1
Madeiras de coníferas	4,0 – 6,8
Etanol	23,5
Biodiesel	35,6
Gasolina	35,7

4.2 Caracterização das amostras de lignina torrificada

Nesta seção são apresentados os resultados das caracterizações física, química e térmica das ligninas torrificadas. Foram realizadas as análises de rendimento mássico, densidade real, difração de raio-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), distribuição granulométrica das partículas, análises químicas imediata e elementar, espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) e poder calorífico superior e inferior.

4.2.1 Densidade das ligninas torrificadas

Na Tabela 4.7 são apresentados os valores médios e os desvios padrões das densidades para as amostras de ligninas torrificadas.

Tabela 4.7: Densidade real das ligninas torrificadas.

	Lignina493	Lignina533	Lignina573
Densidade real (kg m⁻³)	1317,60 ± 1,00	1314,40 ± 0,60	1356,80 ± 2,60
Densidade aparente (kg m⁻³)	669,48 ± 16,96	692,61 ± 30,93	742,06 ± 21,59
Densidade <i>bulk</i> (kg m⁻³)	562,36 ± 4,41	611,29 ± 3,04	647,88 ± 11,51

Os valores da densidade real das ligninas torrificadas são próximos, conforme pode-se verificar na Tabela 4.7, e levemente inferiores ao valor da lignina *in natura* (1374,70 ± 0,80 kg m⁻³), bem como, estão próximas aos patamares reportados na literatura para lignina (1380 – 1414 kg m⁻³) e para outras biomassas (RIBEIRO *et al.*, 2021; SILVA, 2020; BOREL, 2018; SANTANA JÚNIOR, 2018; LIRA, 2012; BROWN, 2011; CARDOSO *et al.*, 2011; MESA-PEREZ *et al.*, 2005). Assim como verificado para a lignina *in natura*, as ligninas torrificadas apresentaram valores de densidades reais desejáveis para a pirólise rápida em leito fluidizado, ou seja, apresentaram valores inferiores a densidade dos sólidos inertes (areia: 2610 kg m⁻³) utilizados no processo de pirólise rápida em leito fluidizado.

A densidade aparente das ligninas torrificadas foram inferiores ao valor da lignina *in natura*. Enquanto que a densidade *bulk* das ligninas torrificadas foram superiores ao valor da lignina *in natura*. O incremento da torrefação proporcionou o aumento das densidades aparente e *bulk*.

4.2.2 Difração de raio-X (DRX) das ligninas torrificadas

Para verificar as estruturas das ligninas torrificadas e distinguir se apresentavam zonas cristalinas ou zonas amorfas, realizou-se a análise de difração de raio-X, conforme mostrado na Figura 4.7.

De acordo com a Figura 4.7, verifica-se que as amostras de lignina torrificadas apresentam estruturas amorfas. Assim como na lignina *in natura*, as ligninas torrificadas apresentam o Halo de Van der Waals que representa a contribuição da região amorfa da macromolécula.

Na análise da Lignina493 e Lignina533, o máximo do Halo de Van der Waals pode ser localizado em aproximadamente $2\theta = 22^\circ$, já na Lignina573 o máximo está localizado aproximadamente em $2\theta = 24^\circ$. Desta forma, o pré-tratamento térmico (torrefação) das amostras de lignina não provocou modificações expressivas na estrutura amorfas destas amostras.

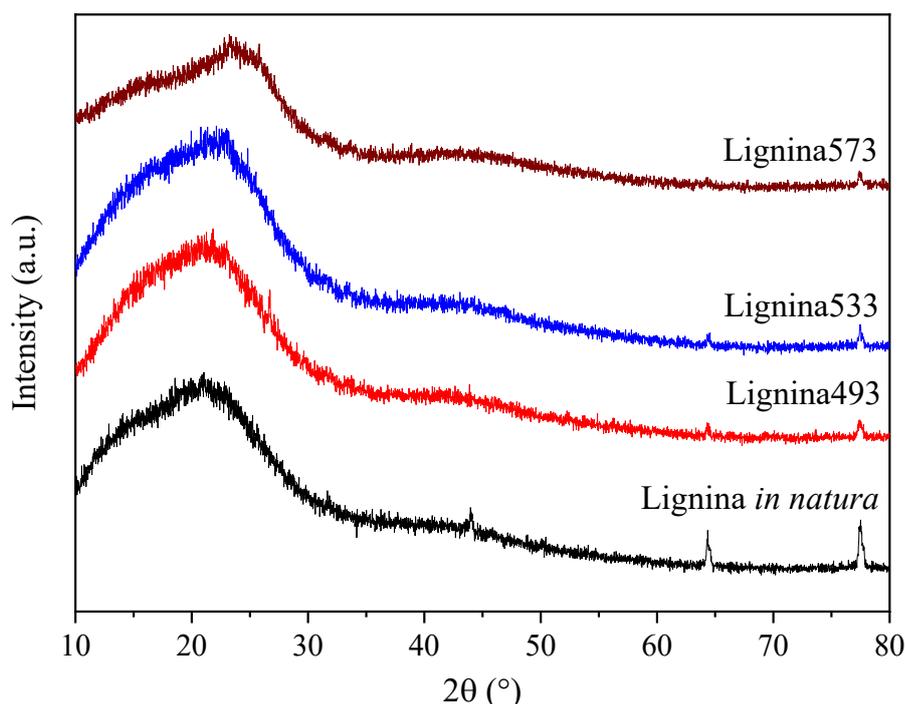


Figura 4.7: Difração de raio-X das ligninas torrificadas.

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das ligninas torrificadas

A caracterização das amostras de lignina torrificadas relativa à morfologia foram investigadas através da microscopia eletrônica de varredura, conforme mostrada na Figura 4.8. Nesta Figura, o MEV das ligninas torrificadas foram realizados com as seguintes magnificações, 500X (imagens da esquerda) e 1,00kX (imagens da direita).

Na análise da Figura 4.8, foi possível observar que as ligninas torrificadas apresentam superfície lisa, morfologia heterogênea e forma irregular. Esta observação está de acordo com o verificado no MEV da lignina *in natura* (Figura 4.3). A Lignina493 possui esfericidade média de 0,488, já a esfericidade média da Lignina533 foi de 0,558, enquanto que a Lignina573 apresentou esfericidade média de 0,613.

A análise da microscopia eletrônica de varredura (MEV) não mostraram diferenças significativas nas morfologias das amostras de ligninas torrificadas, apenas pequenas diferenças de esfericidades.

As ligninas torrificadas apresentaram baixos valores de área superficial específica, assim como verificado para a lignina *in natura*. Por conseguinte, observou-se que os valores das áreas superficiais específicas foram de 0,0159; 18,1449 e -5,1618 m² g⁻¹ para a Lignina493, Lignina533 e Lignina573, respectivamente. Quando área superficial específica da amostra é

inferior a sensibilidade do equipamento de análise, pode ser obtido área negativa, conforme ocorreu para a Lignina573.

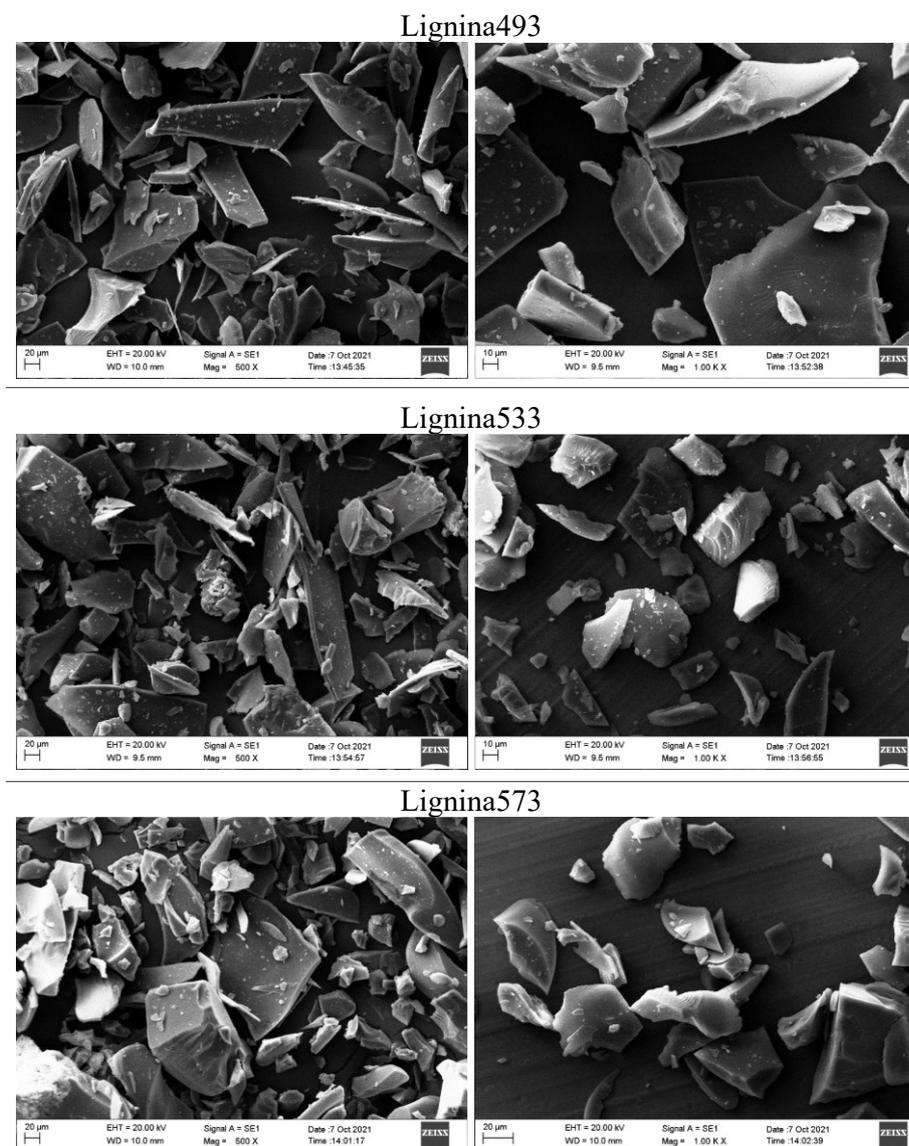


Figura 4.8: MEV das ligninas torrificadas.

4.2.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das ligninas torrificadas

As estruturas químicas das amostras de ligninas *in natura* e torrificadas foram caracterizadas através dos espectros de FTIR.

Os espectros de FTIR foram realizados na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, conforme mostrado no Apêndice B. Os perfis das ligninas torrificadas exibiram banda de absorção ampla

e forte entre $3600 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ que pode ser relacionado à presença de água, além de banda entre $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ que está relacionado ao estiramento da ligação C–H no grupo metil e metileno. Durante a torrefação a ligação éter na lignina é quebrada e os fragmentos de lignina se recombinaem através de uma ligação carbono-carbono (STARACE *et al.*, 2016). Shao *et al.* (2022) observaram um forte pico de absorção em 3440 cm^{-1} referente à presença de água ligada dentro do material e a vibração de estiramento da ligação OH. Segundo Cao *et al.* (2022), o pico de absorção em 3460 cm^{-1} origina-se da vibração de estiramento de OH, indicando que o conteúdo de grupos hidroxila na lignina diminuiu com o aumento da temperatura de torrefação. De acordo com Cao *et al.* (2020), o pico de absorção em aproximadamente 3405 cm^{-1} corresponde ao grupo hidroxila ligado às estruturas fenólica e alifática. Por conseguinte, com o aumento da temperatura de torrefação, a intensidade dos picos de absorbância diminui, indicando ocorrência da reação de desidratação no processo de torrefação da lignina.

Para comparação, os resultados do FTIR da região identidade ($2000 - 700 \text{ cm}^{-1}$) são mostrados na Figura 4.9. As atribuições de banda referentes aos sinais identificados na Figura 4.9 estão mostrados na Tabela 4.8 de acordo com a literatura (SHAO *et al.*, 2022; CEMIN, 2019; DAI *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2015).

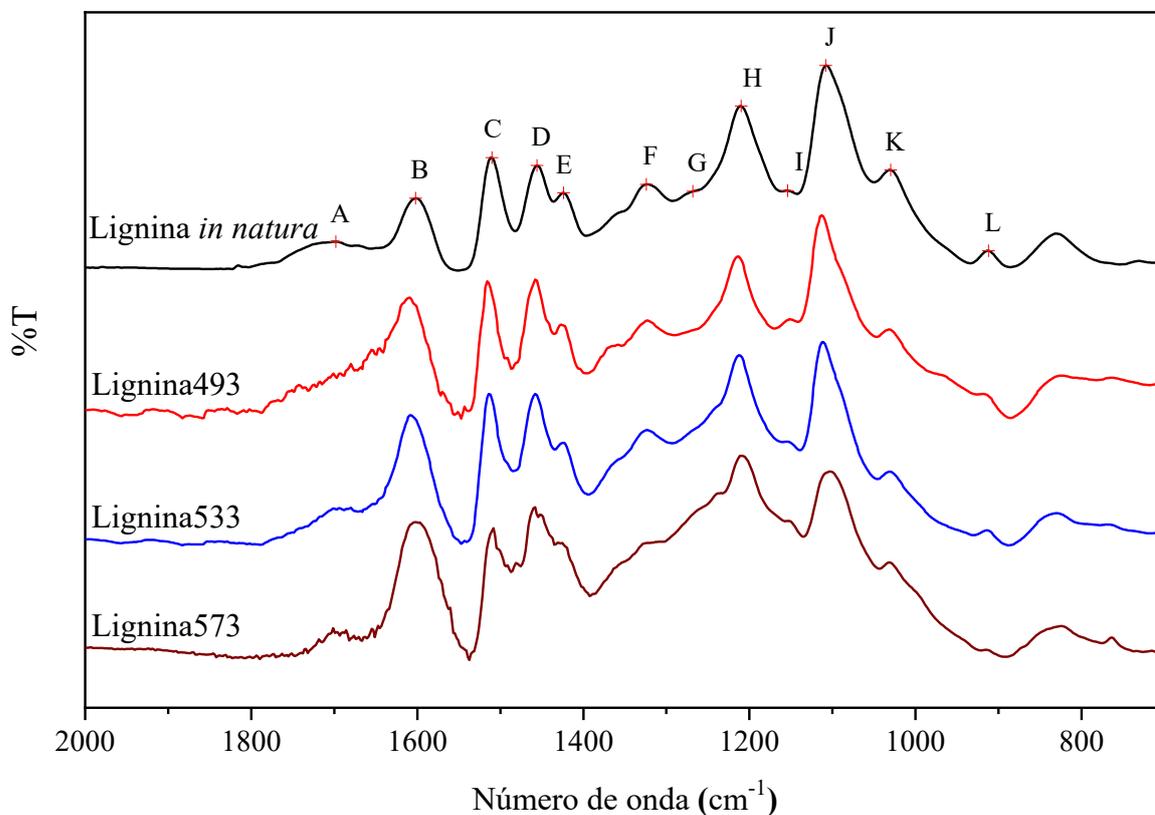


Figura 4.9: FTIR das amostras de ligninas *in natura* e torrificadas.

Tabela 4.8: Atribuições das bandas para os espectros FTIR das amostras de lignina Kraft industrial *in natura* e torrificadas.

Sinal	Nº de onda (cm ⁻¹)	Atribuições de banda
A	1698	Estiramento C=O em cetonas, ésteres e grupos carbonílicos não conjugados
B	1602	Estiramento C=O conjugado/ vibração do esqueleto aromático
C	1510	Vibrações do esqueleto de anéis aromáticos
D	1456	Deformações assimétricas C–H, em –CH ₃ e –CH ₂ –
E	1424	Deformações C–H no plano com estiramento do anel aromático
F	1324	Estiramento C–O em anéis siringila
G	1268	Estiramento C–O em anéis guaiacila
H	1210	Estiramento C–O em anéis guaiacila
I	1154	Deformações C–H no plano e grupos guaiacila
J	1108	Deformações C–H no plano e grupos siringila
K	1030	Deformações C–H e C–O de álcoois primários
L	912	C–H fora do plano

Os espectros de FTIR, observados na Figura 4.9, mostraram que as ligninas *in natura* e torrificadas possuem grupos funcionais semelhantes, não observando mudanças significativas devido ao processo de torrefação, mas somente algumas diferenças de intensidade relativa entre os picos. O tratamento térmico da lignina pode preservar a maioria das características do material *in natura* sem a total transformação em coque ou carvão, o que possibilita a utilização para produção de monômeros fenólicos ou hidrocarbonetos.

Para comparação das amostras de ligninas torrificadas com a lignina *in natura*, deve-se observar a relação entre os picos, pois não é possível a comparação direta entre os sinais semelhantes em dois diferentes espectros.

Desta forma, com o aumento da temperatura de torrefação pode-se observar que o sinal em 1324 cm⁻¹ (pico F) referente ao estiramento C–O em anéis siringila e o sinal em 1108 cm⁻¹ (pico J) referente a deformações C–H no plano e grupos siringila diminuem as intensidades em

comparação ao sinal em 1602 cm^{-1} (pico B) que se refere ao estiramento C=O conjugado/vibração do esqueleto aromático. Esta observação indica a diminuição dos grupos OCH_3 presentes em unidades siringila.

De forma análoga, observa-se a redução na intensidade do sinal em 1210 cm^{-1} (pico H) referente ao estiramento C–O em anéis guaiacila, o que indica redução dos grupos guaiacila.

Segundo Cemin (2019), as deformações axiais (ou estiramento) e angulares apresentadas nos espectros de FTIR são observadas para vários tipos de ligninas. Embora sejam provenientes de diversas fontes, os grupos funcionais presentes na estrutura química das ligninas apresentam similaridades.

Mahadevan *et al.* (2016) realizaram a análise de FTIR de duas amostras de ligninas *in natura* e torrificadas (448 a 498 K) e observaram uma banda larga em 3420 cm^{-1} (estiramento OH) e picos em 2927 e 2856 cm^{-1} correspondente ao estiramento C–H dos grupos metil/metoxila. Observaram também que o aumento da temperatura de torrefação ocasionou o aumento na intensidade dos sinais em 1601 e 1209 cm^{-1} , que pode ser indicativo de desdobramento da cadeia lateral alifática e reações de policondensação de lignina; e a diminuição na intensidade dos sinais em 1511 , 1459 , 1426 e 1263 cm^{-1} que são possíveis indicadores para a desmetoxilação e clivagem das ligações $\beta\text{-O-4}$ na lignina durante a torrefação.

Ma *et al.* (2019) verificaram na análise de FTIR da lignina de madeira moída bruta e torrificada que os grupos funcionais contendo oxigênio estavam em 3440 , 1377 e 1270 cm^{-1} . A intensidade de absorbância desses grupos diminuiu com o incremento na temperatura de torrefação de 483 para 573 K. Esse resultado indicou que parte do oxigênio foi removido por meio do processo de torrefação por uma série de reações de desoxigenação, como reações de desidratação, descarbonilação e descarboxilação.

4.2.5 Análise imediata das ligninas torrificadas

A análise imediata das amostras de ligninas torrificadas está apresentada na Tabela 4.9. A partir dos resultados da análise imediata apresentados na Tabela 4.9, notou-se a diminuição dos teores de materiais voláteis e aumento conteúdo de carbono fixo em decorrência do aumento da temperatura de torrefação. Enquanto o teor de cinzas não sofreu grande alteração em relação a lignina *in natura*.

Tabela 4.9: Resultados da análise imediata das ligninas torrificadas.

Propriedade	Lignina493	Lignina533	Lignina573
Umidade	1,83 ± 0,01	1,78 ± 0,03	0,93 ± 0,03
Material volátil	60,90 ± 0,28	51,68 ± 0,37	40,95 ± 0,28
Carbono fixo	37,82 ± 0,30	46,78 ± 0,37	57,27 ± 0,26
Cinzas	1,28 ± 0,05	1,54 ± 0,01	1,78 ± 0,06

A diminuição do teor de material volátil foi de aproximadamente 1,67% para a lignina torrificada a 493 K (diferença entre a lignina *in natura* e a torrificada a 493 K), de aproximadamente 10,89% para a lignina torrificada a 533 K e de aproximadamente 21,62% para a torrificada a 573 K. Entretanto, o aumento do teor de carbono fixo foi de 1,61, 10,56 e 21,05% para as ligninas torrificadas a 493, 533 e 573 K, respectivamente. Desta forma, a elevação da temperatura de torrefação contribuiu para a diminuição do teor de materiais voláteis devido à decomposição parcial de polímeros presentes na lignina e liberação de compostos voláteis leves (YANG *et al.*, 2014b).

Esses resultados apontam que a lignina torrificada é potencialmente importante para a produção de bio-óleo, uma vez que ainda apresenta elevado teor de materiais voláteis. O teor de umidade das ligninas torrificadas estão abaixo de 10%. Caso contrário, uma etapa prévia de secagem seria requerida, aumentando os custos do processo.

Chen *et al.* (2016) relatam que o aumento da temperatura de torrefação contribui para a diminuição do teor de materiais voláteis devido principalmente à geração de gás de alguns hidrocarbonetos voláteis durante a torrefação. À medida que os materiais voláteis são liberados com o aumento da torrefação, as cinzas permaneceram, o que resulta em pequeno aumento no conteúdo delas.

Da Silva *et al.* (2017) avaliaram os efeitos da torrefação (493, 533 e 573 K) na estrutura e composição de cavacos de *Eucalyptus urophylla*. Os autores observaram mudanças na composição química dos cavacos de madeira devido aos tratamentos de 533 e 573 K, houve a redução dos materiais voláteis e pequeno aumento nas cinzas da biomassa após a torrefação. Os autores relatam que a pequena elevação do teor de cinzas é decorrente da degradação térmica da biomassa, já que os constituintes inorgânicos não são degradáveis nas condições de torrefação, elevando seus teores no material torreficado.

Brillard *et al.* (2020) realizaram a torrefação (498, 523, 548 e 573 K) das amostras de lignina de hidrólise (HL) com 66,9% de lignina e observaram na análise imediata que o

incremento da temperatura de torrefação proporcionou a redução dos materiais voláteis e aumento dos teores de carbono fixo e cinzas.

Cao *et al.* (2022) realizaram a torrefação (503, 533 e 563 K) de lignina Kraft e observaram que o teor de materiais voláteis diminuiu significativamente de 65,2% para 40,5% quando a temperatura de torrefação foi aumentada de 503 para 563 K. O teor de carbono fixo também aumentou de 18,9% para 34,2% e o teor de cinzas mudou gradativamente de 15,9% para 25,3%. Uma alta temperatura de torrefação promoveu a degradação térmica da lignina e, assim, liberou mais voláteis.

4.2.6 Análise elementar das ligninas torrificadas

A análise elementar das ligninas torrificadas estão apresentados na Tabela 4.10. A partir desta análise determinou-se as razões atômicas (H/C e O/C).

Na análise elementar apresentada na Tabela 4.10, observou-se o aumento no teor de carbono e a diminuição no teor de oxigênio em função do acréscimo na temperatura de torrefação. Esta análise está de acordo aos resultados apresentados por Mahadevan *et al.* (2016). Os autores observaram que a torrefação da lignina ocasionou pequeno aumento no conteúdo de carbono juntamente com diminuição correspondente no conteúdo de oxigênio, possivelmente devido à liberação da umidade e de oxigenados voláteis leves.

Tabela 4.10: Resultados da análise elementar das ligninas torrificadas.

Propriedade	Lignina493	Lignina533	Lignina573
C	69,85	71,47	72,92
H	5,20	4,87	4,12
N	1,87	1,89	1,92
S	1,23	1,12	0,91
O	20,57	19,11	18,35
Razões atômicas			
O/C	0,22	0,20	0,19
H/C	0,89	0,81	0,67

O processo de torrefação da lignina proporciona pequena decomposição térmica por meio da evaporação da água, liberação de CO₂, CO e alguns outros compostos contendo

oxigênio. Este resultado indicou que a desidratação, desidroxilação, descarboxilação e descarbonilação levaram à remoção de oxigênio (CAO *et al.*, 2020). Desta forma, a torrefação proporciona a melhoria da qualidade da lignina para ser utilizada no processo de pirólise com o objetivo de obter o bio-óleo com menor teor de oxigênio.

Brillard *et al.* (2020) verificaram o aumento do teor de carbono e a redução do teor de oxigênio nas amostras de lignina de hidrólise (HL) torrificadas devido ao acréscimo da temperatura de torrefação de 498 para 573 K. Neste estudo o teor de carbono da HL torrificada a 573 K por 30 min foi de 67,8% enquanto o teor de oxigênio foi de 26,5%.

Ma *et al.* (2019) avaliaram os efeitos da torrefação (483, 513, 543 e 573 K) da lignina de madeira moída e observaram que o aumento de temperatura de torrefação proporcionou aumento do teor de carbono de 62,52% (lignina *in natura*) para 67,91% (lignina torrificada a 573 K) e a redução do teor de oxigênio de 33,61% (lignina *in natura*) para 25,03% (lignina torrificada a 573 K).

Os valores obtidos no presente estudo para os teores de carbono e oxigênio da Lignina573 estão próximos aos apresentados por Brillard *et al.* (2020) e Ma *et al.* (2019).

Para a Lignina493, o processo de torrefação proporcionou aumento no teor de carbono de 16,35% em massa (diferença entre a lignina *in natura* e torrificada) e diminuição no teor de oxigênio de 17,89% em massa. Já para a Lignina533, o incremento no teor de carbono foi de 17,97% em massa e redução do teor de oxigênio foi de 19,39%. Enquanto que para a Lignina573, o aumento no teor de carbono foi de 19,42% e redução do teor de oxigênio foi de 20,15%. Desta forma, a diminuição do teor de oxigênio sugere a ocorrência de reações de desoxigenação na torrefação da lignina.

O aumento da temperatura de torrefação produz sólidos com maior teor de carbono e menores teores de hidrogênio e oxigênio. Essas mudanças na composição podem afetar a reatividade durante o processo de pirólise (BACH *et al.*, 2017). Li *et al.* (2021) observaram que a melhoria na qualidade da biomassa torrificada é atribuída à redução do oxigênio e aumento do carbono. De acordo com Chen *et al.* (2016), o aumento da temperatura de torrefação contribui para a diminuição do conteúdo dos compostos oxigenados no bio-óleo, além de aumentar o poder calorífico, ou seja, a torrefação diminui efetivamente a relação O/C e o teor de água do bio-óleo, melhorando a sua qualidade.

Para fins de comparação, foi construído o gráfico de Van Krevelen (H/C x O/C), conforme mostrado na Figura 4.10, a partir das razões atômicas apresentadas nas Tabelas 4.4 e 4.10.

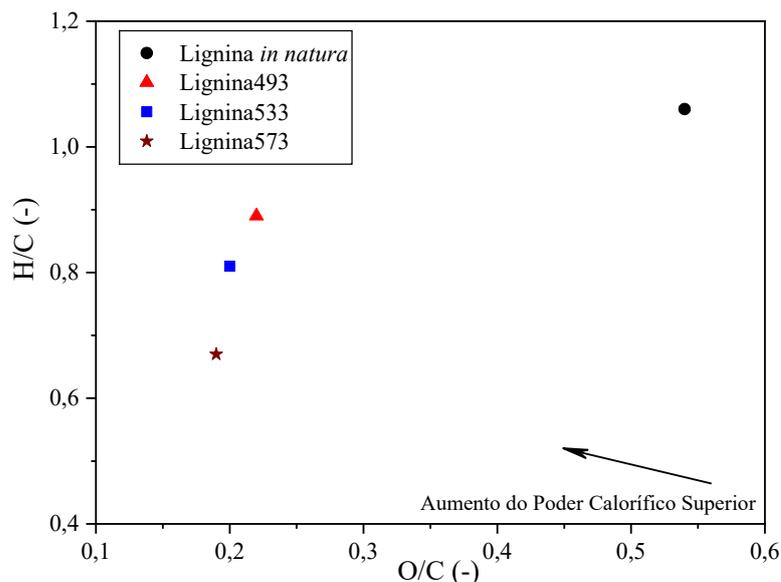


Figura 4.10: Gráfico de Van Krevelen para as amostras de ligninas *in natura* e torrificadas.

Pode ser constatado na Figura 4.10 que as ligninas torrificadas (493, 533 e 573 K) apresentam decréscimos de ambas as razões atômicas em relação à lignina *in natura*. Esses resultados indicam a melhoria energética das ligninas torrificadas proporcionando maiores valores de poder calorífico superior em comparação com a lignina *in natura*. De acordo com AHMAD e SUBAWI (2013) e Silva (2020), o aumento do teor de carbono e a redução do teor de oxigênio ocasiona maior valor de poder calorífico.

Cantrell *et al.* (2012) observaram que as razões atômicas, devido a perdas de O e H, variaram em função da temperatura. Desta forma, as razões molares demonstraram uma tendência decrescente com o aumento da temperatura.

As ligninas torrificadas e *in natura* apresentam maiores razões H/C e O/C quando comparadas ao carvão antracito. O carvão antracito é o combustível sólido que possui os maiores teores de carbono fixo (entre 86 – 98%), ou seja, as menores razões H/C e O/C, que fornece poder calorífico em torno de 34,89 MJ kg⁻¹ (GRAMMELIS *et al.*, 2016; DI GIANFRANCESCO, 2017).

4.2.7 Espectrometria de Fluorescência de raios-X (EDXRF) das ligninas torrificadas

Conforme apresentado anteriormente na análise imediata, as ligninas torrificadas apresentam baixos teores de cinzas. Entretanto, é importante a identificação dos elementos inorgânicos presentes nas cinzas, já que podem atuar como catalisadores na degradação térmica.

Os elementos inorgânicos presentes nas cinzas das ligninas torrificadas foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios-X. Os resultados estão apresentados na Tabelas 4.11.

Verifica-se na Tabela 4.11 que o enxofre (S) foi o principal elemento inorgânico presente nas cinzas de todas as ligninas torrificadas, assim como ocorreu na lignina Kraft industrial *in natura* (Tabela 4.5). Entretanto, a torrefação ocasionou a redução do teor desse elemento nas cinzas após o pré-tratamento.

Conforme mencionado anteriormente, o teor de enxofre presente nas ligninas torrificadas é devido ao processo de polpação Kraft, que utiliza soda e sulfeto de sódio no processo e ocasiona a incorporação desse elemento. Os outros elementos que foram predominantes nas cinzas foram o cálcio (Ca) e o potássio (K).

Tabela 4.11: Compostos inorgânicos presentes nas cinzas das ligninas torrificadas.

Lignina493				Lignina533				Lignina573			
Elem.	%	Óx.	%	Elem.	%	Óx.	%	Elem.	%	Óx.	%
S	6,05	SO ₃	14,36	S	5,66	SO ₃	13,39	S	5,57	SO ₃	13,24
Ca	1,59	CaO	2,13	Ca	1,66	CaO	2,22	Ca	1,16	CaO	1,47
K	0,83	Na ₂ O	0,99	K	0,79	Na ₂ O	0,94	K	0,79	Na ₂ O	1,02
Fe	0,66	K ₂ O	0,94	W	0,72	K ₂ O	0,90	Na	0,64	K ₂ O	0,90
Na	0,61	SiO ₂	0,86	Fe	0,66	Fe ₂ O ₃	0,89	Fe	0,63	Fe ₂ O ₃	0,82
Si	0,41	Fe ₂ O ₃	0,86	Na	0,62	SiO ₂	0,85	Si	0,33	SiO ₂	0,74
W	0,33	WO ₃	0,36	Si	0,41	WO ₃	0,84	W	0,21	WO ₃	0,24
P	0,09	P ₂ O ₅	0,17	Ba	0,27	BaO	0,28	Mn	0,10	Al ₂ O ₃	0,13

4.2.8 Poder calorífico das ligninas torrificadas

As reduções das razões atômicas das ligninas torrificadas proporcionaram a elevação do poder calorífico superior, conforme Tabela 4.12.

O poder calorífico superior e inferior das ligninas torrificadas apresentam valores nos mesmos patamares. Esses resultados são ligeiramente superiores aos apresentados anteriormente para a lignina *in natura*. Desta forma, a melhoria energética das amostras de

ligninas torrificadas foram confirmadas pelo aumento do poder calorífico superior e inferior em comparação com a lignina *in natura*.

Tabela 4.12: Poder calorífico superior e inferior das ligninas torrificadas.

Amostra	PCS (MJ kg ⁻¹)	PCI (MJ kg ⁻¹)
Lignina493	26,66 ± 0,34	25,56
Lignina533	26,90 ± 0,11	25,87
Lignina573	26,84 ± 0,49	25,98

A elevação do poder calorífico superior foi de 1,4 MJ kg⁻¹ para a Lignina493 (diferença entre a lignina *in natura* e a torrificada a 493 K), de 1,64 MJ kg⁻¹ para a Lignina533 e de 1,58 MJ kg⁻¹ para a Lignina573. Já para o poder calorífico inferior, o aumento foi de 1,34 MJ kg⁻¹ para a Lignina493, de 1,65 MJ kg⁻¹ para a Lignina533 e de 1,76 MJ kg⁻¹ para a Lignina573.

Wen *et al.* (2014) relataram que os rendimentos mássicos e energéticos são parâmetros importantes para avaliação do processo de torrefação. Desta forma, as amostras de ligninas torrificadas apresentaram o rendimento energético de 98,02% para a Lignina493, 95,04% para a Lignina533 e 87,89% para a Lignina573.

Brillard *et al.* (2020) determinaram o poder calorífico inferior e o rendimento energético das amostras de ligninas de hidrólise (HL) torrificadas (498, 523, 548 e 573 K) e verificaram que as ligninas torrificadas apresentaram poder calorífico inferior levemente superior ao obtido pela lignina bruta (21,6 MJ kg⁻¹) e na faixa de 23,1 – 25,3 MJ kg⁻¹. Ainda observaram a redução no rendimento energético de 12% entre as ligninas torrificadas a 498 e 573 K.

4.3 Análise termogravimétrica da lignina *in natura*

A análise termogravimétrica em atmosfera inerte de nitrogênio permite a avaliação aproximada da pirólise, por meio da fragmentação das macromoléculas da biomassa em moléculas menores com potencial na produção de energia. Contudo, a análise termogravimétrica, que utiliza baixas taxas de aquecimento e elevado tempo de residência, não simula a condição experimental em uma planta de pirólise rápida, devido às diferenças nas taxas de aquecimento e no tempo de residência. Todavia, a termogravimetria possibilita a

compreensão dos processos de conversão termoquímicos da biomassa considerando a natureza complexa de sua estrutura macromolecular (SILVA, 2013).

Nesta seção serão apresentadas as curvas de perda de massa (TG) e da derivada de perda de massa (DTG) da lignina Kraft industrial *in natura*, bem como o estudo cinético e os parâmetros termodinâmicos referentes ao processo de degradação térmica desta biomassa.

4.3.1 Decomposição térmica da lignina *in natura*

As curvas de perda de massa (TG) e de sua derivada (DTG) em função da temperatura para lignina Kraft industrial *in natura* que foram obtidas experimentalmente para três taxas de aquecimento (5, 15 e 25 K min⁻¹) nos testes não isotérmicos de decomposição térmica são mostradas nas Figuras 4.11–12.

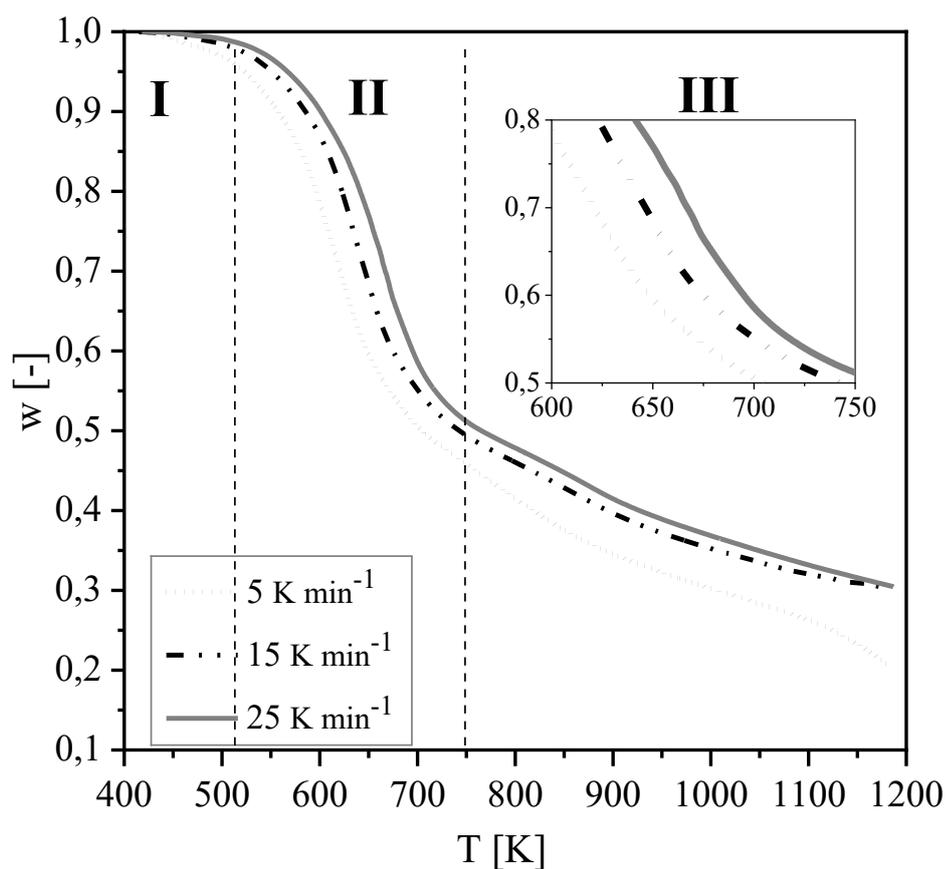


Figura 4.11: Curva TG da lignina Kraft industrial *in natura*.

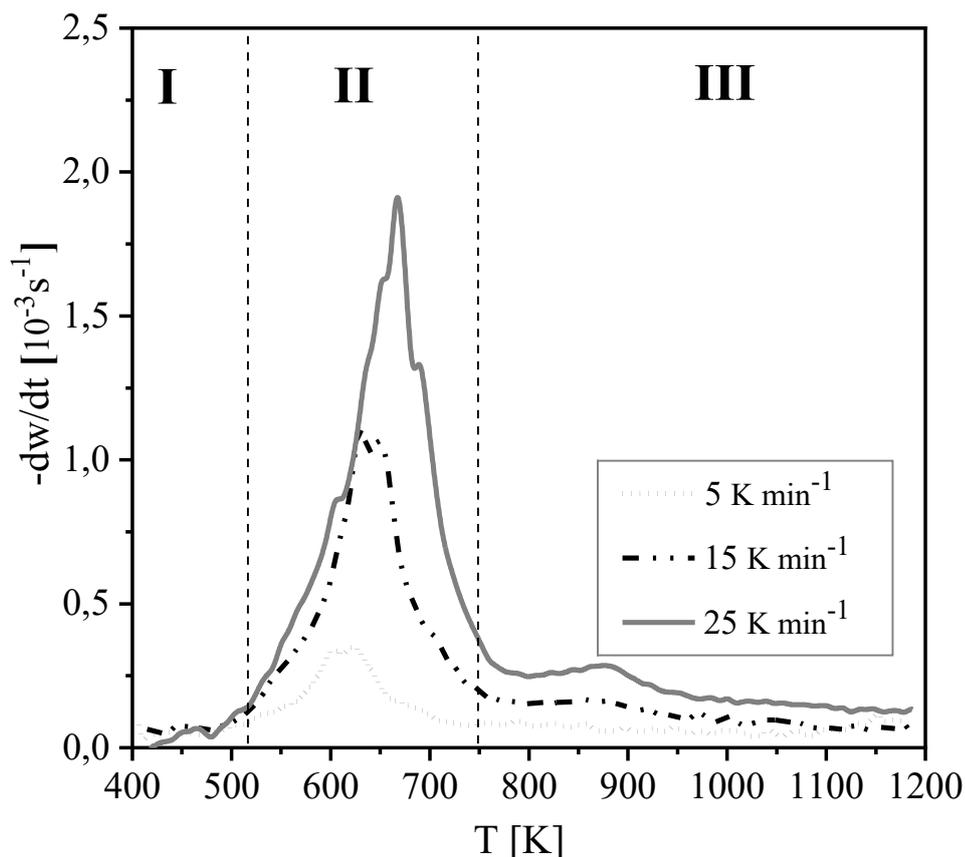


Figura 4.12: Curva DTG da lignina Kraft industrial *in natura*.

Na Figura 4.11, curva de perda de massa, pôde-se verificar que para as três taxas de aquecimento, as curvas apresentaram-se com formatos similares. Esse fato demonstra que o mecanismo de degradação térmica da lignina Kraft industrial foi análogo nestas taxas de aquecimento. O incremento na taxa de aquecimento provocou apenas o deslocamento das curvas para cima e para direita. Resultado semelhante ao observado por Dash *et al.* (2022) para lignina alcalina. Segundo os autores, a maior taxa de aquecimento tem um tempo de quebra mais curto na mesma temperatura e tempo, portanto, uma temperatura mais alta é necessária para atingir a mesma conversão.

O aumento da taxa de aquecimento deslocou as curvas TG (Figura 4.11) e DTG (Figura 4.12) para a região de alta temperatura, resultando em histerese térmica. Este fato deve-se principalmente à diferença de eficiência de transferência de calor causada por diferentes taxas de aquecimento. Quanto menor a taxa de aquecimento, mais efetivo é o aquecimento da amostra, o que proporciona a maior decomposição térmica e, conseqüentemente, maior perda de massa. Por conseguinte, a curva correspondente aparece na faixa de temperatura mais baixa (HUANG *et al.*, 2022).

De acordo com Quan *et al.* (2016), as curvas TG e DTG obtidas em diferentes taxas de aquecimentos para a mesma amostra são semelhantes, de modo que o aumento na taxa de aquecimento não altera o padrão de decomposição térmica, mas apenas desloca os perfis. Ainda segundo os autores, esse deslocamento pode ser chamado de histerese ou atraso térmico.

Por conseguinte, foi possível identificar três estágios distintos de perda de massa, conforme relatado na literatura que são: desidratação (estágio I), volatilização (estágio II) e carbonização (estágio III).

Ma *et al.* (2016) realizaram TG da lignina alcalina com taxa de aquecimento de 20 K min⁻¹. O processo de degradação térmica consistiu em três estágios: estágio de secagem, estágio de degradação rápida e estágio de degradação lenta. A característica da degradação em três etapas foi semelhante ao processo de pirólise da lignina Klason, lignina Organosolv, lignina Lignoboost® e lignina de madeira moída.

HUANG *et al.* (2022) estudaram a decomposição térmica da lignina em quatro taxas de aquecimento (10, 20, 30 e 40 K min⁻¹) e observaram três etapas de degradação. Na primeira etapa (até 425 K) ocorreu a secagem e liberação dos componentes orgânicos leves, na segunda etapa (425 – 750 K) houve a decomposição de componentes orgânicos pesados e na terceira etapa (750 – 1100 K) a degradação de componentes orgânicos pesados residuais.

A decomposição térmica da lignina ocorre em ampla faixa, uma vez que esta apresenta grande estabilidade térmica devido às ligações carbono-carbono entre as unidades monoméricas de fenilpropano e, conseqüentemente, concede estabilidade em sua matriz aromática.

i. Desidratação (Estágio I)

O primeiro estágio ocorreu em temperaturas inferiores a 511 ± 33 K e pode ser atribuído à ocorrência da perda de massa em função da evaporação da umidade e à remoção de componentes voláteis mais leves do material, como o CO₂.

Zhang *et al.* (2012) observaram que o estágio de desidratação para três amostras de ligninas ocorreu na faixa de 308 a 473 K com perda de massa entre 3 – 12%. De acordo com os autores, neste estágio ocorreu a perda de umidade e voláteis leves.

De acordo com a Figura 4.11, a etapa de desidratação promoveu a perda de massa média de 2,87 ± 0,64% (Tabela 4.13), identificada na curva de perda de massa para as três taxas de aquecimento.

ii. Volatilização (Estágio II)

O segundo estágio (Figura 4.11) ocorreu no intervalo entre 511 ± 33 K e 749 ± 27 K. Esse estágio foi caracterizado pela rápida perda de massa e pôde ser denominado de volatilização ou pirólise ativa, pois ocorre a maior parte da perda de massa.

O estágio de volatilização da lignina Kraft industrial *in natura* apresentou a maior perda de massa com média de $47,92 \pm 0,61\%$ (Tabela 4.13) para as três taxas estudadas.

Hu *et al.* (2013) realizaram a análise termogravimétrica de duas ligninas com diferentes métodos de extração, um método utilizou o solvente benzeno-etanol e o outro acetona-água. Neste estudo, a taxa de aquecimento utilizada foi 20 K min^{-1} . Os autores verificaram que o estágio principal de pirólise ocorre entre $473 - 773$ K com pico significativo de perda de massa observado em cerca de $663 - 673$ K para as duas ligninas.

Moustaqim *et al.* (2018) também realizaram a TG da lignina a 15 K min^{-1} e inicialmente ocorreu a perda de massa de 313 a 373 K, devido à desidratação. Após 373 K, a massa permaneceu constante até 453 K. Depois ocorreu o estágio de degradação rápida até 773 K. Após 773 K, a perda de massa continuou gradualmente, mas fracamente em comparação com a etapa anterior.

Nas curvas de DTG (Figura 4.12) observou-se que as taxas de degradação máxima aumentaram com o incremento da taxa de aquecimento. Como as reações de pirólise são endotérmicas, a velocidade máxima de conversão está diretamente relacionada com a energia fornecida, ou seja, o aumento da velocidade máxima de reação ocorre com o aumento da disponibilidade de energia fornecida ao sistema reacional. Desta forma, a taxa de degradação máxima foi de $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ na taxa de 25 K min^{-1} .

De acordo com Müsellim *et al.* (2018), o aumento dos picos, ou seja, as mudanças térmicas com o aumento das taxas de aquecimento devem-se principalmente ao aumento do atraso térmico no sentido de que quanto maior for a taxa de aquecimento, maior será a limitação da transferência de calor. Segundo Vemvuka *et al.* (2003), ocorrem efeitos combinados de transferência de calor e cinética de decomposição para as taxas de aquecimento ocasionando o atraso térmico.

Dash *et al.* (2022) observaram que os picos da curva DTG apresentam maiores valores em altas taxas de aquecimento. Por conseguinte, à medida que aumenta a taxa de aquecimento, também aumenta a taxa de degradação térmica.

De acordo com a literatura, quando a lignina é pura ou isenta de carboidratos, a perda de massa que ocorre após secagem e a volatilização dos gases leves deve-se à clivagem das ligações $\beta\text{-O-4}$ (CHU *et al.*, 2013). A frequência dessas ligações é responsável pela estabilidade térmica da lignina. Desta forma, os picos apresentados na curva DTG após a

desidratação são relativos, à quebra das ligações β -O-4, quebra das ligações C-C, clivagem das ligações β - β e às reações de condensação e polimerização (KIM *et al.*, 2013). As ligninas que apresentam, na sua composição estrutural, menores porcentagens das ligações β -O-4 são mais resistentes à pirólise devido a maiores quantidades de ligações condensadas (DE PAULA PROTÁSIO *et al.*, 2021).

As ligninas, cuja frequência das ligações β -O-4 é menor do que as ligações C-C, têm um ombro na curva DTG. Quanto às ligninas nas quais a proporção das ligações β -O-4 é equivalente à das ligações C-C, a curva DTG apresenta um pico das ligações β -O-4 de igual intensidade ao do pico em relação às ligações C-C (MOUSTAQIM *et al.*, 2018).

iii. Carbonização (Estágio III)

No terceiro estágio, a partir de 749 ± 27 K, a perda de massa ocorreu de maneira suave, e por isso é conhecido como estágio de degradação lenta ou carbonização e é caracterizado pela formação de carvão. O estágio de carbonização apresentou perda de massa média de $22,07 \pm 4,35\%$ (Tabela 4.13).

HUANG *et al.* (2022) observaram que o terceiro estágio da degradação térmica da lignina ocorreu a partir de 750 K com perda de massa de 12,06%.

A análise da decomposição térmica da lignina Kraft industrial teve como objetivo determinar os estágios de desidratação, volatilização e carbonização tornando possível a quantificação de perda de massa e as faixas de temperaturas em cada estágio de acordo com a taxa de aquecimento β (K min^{-1}), bem como a formação residual de *biochar* a 1173 K. Na Tabela 4.13 estão apresentadas as perdas de massa em cada estágio. A tabela completa está apresentada no Apêndice C.

Tabela 4.13: Quantificação dos parâmetros das curvas TG.

β (K min^{-1})	Desidratação	Volatilização	Carbonização	Resíduo (%)
	Perda de massa (%)	Perda de massa (%)	Perda de massa (%)	
5	2,13	48,78	28,22	20,87
15	3,69	47,42	18,82	30,08
25	2,79	47,55	19,17	30,49
Média	2,87	47,92	22,07	27,15
Desvio Padrão	0,64	0,61	4,35	4,44

Verificou-se na Tabela 4.13, que a etapa de volatilização apresentou porcentagem de perda de massa muito próxima em todas as taxas de aquecimento, com perda de massa média de 47,92%. Notou-se, conforme apresentado na Tabela C.1, que a temperatura inicial na etapa de volatilização aumentou com o incremento na taxa de aquecimento devido ao atraso térmico. Ainda de acordo com a Tabela 4.13, a degradação da lignina na etapa de carbonização foi metade do valor apresentado na etapa de volatilização, com perda de massa máxima de 28,22% na taxa de 5 K min⁻¹. A porcentagem mássica residual no final da curva TG, indica o rendimento ou a porcentagem de formação de *biochar* na pirólise da lignina Kraft industrial e o valor médio do resíduo sólido foi de 27,15%.

Em relação a curva de DTG, na Tabela 4.14 são mostradas as taxas de degradação máxima da região de volatilização para cada taxa de aquecimento e as temperaturas dos picos.

Tabela 4.14: Quantificação dos parâmetros das curvas DTG.

β (K min ⁻¹)	5	15	25	Média	Desvio Padrão
dW/dt (s ⁻¹)	0,35.10 ⁻³	1,10.10 ⁻³	1,90.10 ⁻³	1,12.10⁻³	0,63.10⁻³
T_p (K)	623	630	667	640	24

Conforme os resultados da curva DTG (Tabela 4.14), a taxa máxima de degradação (dW/dt) e as temperaturas dos picos aumentaram com o incremento na taxa de aquecimento. Desta forma, a taxa máxima de perda de massa foi de 1,90.10⁻³ s⁻¹ a 667 K obtida com a taxa de aquecimento de 25 K min⁻¹. Esses valores estão próximos dos valores apresentados por Melro *et al.* (2020).

4.3.2 Estudo cinético da lignina *in natura*

O processo de pirólise apresenta extrema complexidade nos mecanismos de degradação térmica e a estimativa dos parâmetros cinéticos da decomposição da biomassa contribuem para o desenvolvimento do conhecimento, além de fornecer informações importantes para o projeto dos reatores de pirólise.

Segundo Rueda-Ordóñez *et al.* (2019), a decomposição térmica da biomassa consiste em várias reações complexas que, dependendo das condições experimentais, podem ocorrer simultaneamente. No entanto, para algumas aplicações, como por exemplo, modelagem e

projeto de reatores, o uso de uma reação de etapa única para descrever o processo geral é comum.

Deste modo, a presente seção utilizou-se modelos de reação global (métodos isoconversionais) e a *master plots*. Neste trabalho foram considerados o método diferencial de Friedman (FDM) e os métodos integrais de Ozawa-Flynn-Wall (OFW), Coats-Redfern modificado (MCR) e Starink (STK). Além disso, também utilizou o método integral de Vyazovkin (VZK), que calcula a energia de ativação pela aplicação direta da integral numérica. Esses modelos consideram que a pirólise é descrita como uma única reação homogênea de sólidos sendo convertidos em voláteis por reação de ordem unitária (TIBOLA *et al.*, 2022).

4.3.2.1 Modelos de reação global da lignina *in natura*

A determinação dos parâmetros cinéticos mediante a utilização dos modelos isoconversionais foi realizada considerando o estágio de volatilização (entre 511 ± 33 K e 749 ± 27 K) da lignina Kraft industrial mostrado na Figura 4.11.

Desta forma, a energia de ativação (E_a), para decomposição da lignina Kraft industrial em função da conversão (α), foi determinada com auxílio dos modelos de Friedman (FDM), Ozawa-Flynn-Wall (OFW), Coats-Redfern modificado (MCR), Starink (STK) e Vyazovkin (VZY). A energia de ativação da reação está relacionada com a concentração de moléculas ativadas e a força das ligações químicas (HUANG *et al.*, 2022). Na Figura 4.13, são mostradas as regressões lineares referentes aos modelos isoconversionais (FDM, OFW, MCR e STK). Esses modelos foram selecionados para determinação da energia de ativação com faixa de conversão de 0,05 a 0,95 e passo de 0,05 conforme recomendado pela Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC).

De acordo com Tibola *et al.* (2022), o cálculo da energia de ativação, por meio dos métodos isoconversionais, na etapa de volatilização (estágio II) reduz a interferência de reações secundárias ou processo de carbonização que ocorrem em temperaturas superiores, caracterizando mecanismos de reação mais complexas.

De acordo com a Figura 4.13, notou-se que as retas obtidas no ajuste linear referente ao modelo de Friedman apresentam comportamento distinto em comparação com os outros modelos, cujas retas apresentam comportamento similar. Esse fato deve ocorrer porque o modelo de Friedman é um único modelo diferencial entre os estudados, tornando-o mais sensível a ruídos experimentais devido à dependência direta da taxa de conversão ($\beta da/dT$).

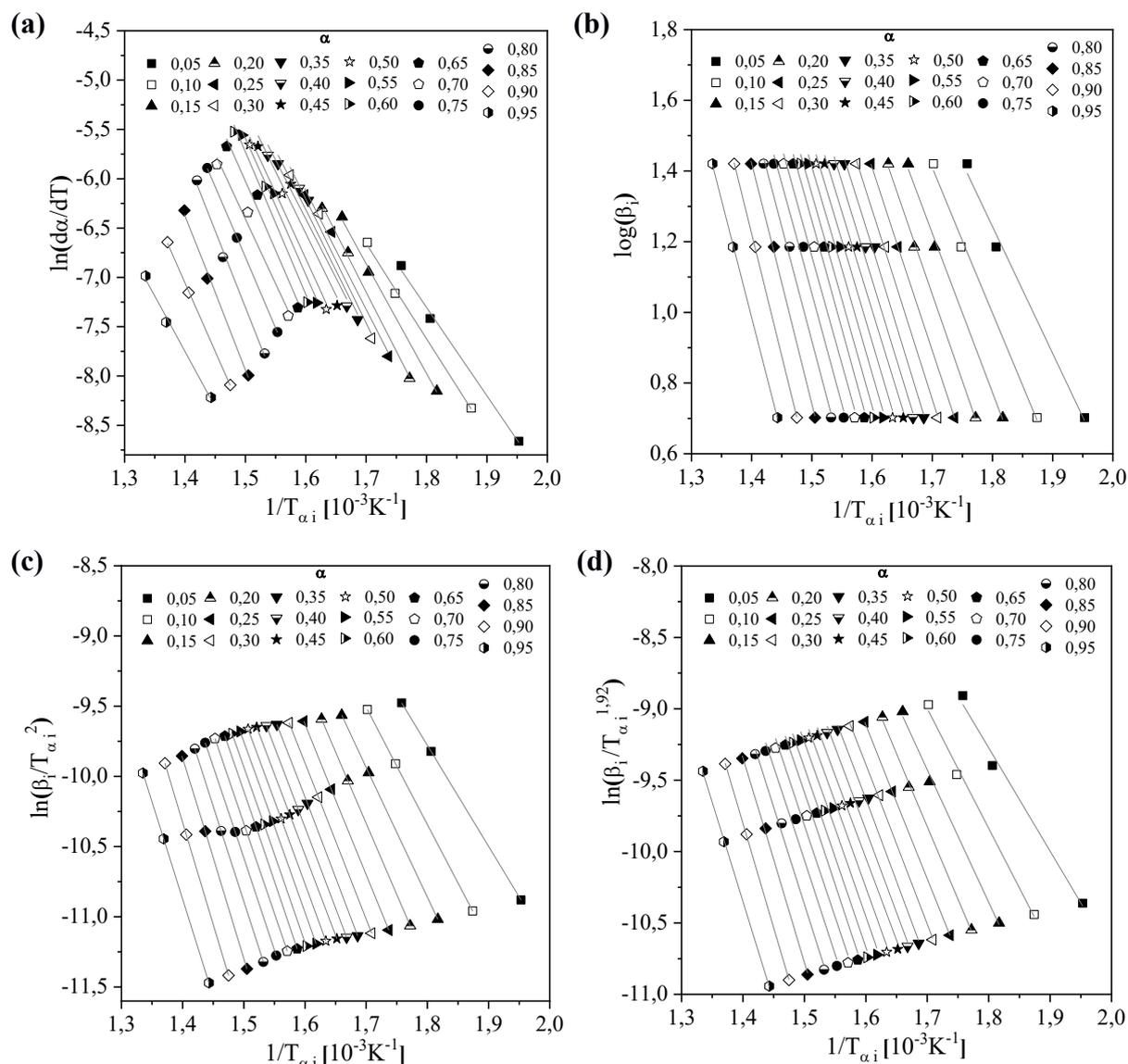


Figura 4.13: Linearização dos modelos cinéticos utilizados na determinação da E_a da lignina Kraft industrial *in natura*. (a) FDM, (b) OFW, (c) MCR, (d) STK.

Os coeficientes angulares das retas, mostradas na Figura 4.13, são proporcionais à energia de ativação aparente. Utilizando esses coeficientes obtidos por regressão linear e as equações propostas para os modelos estudados, foi possível determinar a energia de ativação da lignina Kraft industrial *in natura* para cada conversão juntamente com o coeficiente de determinação (R^2). Os resultados das energias de ativação e dos coeficientes de determinação obtidos para os modelos de Friedman, Ozawa-Flynn-Wall, Coats-Redfern modificado, Starink e Vyazovkin, para cada conversão, estão apresentados na Figura 4.14(a–b), respectivamente. As tabelas completas, com as equações de linearizações para cada modelo, estão apresentadas no Apêndice D.

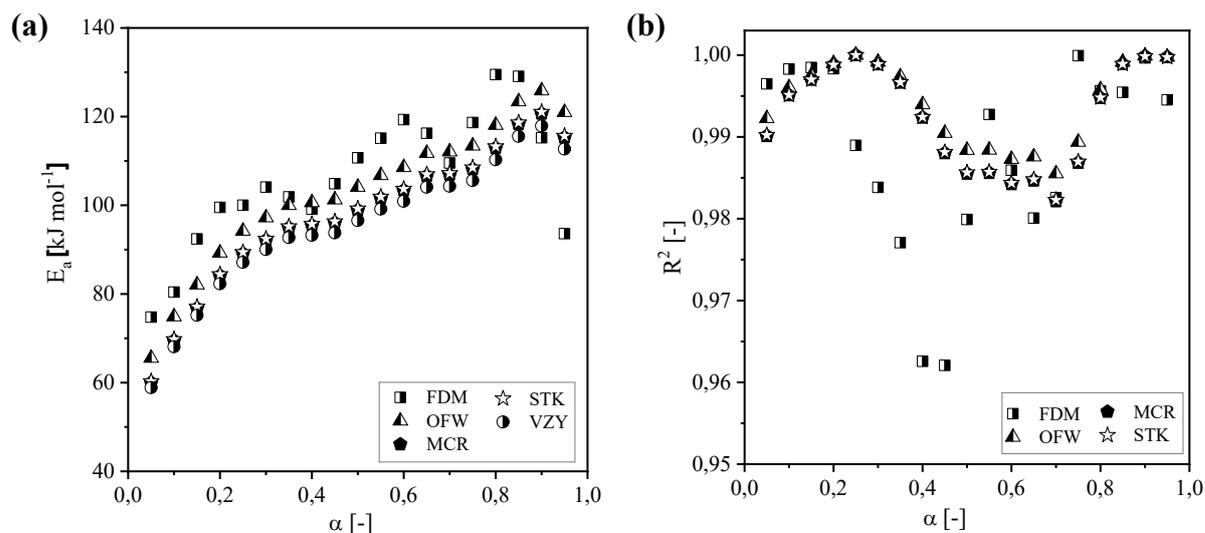


Figura 4.14: (a) Valores de energia de ativação determinados pelos métodos FDM, OFW, MCR, STK e VZK para lignina *in natura*; (b) coeficientes de determinação das regressões lineares dos métodos FDM, OFW, MCR e STK.

De acordo com a Figura 4.14(a), notou-se a tendência de aumento da energia de ativação com a conversão. Desta forma, a energia de ativação variou de 74,77 – 129,48 kJ mol⁻¹ para o modelo de Friedman; de 65,54 – 125,84 kJ mol⁻¹ para o modelo de Ozawa-Flynn-Wall; de 59,98 – 120,67 kJ mol⁻¹ para o modelo de Coats-Redfern modificado; de 60,29 – 121,04 kJ mol⁻¹ para o modelo de Starink; e de 58,89 – 117,89 kJ mol⁻¹ para o modelo de Vyazovkin. Na Tabela 4.15 são apresentados os valores médios e os desvios padrão da energia de ativação da lignina Kraft industrial *in natura* para cada um dos modelos.

A qualidade da linearização dos modelos isoconversionais é avaliada considerando os valores dos coeficientes de determinação (R^2). De acordo com a Figura 4.14(b), foram obtidos elevados valores dos coeficientes de determinação, ressaltando o excelente ajuste dos dados experimentais aos modelos. Desse modo, os modelos de Ozawa-Flynn-Wall, Coats-Redfern modificado, Starink e Vyazovkin apresentaram valores de coeficiente de determinação superiores a 0,98. Entretanto notou-se que o modelo de Friedman apresentou alguns valores abaixo de 0,98. Isto pode ser atribuído ao modelo de Friedman ser o único modelo diferencial, ou seja, depende diretamente da taxa de conversão ($\beta da/dT$) o que pode torná-lo mais sensível a ruídos térmicos, conforme relatado anteriormente.

De acordo com Luo *et al.* (2021), o método de Friedman utiliza dados de taxa de conversão instantânea, que normalmente são estimadas por diferenciação numérica de dados experimentais. Assim, o método de Friedman pode levar à instabilidade numérica e ser muito sensível ao ruído dos dados experimentais.

Tabela 4.15: Síntese das energias de ativação para lignina Kraft industrial.

	FDM	OFW	MCR	STK	VZY
E_a (kJ mol ⁻¹)	106,01	102,63	97,39	97,73	95,18
Desvio Padrão (kJ mol ⁻¹)	14,62	16,24	16,29	16,30	15,82

Os valores médios das energias de ativação variaram de 95,18 kJ mol⁻¹, obtido com o modelo de Vyazovkin, até 106,01 kJ mol⁻¹, verificado com o modelo de Friedman. Entretanto, pode-se perceber que os modelos estudados possuem valores de energias de ativação próximos. Esta observação fica mais evidente ao considerar os desvios padrão dos modelos. Por conseguinte, realizou-se o teste estatístico Q de Dixon (teste de confiança Q), com confiabilidade de 95%, para avaliar se os valores médios das energias de ativação obtidos por cinco métodos isoconversionais apresentavam discrepância e verificou-se que não apresentaram diferença estatística para o nível de confiança adotado.

A cinética para prever a evolução da perda de massa da lignina com uma única reação está disponível na literatura, mas a faixa relatada de energia de ativação é muito ampla, de 7 a 346 kJ mol⁻¹ (DASH *et al.*, 2022; ANCA-COUCÉ *et al.*, 2020; ANCA-COUCÉ, 2016).

Jiang *et al.* (2010a) determinaram a energia de ativação para vários tipos de ligninas. Os autores relataram que os valores para a energia de ativação das ligninas encontram-se na faixa de 130 a 175 kJ mol⁻¹.

Dash *et al.* (2022) realizaram a determinação da energia de ativação da lignina alcalina através dos modelos de KAS, OFW e FDM para as conversões na faixa de 0,1 – 0,9 com passo de 0,1. Os valores médios foram 299,35, 346,59 e 116,84 kJ mol⁻¹ obtidas com os métodos KAS, OFW e FDM, respectivamente.

HUANG *et al.* (2022) determinaram a energia de ativação para a etapa de volatilização da lignina para a conversão no intervalo de 0,20 – 0,80, utilizando os métodos de Ozawa–Flynn–Wall (OFW) e Kisinger–Akahira–Sunose (KAS). Os autores verificaram que a energia de ativação foi de 202,94 e 209,43 kJ mol⁻¹ para os métodos OFW e KAS, respectivamente.

De acordo com alguns trabalhos apresentados na literatura, verificou-se que a energia de ativação da lignina Kraft industrial *in natura* apresentou valores baixos, mas dentro da faixa reportada na literatura. Entretanto, esse fato possivelmente deve-se a distribuição granulométrica (Figura 4.4) da lignina *in natura* que reduz o gradiente de temperatura intra

partícula e contribui para a degradação térmica uniforme reduzindo a energia de ativação necessária para decomposição.

4.3.2.2 Tríplice cinética da lignina Kraft industrial *in natura*

O conhecimento do mecanismo de reação da pirólise de lignina é importante para o projeto, amplificação, otimização e aplicação industrial do processo de pirólise. Desta forma, a determinação do modelo é uma etapa crucial na pesquisa cinética, pois auxilia no melhor entendimento da reação de degradação térmica da lignina, uma vez que a cinética da pirólise consiste em várias reações simultâneas em série.

Desta forma, um dos principais objetivos da análise cinética é a determinação da tríplice cinética que inclui a energia de ativação (E_a), o fator pré-exponencial de Arrhenius (A) e a função do mecanismo cinético ou função de conversão ($f[\alpha]$ ou $g[\alpha]$).

Geralmente os métodos isoconversionais são utilizados para determinação da energia de ativação, entretanto, não permitem a estimação dos fatores pré-exponenciais e da função de conversão. O mecanismo cinético da reação de pirólise pode ser determinado usando *master plot* com a ajuda de dados de energia de ativação derivados de métodos isoconversionais (LUO *et al.*, 2021).

Por conseguinte, foi utilizado neste trabalho, o método integral das *master plot* para determinação da função de conversão que melhor representou a etapa de volatilização da lignina Kraft industrial *in natura*. As *master plots* teóricas foram construídas a partir das seguintes funções de conversão integrais teóricas (Tabela 2.6):

- ✓ Nucleação: lei da potência (P1, P2, P3 e P4), Avrami-Erofe'ev (AE1, AE2, AE3);
- ✓ Contração geométrica: contração cilíndrica (CC) e contração esférica (CS);
- ✓ Ordem da reação: primeira ordem (N1), segunda ordem (N2);
- ✓ Difusão: unidimensional (D1), bidimensional (D2), tridimensional de Jader (D3), tridimensional de Ginstling–Brounshtein (D4).

Para estimar as *master plots* experimentais, foi necessário utilizar a energia de ativação da lignina Kraft industrial *in natura* calculado por um método isoconversional. Desta forma, foi considerado o valor médio ($106,01 \text{ kJ mol}^{-1}$) definido no intervalo de $0,05 \leq \alpha \leq 0,95$ obtido com o método de Friedman por apresentar o menor desvio padrão entre as médias dos modelos estudados. Na Tabela 4.16 são apresentados os desvios médios percentuais entre as *master plots* teóricas e experimentais para cada taxas de aquecimento.

Tabela 4.16: Desvio médio percentual (DMP) entre as *master plots* teóricas e experimentais para o método de FDM considerando as taxas de aquecimento 5, 15 e 25 K min⁻¹ para a lignina Kraft industrial *in natura*.

Modelo	Desvio médio percentual (DMP)		
	DMP ₅ [%]	DMP ₁₅ [%]	DMP ₂₅ [%]
<i>Nucleação</i>			
P1	26,68	25,89	25,48
P2	26,48	25,70	25,22
P3	26,07	25,31	24,69
P4	22,85	22,24	20,60
AE1	24,52	23,81	22,71
AE2	25,59	24,84	24,08
AE3	26,06	25,29	24,69
<i>Contração geométrica</i>			
CC	23,00	22,36	20,77
CS	22,15	21,53	19,68
<i>Ordem de reação</i>			
N1	19,66	19,11	16,50
N2	7,13	6,44	16,46
N3	191,54	187,02	253,57
<i>Fenômenos de difusão</i>			
D1	20,47	19,97	17,64
D2	17,07	16,71	13,44
D3	9,12	9,11	4,62
D4	14,94	14,66	10,85

Analisando os desvios médios percentuais (DMP), conforme mostrado na Tabela 4.16, observou-se que as funções de conversões teóricas que obtiveram os menores desvios médios percentuais, ou seja, obtiveram os melhores ajustes foram: a função segunda ordem de reação N2, com DMP de 7,13; 6,44 e 16,46% para as taxas de aquecimentos 5, 15 e 25 K min⁻¹, respectivamente; e a função de fenômenos de difusão tridimensional de Jader D3, com DMP de 9,12; 9,11 e 4,62% para as taxas de aquecimento de 5, 15 e 25 K min⁻¹, respectivamente.

A lignina é uma macromolécula complexa que pode apresentar diferentes características fenomenológicas ao longo de sua decomposição. Assim, as funções de conversão teóricas, $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$, são apenas uma representação matemática do comportamento físico-químico do processo de decomposição térmica, que permite uma aproximação do real (LOPES, 2022; RUEDA-ORDÓÑEZ *et al.*, 2019).

Considerando as funções de conversões, N2 e D3, que representam o estágio de volatilização da lignina Kraft industrial *in natura* determinou-se, por meio da linearização da Equação 3.17, os valores globais da energia de ativação (E_a) e do fator pré-exponencial de Arrhenius (A), cujos valores foram, respectivamente, 106,05 kJ mol⁻¹ e 3,64×10⁶ s⁻¹ com coeficiente de determinação (R^2) de 0,97 para a função N2; e 105,80 kJ mol⁻¹ e 1,24×10⁵ s⁻¹ com R^2 de 0.97 para a função D3.

Um resultado de diferença percentual (DP) entre a energia de ativação global obtida através da linearização e energia de ativação obtida pelo método isoconversional inferior a 10% indica uma representação eficiente da cinética de degradação usando a tríplice cinética (LOPES E TANNOUS, 2020). Na Tabela 4.17 são apresentadas as diferenças percentuais entre as energias de ativação. Observou-se que as diferenças percentuais entre a energia de ativação global determinadas pelos modelos N2 e D3 e as energias de ativação média definidas pelos métodos isoconversionais estão de acordo com o recomendado pela literatura.

Tabela 4.17: Diferença percentual entre a energia de ativação global e a obtida pelos métodos isoconversionais para a lignina Kraft industrial *in natura*.

Modelo	E_a (kJ mol ⁻¹)	Método	E_a (kJ mol ⁻¹)	DP (%)
N2	106,05	FDM	106,01	0,04
		OFW	102,63	3,22
		MCR	97,39	8,17
		STK	97,73	7,85
		VZY	95,17	10,26
D3	105,80	FDM	106,01	0,20
		OFW	102,63	3,00
		MCR	97,39	7,95
		STK	97,73	7,63
		VZY	95,17	10,05

A qualidade do ajuste dos dados teóricos em comparação aos dados experimentais foi avaliada por meio dos desvios médios percentuais (ADP) para as três taxas de aquecimentos (5, 15 e 25 K min⁻¹). Na Tabela 4.18 são apresentados os desvios médios percentuais das curvas TG e DTG para os dados teóricos e experimentais.

Tabela 4.18: Desvios médios percentuais (DMP) das curvas TG e DTG para a função de conversão teórica e experimental considerando as taxas de aquecimento 5, 15 e 25 K min⁻¹ para a lignina Kraft industrial *in natura*.

$f(\alpha)$	TG			DTG		
	DMP ₅ [%]	DMP ₁₅ [%]	DMP ₂₅ [%]	DMP ₅ [%]	DMP ₁₅ [%]	DMP ₂₅ [%]
N2	2,21	1,02	3,39	10,40	6,80	12,40
D3	2,56	4,62	2,85	13,07	19,50	15,00

De acordo com a Tabela 4.18, notou-se que os modelos N2 e D3 apresentaram boa concordância com os dados experimentais, entretanto, o modelo N2 apresentou os menores desvios médios percentuais em relação às curvas TG e DTG teórica e experimental em todas as taxas de aquecimento. Desta forma, considerou-se o modelo N2 como o modelo que melhor descreveu a cinética de decomposição térmica da lignina Kraft industrial *in natura*. Desta forma, o modelo cinético da pirólise da lignina *in natura* pode ser representado pela Equação 4.1.

$$\left(\beta \frac{d\alpha}{dT} \right)^{theo/iso} = 3,64 \times 10^6 [(1-\alpha)^2] \left[\exp \left(-\frac{106050}{RT_\alpha} \right) \right] \quad (4.1)$$

As unidades para as variáveis são: β em K s⁻¹, T em K, A em s⁻¹, E_a em kJ mol⁻¹ e R em 8,31 J mol⁻¹K⁻¹.

A Figura 4.15 fornece a comparação dos dados experimentais e teóricos (curvas TG e DTG) considerando o mecanismo N2 nas taxas de aquecimento de 5, 15 e 25 K min⁻¹. Os desvios médios percentuais entre as curvas experimentais e calculadas foram apresentados na Tabela 4.19.

Conforme apresentado na Tabela 4.18 e verificado na Figura 4.15(a), as curvas teóricas da conversão (α) em função da temperatura considerando a função de conversão N2 para as três taxas de aquecimento apresentaram boa concordância com os dados experimentais. Já na Figura

4.15(b), a concordância entre os dados teóricos das taxas de conversão ($\beta da/dT$) e experimentais também foi satisfatório, entretanto, apresentou valores de desvios médios percentuais maiores que as curvas teóricas da conversão, o que pode ser justificado pelo formato mais complexo das curvas de derivada.

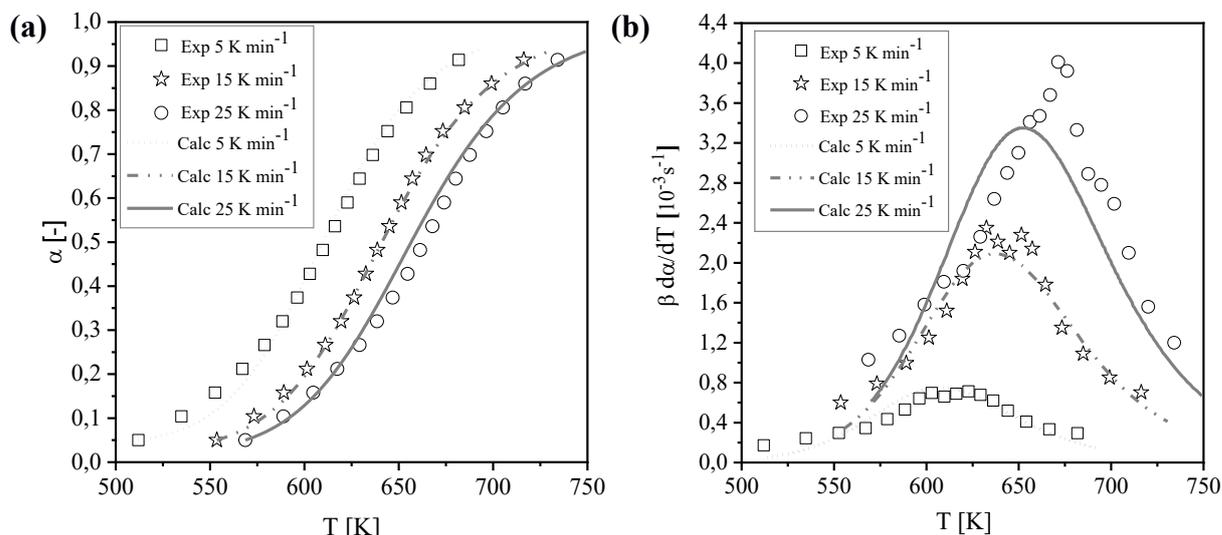


Figura 4.15: Comparação dos dados experimentais e teóricos considerando o mecanismo N2.

(a) curva TG; (b) curva DTG.

4.3.2.3 Parâmetros termodinâmicos da lignina Kraft industrial *in natura*

Os parâmetros termodinâmicos que envolvem as mudanças da entalpia de reação, energia livre de Gibbs e entropia da lignina Kraft industrial *in natura* foram determinadas a partir dos dados experimentais obtidos por meio da análise termogravimétrica e da aplicação dos métodos isoconversionais utilizados também na determinação da energia de ativação. Estes parâmetros termodinâmicos são determinados para o estado de transição do processo de decomposição com base nas relações termodinâmicas estatísticas da teoria do estado de transição de Eyring Polanyi (TIBOLA *et al.*, 2022).

Desta forma, os parâmetros termodinâmicos foram determinados em função da conversão (na faixa de 0,05 – 0,95 com passo de 0,05) para cada taxa de aquecimento (5, 15 e 25 K min⁻¹) e de acordo com o método isoconversional que foi selecionado na análise da tríplice cinética, que neste caso foi o de Friedman. Os resultados completos dos parâmetros termodinâmicos para cada conversão estão apresentados no Apêndice E. Os valores médios e os desvios padrão (DP) dos parâmetros termodinâmicos da lignina Kraft industrial *in natura* são apresentados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19: Síntese dos parâmetros termodinâmicos da lignina Kraft industrial *in natura* para o método de Friedman. Considerar ΔH em kJ mol^{-1} , ΔG em kJ mol^{-1} , ΔS em $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

	5 K min ⁻¹			15 K min ⁻¹			25 K min ⁻¹		
	ΔH	ΔG	ΔS	ΔH	ΔG	ΔS	ΔH	ΔG	ΔS
Média	100,94	165,68	-103,99	100,67	162,14	-97,53	100,51	169,87	-103,91
DP	14,32	0,75	24,20	14,35	0,76	23,96	14,33	0,80	22,66

Notou-se na Tabela 4.19 que os resultados de ΔH , ΔG e ΔS para o estado de transição da lignina Kraft industrial considerando as três taxas de aquecimentos são próximos. Verificou-se que as ΔH são positivas representando o comportamento endotérmico dos mecanismos de reação, além de indicar a necessidade do fornecimento de energia térmica para proceder as reações de desvolatilização.

A diferença valores entre os valores de ΔH e da energia de ativação (E_a) representam uma barreira para a reação de pirólise. Desta forma, quanto menor for esta diferença, mais favorável será a ocorrência da reação. Para a lignina Kraft industrial, a diferença observada foi de $\sim 4 - 6 \text{ kJ mol}^{-1}$, o que demonstra que a reação pirolítica tende a permanecer contínua uma vez que a energia necessária é fornecida.

A ΔG fornece informações sobre a energia total do sistema. Desta forma, os resultados evidenciaram que a energia total do sistema aumenta à medida que os reagentes são consumidos e os complexos ativados são formados. Este parâmetro termodinâmico pode ser usado para avaliar a viabilidade de uma reação, ou seja, baixos valores de ΔG indicam que as reações ocorrem mais facilmente, do contrário, requer mais energia para promover a decomposição (AÇIKALIN e GÖZKE, 2021; NAQVI *et al.*, 2019).

Os valores negativos de ΔS demonstram que o estado ativado das reações da lignina *in natura* apresentou maior grau de organização em comparação aos reagentes, ou seja, esses valores sugerem que o processo de pirólise proporcionou estruturas mais ordenadas (ou menos desordenadas). Tibola *et al.* (2020) relatam que os valores negativos para a entropia de ativação podem ser atribuídos a efeitos como entropia conformacional, entropia rotacional e entropia translacional, levando a um sistema mais ordenado no estado de transição.

HUANG *et al.* (2022) determinaram os parâmetros termodinâmicos (ΔH , ΔG e ΔS) para a lignina com base no método de Coats-Redfern e para as taxas de aquecimento de 10, 20,

30 e 40 K min⁻¹. No estágio de volatilização, os autores observaram que a ΔH variou de 96,24 – 115,62 kJ mol⁻¹, a ΔG entre 100,19 – 119,19 kJ mol⁻¹ e a ΔS entre -5,77 – -6,27 J mol⁻¹K⁻¹.

4.4 Análise termogravimétrica das ligninas torrificadas

As análises termogravimétricas realizadas em atmosfera inerte tiveram como objetivo avaliar o efeito do processo de torrefação sobre a degradação térmica das amostras de ligninas torrificadas mediante a utilização de três taxas de aquecimento (5, 15 e 25 K min⁻¹). Além de possibilitar a determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos para as ligninas torrificadas.

4.4.1 Decomposição térmica da lignina torrificadas

As curvas de perda de massa (TG) e de sua derivada (DTG) em função da temperatura para as ligninas torrificadas estão mostradas nas Figura 4.16 (a–f).

Na Figura 4.16, notou-se que as curvas de perda de massa, para cada amostra de lignina torrificada nas três taxas de aquecimento, apresentaram mecanismo de decomposição similares com o deslocamento para a direita devido ao incremento na taxa de aquecimento, assim como observado para a lignina *in natura* (Figura 4.11).

Ainda semelhante ao verificado na lignina *in natura*, observou-se que as amostras de ligninas torrificadas apresentou três estágios de decomposição térmica: desidratação (estágio I), volatilização (estágio II) e carbonização (estágio III). Na literatura, esses três estágios também foram observados para degradação da lignina e de algumas biomassas torrificadas.

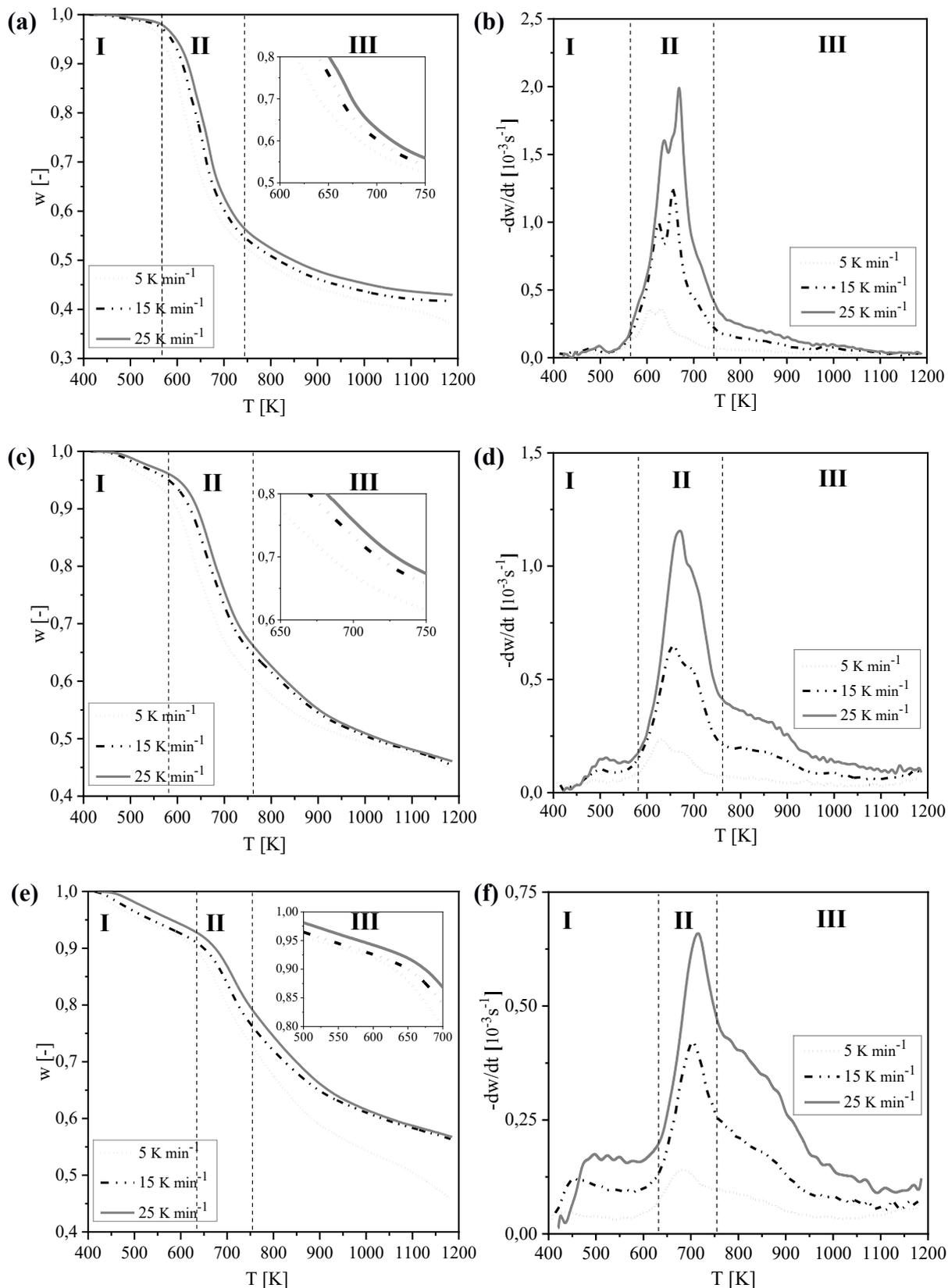


Figura 4.16: Curvas TG e DTG das ligninas torrificadas. (a) TG da Lignina493; (b) DTG da Lignina493; (c) TG da Lignina533; (d) DTG da Lignina533; (e) TG da Lignina573; (f) DTG da Lignina573.

i. Desidratação (Estágio I)

A primeira etapa de degradação das ligninas torrificadas é caracterizada pela desidratação e liberação dos voláteis leves. Este estágio ocorreu em temperaturas inferiores a 565 ± 19 K para a Lignina493, a 582 ± 20 K para a Lignina533 e a 634 ± 21 K para a Lignina573.

Na Tabela 4.20 são mostradas as perdas de massa, no estágio de desidratação, para cada amostra de lignina torrificada de acordo com a taxa de aquecimento. Observou-se que o incremento da temperatura de torrefação acarretou na elevação da temperatura final e no aumento da perda de massa no estágio de desidratação das ligninas torrificadas.

Tabela 4.20: Perda de massa no estágio de desidratação das ligninas torrificadas.

β (K min ⁻¹)	Lignina493	Lignina533	Lignina573
	Perda de massa (%)	Perda de massa (%)	Perda de massa (%)
5	2,73	6,02	9,07
15	3,60	5,44	9,67
25	3,35	5,70	8,39
Média	3,23	5,72	9,04
Desvio Padrão	0,37	0,24	0,52

As ligninas torrificadas apresentaram menores teores de umidade (Tabela 4.9) em comparação com a lignina *in natura* (Tabela 4.3). Desta forma, esperava-se que o estágio de desidratação das ligninas torrificadas apresentassem menores perdas de massa. Entretanto, possivelmente ocorreram maiores liberações dos voláteis leves neste estágio devido ao aumento da temperatura final do estágio de desidratação para as amostras de ligninas torrificadas ocasionando o aumento da perda de massa.

ii. Volatilização (Estágio II)

O segundo estágio, denominado volatilização, ocorreu entre 565 ± 19 K e 744 ± 22 K para a Lignina493, entre 582 ± 20 K e 757 ± 19 K para a Lignina533 e entre 634 ± 21 K e 752 ± 17 K para a Lignina573. A etapa de volatilização é observada nas curvas DTG como o intervalo de temperatura onde inicia e finaliza a curva do pico.

Esse estágio foi caracterizado pela rápida perda de massa e verificou-se que o incremento da temperatura de torrefação ocasionou a redução do intervalo de temperatura do estágio de volatilização ao comparar com a lignina *in natura*.

Desta forma, a faixa de temperatura da volatilização da Lignina493 foi de 179 K, da Lignina533 foi de 175 K e da Lignina573 foi de 118 K, enquanto para a lignina *in natura* foi de 238 K. Possivelmente, este fato ocorreu devido à liberação de alguns voláteis durante o processo de torrefação da lignina, que pode ser verificado na análise imediata das amostras de ligninas torrificadas (Tabela 4.9); e durante o estágio de desidratação conforme mencionado anteriormente. Lopes (2022) observou a ocorrência da redução na faixa de temperatura na etapa de volatilização para a amostra de fibra de coco torrificada quando comparada com a amostra *in natura*.

As perdas de massa, verificadas nas curvas TG, nos estágios de volatilização para as amostras de ligninas torrificadas são mostradas na Tabela 4.21 para as três taxas de aquecimentos estudadas.

Tabela 4.21: Perda de massa no estágio de volatilização das ligninas torrificadas.

β (K min ⁻¹)	Lignina493	Lignina533	Lignina573
	Perda de massa (%)	Perda de massa (%)	Perda de massa (%)
5	41,83	30,54	15,41
15	42,27	30,00	14,49
25	41,59	29,65	13,43
Média	41,90	30,06	14,44
Desvio Padrão	0,28	0,37	0,81

Verificou-se na Tabela 4.21, que a etapa de volatilização para cada amostra de lignina torrificada apresentou porcentagem de perda de massa nos mesmos patamares em todas as taxas de aquecimento, além da redução percentual desta perda devido ao incremento da temperatura de torrefação que ocasionou a liberação de alguns voláteis durante esse processo e consequentemente redução dos voláteis na etapa de volatilização. Notou-se, conforme mostrado na Tabela C.2–4, que a temperatura inicial na etapa de volatilização aumentou com o incremento na taxa de aquecimento para todas as amostras devido ao atraso térmico.

Nas curvas de DTG, Figura 4.16(b)(d)(f), observou-se o incremento nas taxas de degradação máxima com o aumento da taxa de aquecimento para as três ligninas torrificadas.

Entretanto, notou-se também que a taxa de degradação máxima reduziu com o aumento na temperatura de torrefação. Desta forma, na Tabela 4.22 são mostradas as taxas de degradação máxima da região de volatilização de acordo com a taxa de aquecimento e as temperaturas dos respectivos picos para cada lignina torrificada.

Tabela 4.22: Quantificação dos parâmetros das curvas DTG das ligninas torrificadas.

β (K min ⁻¹)	5	15	25	Média	Desvio Padrão
<i>Lignina493</i>					
$-dW/dt$ (s ⁻¹)	0,36.10 ⁻³	1,23.10 ⁻³	1,98.10 ⁻³	1,19.10⁻³	0,81.10⁻³
T_p (K)	631	656	669	652	19
<i>Lignina533</i>					
$-dW/dt$ (s ⁻¹)	0,23.10 ⁻³	0,64.10 ⁻³	1,16.10 ⁻³	0,68.10⁻³	0,47.10⁻³
T_p (K)	630	656	670	652	20
<i>Lignina573</i>					
$-dW/dt$ (s ⁻¹)	0,14.10 ⁻³	0,42.10 ⁻³	0,66.10 ⁻³	0,41.10⁻³	0,26.10⁻³
T_p (K)	684	704	715	701	16

Para a curva DTG, conforme mostrado na Tabela 4.22, verificou-se o aumento da taxa máxima de degradação (dW/dt) e das temperaturas referentes aos picos da DTG com o incremento na taxa de aquecimento para as três amostras de lignina torrificadas, assim como foi observado com a lignina *in natura*. Por conseguinte, a taxa de degradação máxima foi de $1,98.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a 669 K para a Lignina493, de $1,16.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a 670 K para a Lignina533 e de $0,66.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a 715 K para a Lignina573 observadas na taxa de aquecimento de 25 K min^{-1} .

iii. Carbonização (Estágio III)

A terceira etapa de decomposição térmica das ligninas torrificadas ocorreu no intervalo entre $744 \pm 22 \text{ K}$ e $1184 \pm 4 \text{ K}$ para a Lignina493, $757 \pm 19 \text{ K}$ e $1183 \pm 2 \text{ K}$ para a Lignina533, $752 \pm 17 \text{ K}$ e $1183 \pm 3 \text{ K}$ para a Lignina573. Este estágio é caracterizado pela formação de carvão. As perdas de massa obtidas na carbonização das ligninas torrificadas de acordo com a taxa de aquecimento estão mostradas na Tabela 4.23.

Tabela 4.23: Perda de massa no estágio de carbonização das ligninas torrificadas.

β (K min ⁻¹)	Lignina493	Lignina533	Lignina573
	Perda de massa (%)	Perda de massa (%)	Perda de massa (%)
5	18,26	18,64	29,94
15	12,67	17,80	19,67
25	12,22	19,50	21,61
Média	14,35	18,65	23,74
Desvio Padrão	2,77	0,69	4,46

De acordo com a Tabela 4.23, na etapa de carbonização houve o aumento da perda de massa com o aumento da temperatura de torrefação. Possivelmente, este fato pode ter ocorrido devido à redução do intervalo de volatilização com o incremento na torrefação, conforme verificado anteriormente.

Nas curvas TG, Figura 4.16(a)(c)(e), observou-se que o incremento na torrefação proporcionou o aumento do biocarvão no final da carbonização. (Estágio III). Esse fato observado nas curvas TG deve-se principalmente ao aumento do teor de carbono fixo apresentado na análise imediata das ligninas torrificadas (Tabela 4.9). As tabelas completas com as informações a respeito da degradação térmica das ligninas torrificadas estão no Apêndice C.

4.4.2 Estudo cinético das ligninas torrificadas

O processo de torrefação provocou alterações na degradação térmica da lignina, como por exemplo redução do intervalo da volatilização e diminuição da taxa máxima de degradação.

Bach *et al.* (2017) observaram que a temperatura de torrefação apresenta efeitos significativos sobre os dados cinéticos e as características da pirólise. Portanto, a compreensão dos efeitos da torrefação fornece informações essenciais para o projeto, otimização e modificação de unidades de pirólise industrial.

Assim, como realizado para lignina *in natura*, realizou-se a determinação dos parâmetros cinéticos com auxílio dos modelos de reação global e as *master plots*.

4.4.2.1 Modelos de reação global das ligninas torrificadas

As energias de ativação (E_a) para decomposição das ligninas torrificadas em função da conversão (α), na etapa de volatilização, foram determinadas com auxílio dos métodos isoconversionais de FDM, OFW, MCR, STK e VZY.

Nas Figuras 4.17–19 são mostradas as regressões lineares, para as amostras de ligninas torrificadas, obtidas através dos métodos isoconversionais, onde os termos $\ln(\beta d\alpha/dt)$, $\log(\beta)$, $\ln(\beta/T^2)$ e $\ln(\beta/T^{1,92})$ foram graficamente associados com o inverso da temperatura absoluta ($1/T$) para a faixa de conversão de 0,05 – 0,95, com passo de 0,05 conforme recomendado pela Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC).

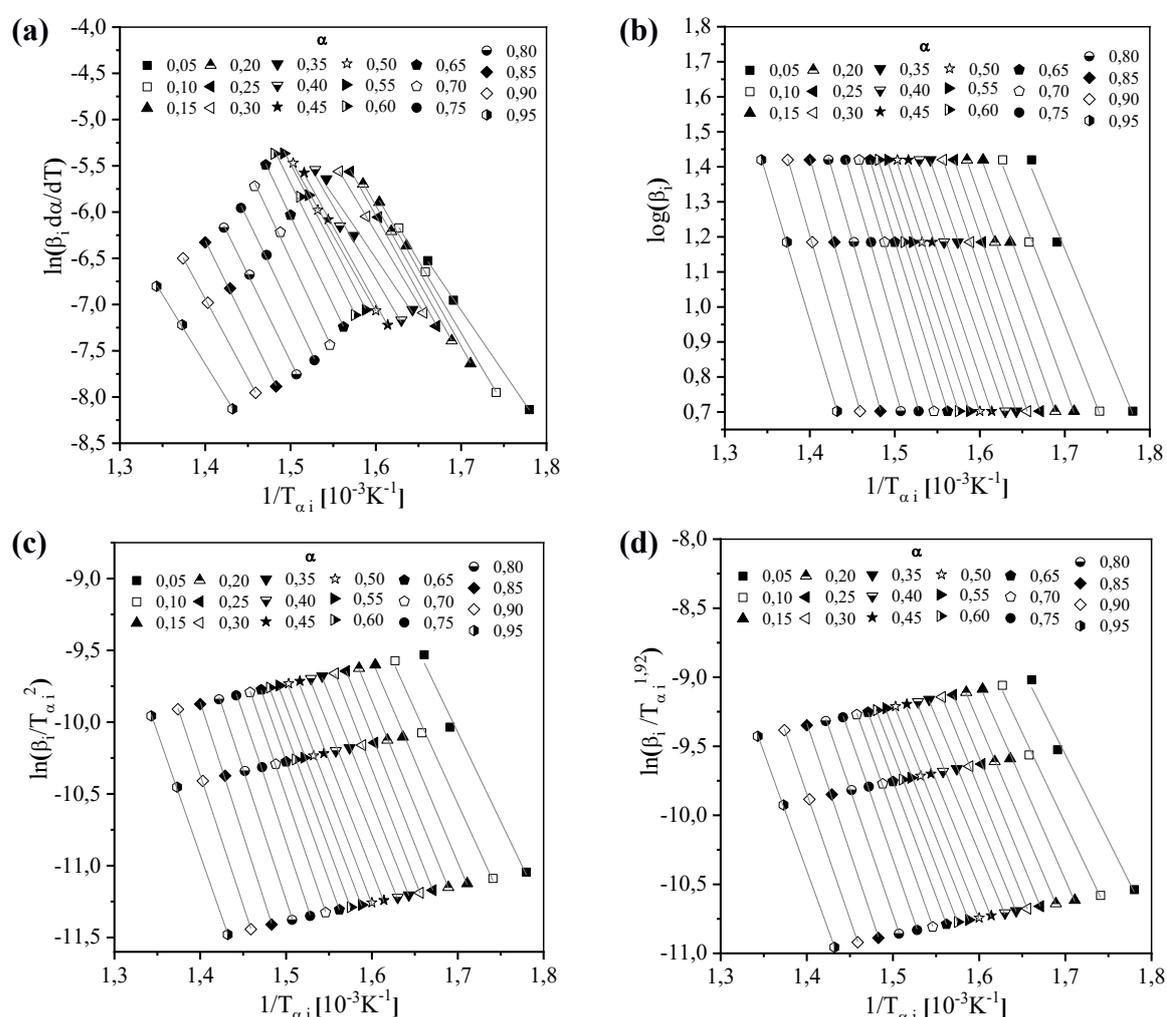


Figura 4.17: Linearização dos modelos cinéticos utilizados na determinação da E_a da Lignina493. (a) FDM, (b) OFW, (c) MCR, (d) STK.

As tabelas completas, com as equações de linearizações, cuja retas estão mostradas nas Figuras 4.17–19, para cada modelo e os respectivos coeficientes de determinação para as amostras de ligninas torrificadas, estão apresentadas no Apêndice D.

Nas Figuras 4.17–19(a), que representam as regressões para o método isoconversional diferencial de Friedman, observou-se que estas regressões apresentaram comportamento diferenciado em relação aos métodos integrais (OFW, MCR e STK). Este comportamento também foi observado para a lignina *in natura* (Figura 4.13(a)) e pode ser atribuído ao fato do método de Friedman ser diferencial que é mais sensível a ruídos devido à dependência direta da taxa de conversão ($\beta d\alpha/dT$).

Por sua vez, nas Figura 4.17–19(b–d), verificou-se o paralelismo entre as linearizações obtidas pelos métodos isoconversionais integrais OFW, MCR e STK, assim como observado para a lignina *in natura* (Figura 4.13(b–d)).

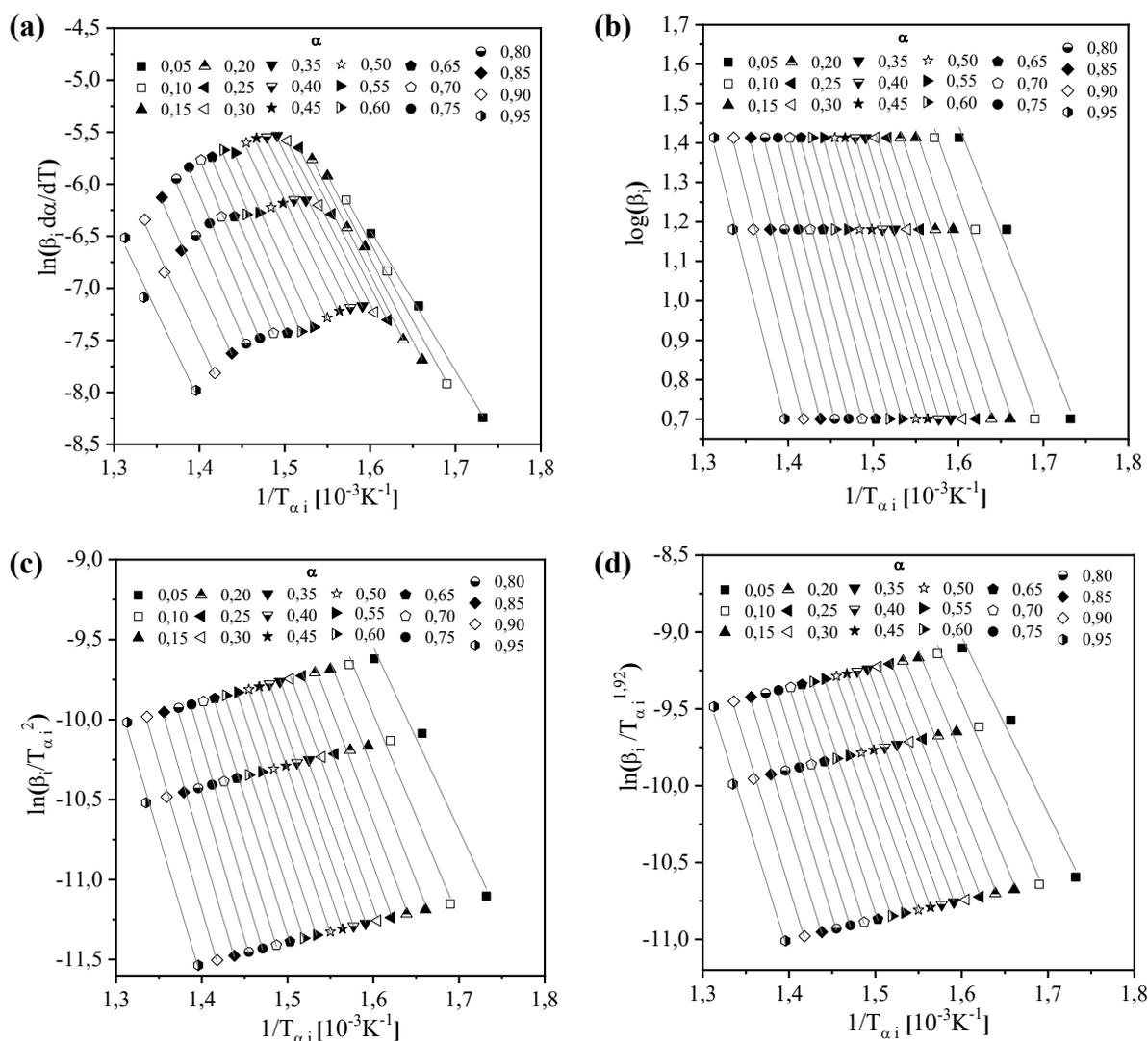


Figura 4.18: Linearização dos modelos cinéticos utilizados na determinação da E_a da Lignina533. (a) FDM, (b) OFW, (c) MCR, (d) STK.

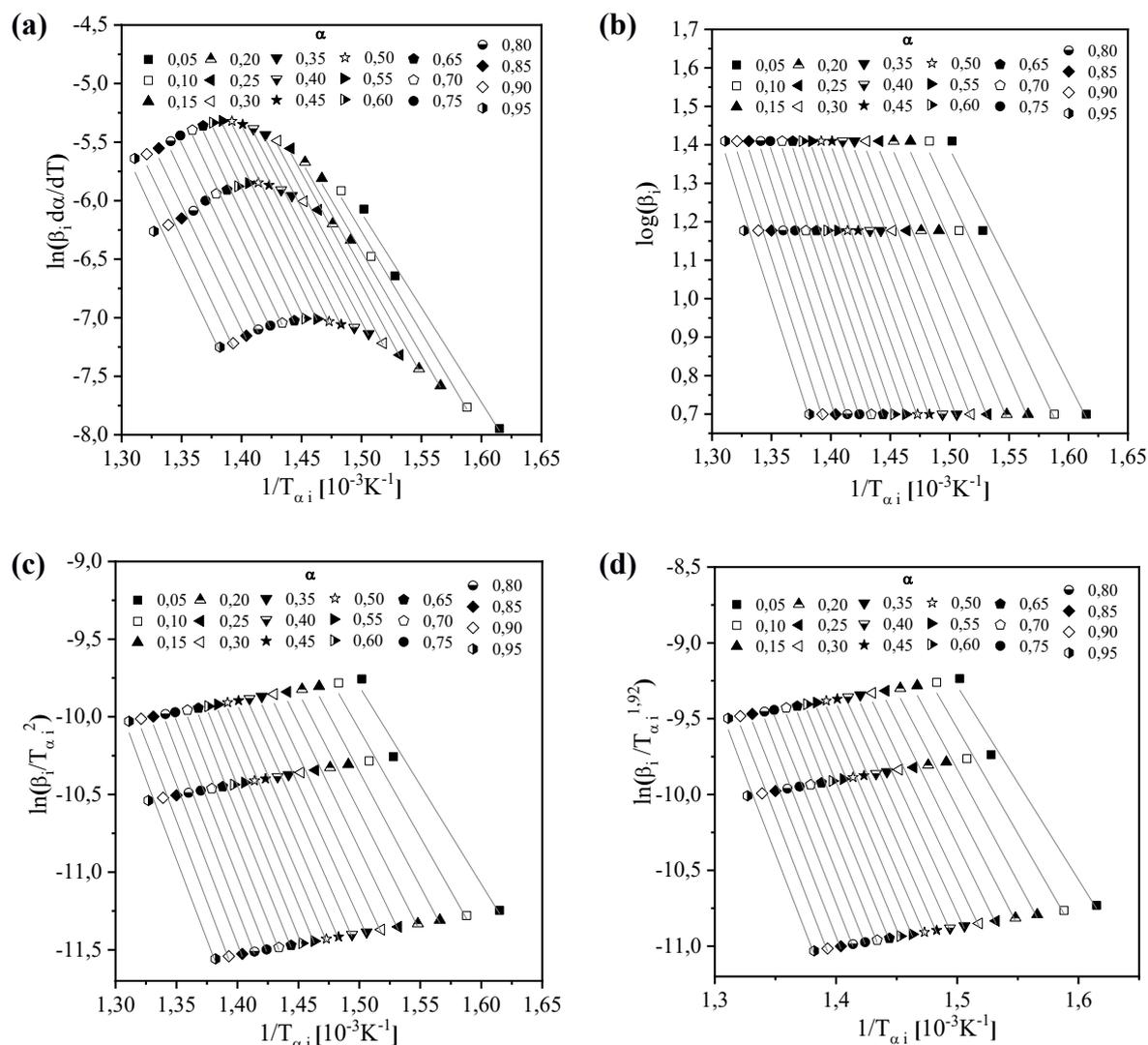


Figura 4.19: Linearização dos modelos cinéticos utilizados na determinação da E_a da Lignina573. (a) FDM, (b) OFW, (c) MCR, (d) STK.

As energias de ativação das ligninas torrificadas em função das conversões foram determinadas através dos coeficientes angulares das retas (Figuras 4.17–19) obtidos por regressão linear e com auxílio das equações dos modelos estudados. Desta forma, os resultados das energias de ativação (E_a) e dos coeficientes de determinação (R^2) obtidos para os modelos de Friedman, Ozawa–Flynn–Wall, Coats-Redfern modificado, Starink e Vyazovkin, em função das conversões, estão apresentados graficamente na Figura 4.20 para as amostras de lignina torrificadas. As tabelas completas para consulta, com as energias de ativação em função da conversão para cada modelo e para cada amostra de lignina torrificada, estão apresentadas no Apêndice D.

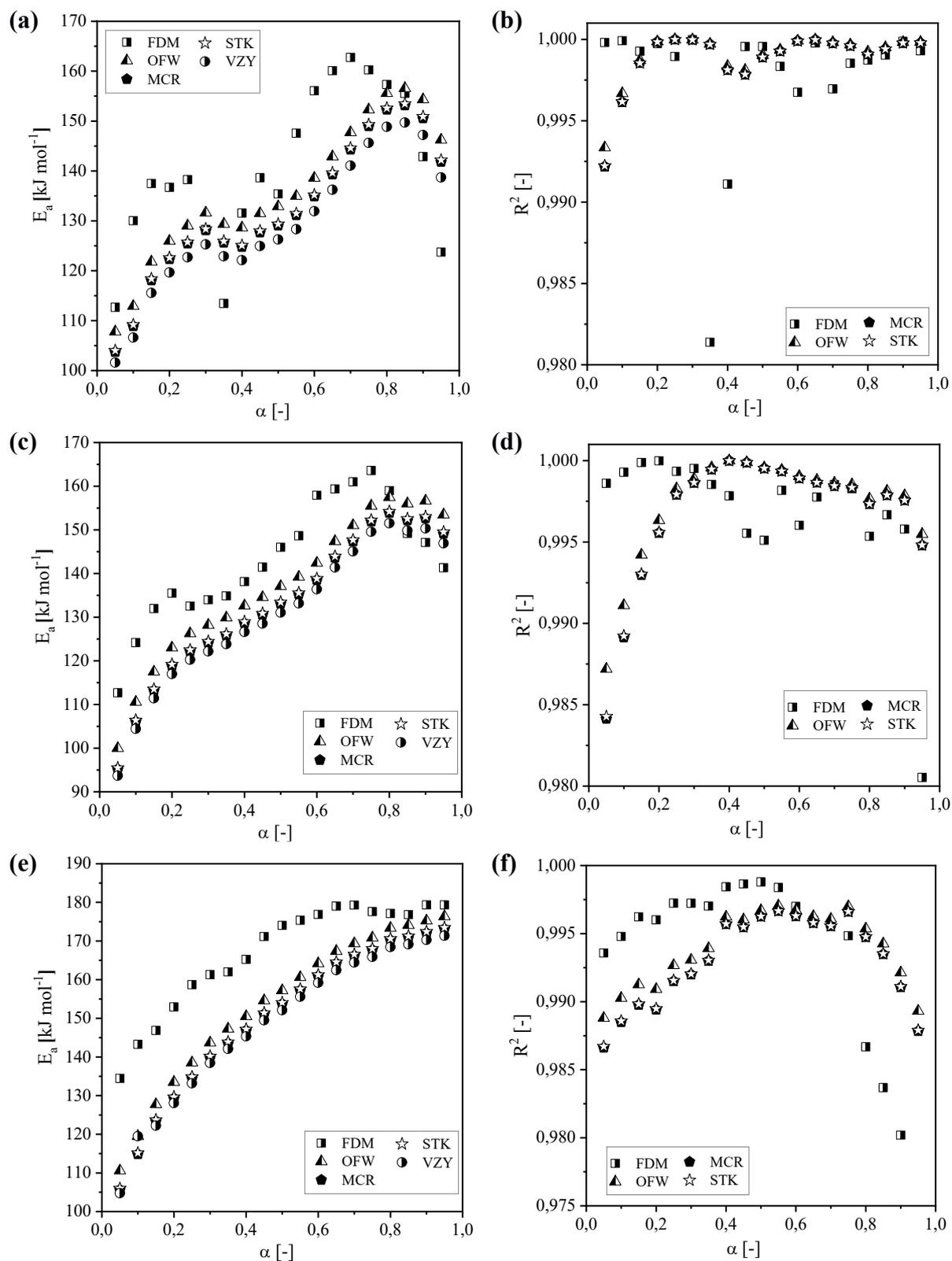


Figura 4.20: Valores de energia de ativação e coeficientes de determinação das regressões lineares obtidos pelos métodos FDM, OFW, MCR, STK e VZK para as ligninas torreficadas.

(a) E_a para Lignina493; (b) R^2 para Lignina493; (c) E_a para Lignina533; (d) R^2 para Lignina533; (e) E_a para Lignina573; (f) R^2 para Lignina573.

Analisando a Figura 4.20, verificou-se que a energia de ativação das ligninas torrificadas apresentou a tendência de aumentar em função da conversão, comportamento semelhante ao observado para lignina *in natura* (Figura 4.14). Para a Lignina493, Figura 4.20(a), notou-se que as curvas de E_a para os modelos de OFW, MCR, STK e VYZ foram similares, ou seja, houve o acréscimo da E_a entre as conversões 0,05 – 0,30; em seguida reduziu levemente até 0,45; logo depois aumentou novamente entre 0,50 – 0,85 com diminuição da E_a nas conversões 0,9 e 0,95. Para a Lignina533, Figura 4.20(c), verificou-se que nas curvas de E_a houve o aumento dos valores de E_a até 0,75 e em seguida leve redução nos valores. Já para a Lignina573, Figura 4.20(e), notou-se que as curvas de E_a apresentaram aumento nos valores de E_a com a conversão para os modelos OFW, MCR, STK e VYZ, entretanto os valores da E_a obtidos com o modelo FDM foram superiores aos valores obtidos com os outros modelos.

Ainda de acordo com a Figura 4.20, verificou-se que os valores dos coeficientes de determinação (R^2) dos modelos isoconversionais (FDM, OFW, MCR e STK) apresentaram elevados valores, majoritariamente superior a 0,985, que demonstram o excelente ajuste dos dados experimentais aos modelos estudados.

A energia de ativação da Lignina493, Figura 4.20(a), variou de 112,68 – 162,74 kJ mol⁻¹ para o modelo de Friedman; de 107,79 – 156,57 kJ mol⁻¹ para o modelo de Ozawa–Flynn–Wall; de 103,70 – 153,12 kJ mol⁻¹ para o modelo de Coats-Redfern modificado; de 104,00 – 153,46 kJ mol⁻¹ para o modelo de Starink; e de 101,60 – 149,71 kJ mol⁻¹ para o modelo de Vyazovkin. A energia de ativação da Lignina533, Figura 4.20(c), variou de 112,68 – 163,61 kJ mol⁻¹ para o modelo de Friedman; de 99,99 – 157,49 kJ mol⁻¹ para o modelo de Ozawa–Flynn–Wall; de 95,17 – 153,87 kJ mol⁻¹ para o modelo de Coats-Redfern modificado; de 95,49 – 154,22 kJ mol⁻¹ para o modelo de Starink; e de 93,71 – 149,87 kJ mol⁻¹ para o modelo de Vyazovkin.

Já a energia de ativação da Lignina573, Figura 4.20(e), variou de 134,45 – 179,30 kJ mol⁻¹ para o modelo de Friedman; de 110,59 – 176,36 kJ mol⁻¹ para o modelo de Ozawa–Flynn–Wall; de 105,64 – 173,12 kJ mol⁻¹ para o modelo de Coats-Redfern modificado; de 105,98 – 173,48 kJ mol⁻¹ para o modelo de Starink; e de 104,76 – 171,37 kJ mol⁻¹ para o modelo de Vyazovkin.

Observou-se que para todas as amostras de ligninas torrificadas, as faixas de valores das energias de ativação, de acordo com os modelos estudados, foram superiores quando comparadas com a faixa obtida para a lignina *in natura*. De acordo com Chen *et al.* (2018b), a resistência térmica da amostra torrificada é maior que amostra *in natura*, ou seja, a amostra

torrificada deve apresentar energia de ativação superior a amostra *in natura*. Na Tabela 4.24 estão apresentados os valores médios e os desvios padrão da energia de ativação das ligninas torrificadas para cada modelo.

Tabela 4.24: Síntese das energias de ativação para as ligninas torrificadas.

	FDM	OFW	MCR	STK	VZY
<i>Lignina493</i>					
E_a (kJ mol ⁻¹)	140,46	135,82	132,10	132,42	129,23
Desvio Padrão (kJ mol ⁻¹)	15,38	14,01	14,14	14,15	13,77
<i>Lignina533</i>					
E_a (kJ mol ⁻¹)	143,08	136,78	132,74	133,08	130,70
Desvio Padrão (kJ mol ⁻¹)	13,60	16,72	16,93	16,97	16,72
<i>Lignina573</i>					
E_a (kJ mol ⁻¹)	166,89	153,40	149,75	150,10	148,53
Desvio Padrão (kJ mol ⁻¹)	13,94	19,95	20,50	20,50	19,72

Na Tabela 4.24 verificou-se que os valores médios das energias de ativação da Lignina493 variaram de 129,23 – 140,46 kJ mol⁻¹; da Lignina533 variaram de 130,70 – 143,08 kJ mol⁻¹; e da Lignina573 variaram de 148,53 – 166,89 kJ mol⁻¹. Os valores inferiores das faixas de energias de ativação foram obtidos com o modelo de Vyazovkin, enquanto os valores superiores foram com o modelo de Friedman para todas as três amostras de ligninas torrificadas.

Para cada lignina torrificada realizou-se o teste estatístico Q de Dixon (teste de confiança Q), com confiabilidade de 95%, para verificar se há discrepância entre os valores médios das energias de ativação calculados por meio dos cinco modelos (FDM, OFW, MCR, STK e VZY). Desta forma, verificou-se que os valores médios das amostras Lignina493 e Lignina533 não apresentaram diferença estatística para o nível de confiança escolhido. Entretanto, constatou-se que o valor médio obtido pelo modelo de Friedman para a amostra Lignina573 apresentou diferença estatística para o nível de confiabilidade de 95%. Por conseguinte, este valor de energia de ativação (166,89 kJ mol⁻¹) não foi considerado como ponto de partida na análise da tríplice cinética (seção 4.4.2.2), ainda que apresente um dos menores desvio padrão dentre os resultados obtidos.

4.4.2.2 Tríplice cinética das ligninas torrificadas

Analogamente ao realizado para a lignina *in natura*, a determinação da tríplice cinética das amostras de ligninas torrificadas, ou seja, a determinação da energia de ativação (E_a), do fator pré-exponencial de Arrhenius (A) e da função do mecanismo cinético ou função de conversão ($f[\alpha]$ ou $g[\alpha]$), é importante para compreensão dos mecanismos de pirólise e conseqüentemente para o projeto, ampliação, otimização e aplicação industrial de um sistema de pirólise.

Desta forma, utilizou-se o método integral das *master plots* para determinação da função de conversão que melhor representou a etapa de volatilização das ligninas torrificadas. Semelhante ao procedimento adotado para a lignina *in natura*, as *master plots* teóricas foram construídas a partir das 15 funções de conversão integrais teóricas: P1, P2, P3, P4, AE1, AE2, AE3, CC, CS, N1, N2, D1, D2, D3, D4.

Para estimar o modelo de reação mais adequado para a decomposição térmica de cada amostra de lignina torrificada, utilizou-se o valor médio da energia de ativação (Tabela 4.24) com o menor desvio padrão, com exceção do valor obtido pelo modelo de Friedman para a Lignina573. Desta forma, no intervalo de $0,05 \leq \alpha \leq 0,95$, as *master plots* experimentais foram estimadas utilizando a energia de ativação de $129,33 \text{ kJ mol}^{-1}$ obtido com o modelo VYZ para a Lignina493, de $143,08 \text{ kJ mol}^{-1}$ obtido com o modelo FDM para a Lignina533 e de $148,53 \text{ kJ mol}^{-1}$ obtido com o modelo VZY para a Lignina573.

Na Tabela 4.25 são mostrados os modelos de reação, para as amostras de ligninas torrificadas, com os desvios médios percentuais (DMP) das *master plots* para as taxas de aquecimento de 5, 15 e 25 K min^{-1} .

Analisando os desvios médios percentuais (DMP), conforme mostrado na Tabela 4.25, os menores valores de DMP, ou seja, o melhor ajuste da função de conversão teórica para a Lignina493 e para a Lignina533 foram obtidos com a função de segunda ordem de reação N2, cujos DMP para a Lignina493 foi de 4,42; 7,04 e 6,33%; e para a Lignina533 foi de 5,88; 5,32 e 8,00% nas taxas de aquecimento de 5, 15 e 25 K min^{-1} , respectivamente. Para a Lignina573 os menores desvios médios percentuais foram observados com a função de fenômenos de difusão bidimensional D2 e com a função de fenômenos de difusão tridimensional de Ginstling–Brounshtein D4, com DMP de 2,73; 3,08 e 5,37% (D2) e 3,62; 7,23 e 11,33% (D4), para as taxas de aquecimento de 5, 15 e 25 K min^{-1} , respectivamente.

Tabela 4.25: Desvio médio percentual (DMP) entre as *master plots* teóricas e experimentais considerando as taxas de aquecimento 5, 15 e 25 K min⁻¹ para as ligninas torrificadas.

Desvio médio percentual (DMP)									
Modelo	Lignina493			Lignina533			Lignina573		
	DMP ₅ [%]	DMP ₁₅ [%]	DMP ₂₅ [%]	DMP ₅ [%]	DMP ₁₅ [%]	DMP ₂₅ [%]	DMP ₅ [%]	DMP ₁₅ [%]	DMP ₂₅ [%]
<i>Nucleação</i>									
P1	27,11	25,96	25,79	28,19	27,36	27,26	28,11	27,04	26,85
P2	26,95	25,77	25,60	28,02	27,19	27,06	27,52	26,41	26,12
P3	26,60	25,38	25,22	27,67	26,82	26,64	26,33	25,14	24,68
P4	23,84	22,25	22,18	24,89	23,86	23,28	17,49	15,77	14,15
AE1	25,27	23,85	23,73	26,36	25,41	25,04	22,35	20,84	19,89
AE2	26,19	24,90	24,75	27,27	26,38	26,14	25,21	23,92	23,35
AE3	26,58	25,35	25,20	27,66	26,80	26,62	26,49	25,30	24,90
<i>Contração geométrica</i>									
CC	23,97	22,38	22,30	25,04	24,01	23,46	18,10	16,33	14,80
CE	23,23	21,53	21,47	24,31	23,24	22,58	15,94	13,99	12,19
<i>Ordem de reação</i>									
N1	21,08	19,06	19,06	22,21	20,98	20,02	9,84	7,35	4,94
N2	4,42	7,04	6,33	5,88	5,32	8,00	56,12	63,06	73,73
N3	161,39	191,16	186,15	156,74	170,10	196,49	521,08	564,38	633,43
<i>Fenômenos de difusão</i>									
D1	21,78	19,95	19,94	22,80	21,66	20,79	11,16	9,21	6,97
D2	18,82	16,66	16,70	19,86	18,53	17,26	2,73	3,08	5,37
D3	11,89	8,91	9,17	13,01	11,21	8,99	18,28	22,84	28,96
D4	16,97	14,54	14,67	18,02	16,57	15,04	3,62	7,23	11,33

Para a Lignina493, considerou-se a função de conversão N2 para determinar, por meio da linearização da Equação 3.17, os valores globais da energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial de Arrhenius (A), cujos valores foram, respectivamente, 130,91 kJ mol⁻¹ e $3,10 \times 10^8$

s^{-1} com coeficiente de determinação (R^2) de 0,98. Para a Lignina533 os valores globais de E_a e A foram $137,20 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $4,10 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ com R^2 de 0,97 para a função de conversão N2.

Para a Lignina573, os valores globais de energia de ativação e fator pré-exponencial de Arrhenius foram determinados considerando os mecanismos de reação D2 e D4. Para D2, os valores de E_a e A foram, respectivamente; $164,44 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $2,14 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ com R^2 de 0,97, enquanto em D4 os valores de E_a e A foram, respectivamente; $176,81 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $4,64 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ com R^2 de 0,98.

Avaliou-se as qualidades dos ajustes dos dados teóricos aos dados experimentais das ligninas torrificadas através dos desvios médios percentuais (DMP) para as três taxas de aquecimentos (5, 15 e 25 K min^{-1}). Na Tabela 4.26 são apresentados os desvios médios percentuais das curvas TG e DTG para os dados teóricos e experimentais.

Tabela 4.26: Desvios médios percentuais (DMP) das curvas TG e DTG para a função de conversão teórica e experimental considerando as taxas de aquecimento 5, 15 e 25 K min^{-1} para as ligninas torrificadas.

Material	$f(\alpha)$	TG			DTG		
		DMP ₅ [%]	DMP ₁₅ [%]	DMP ₂₅ [%]	DMP ₅ [%]	DMP ₁₅ [%]	DMP ₂₅ [%]
Lignina493	N2	1,78	1,30	1,02	10,40	9,40	8,24
Lignina533	N2	2,93	3,30	1,46	15,30	12,40	7,99
Lignina573	D2	3,83	2,97	4,21	16,00	16,90	16,50
	D4	4,46	2,23	2,76	13,20	13,40	13,30

De acordo com a Tabela 4.26, verificou-se que os mecanismos de reação mencionados apresentaram bons ajustes aos dados experimentais. Entretanto, para definir a função que representou a cinética de decomposição térmica da Lignina573, observou-se que o modelo D4 apresentou os menores desvios médios percentuais em relação as curvas TG e DTG teórica e experimental em quase todas as taxas de aquecimento. Desta forma, considerou-se o modelo D4 como o mais adequado. Por conseguinte, os modelos cinéticos de pirólise das ligninas torrificadas, Lignina493, Lignina533 e Lignina573, podem ser representados pelas Equações 4.2–4, respectivamente.

O mecanismo de decomposição térmica baseado em ordem da reação é mais simples e geralmente adequado para reações elementares em um sistema de reação homogêneo e

descrito pelas teorias de colisão ou estado de transição. Desta forma, no modelo de segunda ordem de reação (N2) a taxa da reação é proporcional a concentração, quantidade ou fração remanescente elevada a ordem da reação, enquanto o modelo tridimensional de Gistling-Brounshtein (D4) é uma solução generalizada para reações controladas por difusão em geometria esférica, com a suposição de que a reação na interface ocorre a uma taxa muito mais rápida do que a difusão (MALLICK *et al.*, 2018; HU *et al.*, 2016; KHAWAM e FLANAGAN, 2006).

$$\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right)^{theo/iso} = 3,10 \times 10^8 [(1-\alpha)^2] \left[\exp\left(-\frac{130910}{RT_\alpha}\right) \right] \quad (4.2)$$

$$\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right)^{theo/iso} = 4,10 \times 10^8 [(1-\alpha)^2] \left[\exp\left(-\frac{137200}{RT_\alpha}\right) \right] \quad (4.3)$$

$$\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right)^{theo/iso} = 4,64 \times 10^9 \left[(3/2) \left[(1-\alpha)^{-1/3} - 1 \right]^{-1} \right] \left[\exp\left(-\frac{176810}{RT_\alpha}\right) \right] \quad (4.4)$$

As unidades para as variáveis são: β em K s^{-1} , T em K , A em s^{-1} , E_a em kJ mol^{-1} e R em $8,31 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

A partir dos modelos cinéticos de degradação térmica das ligninas torrificadas apresentados nas Equações 4.2–4, notou-se que o incremento na temperatura de torrefação influenciou o aumento da energia de ativação de $130,91 \text{ kJ mol}^{-1}$ para $176,81 \text{ kJ mol}^{-1}$ e do fator pré-exponencial de Arrhenius de $3,10 \times 10^8$ para $4,64 \times 10^9$.

Na Figura 4.21 são apresentadas as comparações dos dados experimentais e teóricos (curvas TG e DTG) considerando os mecanismos mencionados anteriormente nas taxas de aquecimento de 5, 15 e 25 K min^{-1} . Os desvios médios percentuais entre as curvas experimentais e teóricas foram mostrados na Tabela 4.26.

Conforme verificou-se na Tabela 4.26 e na Figura 4.21(a)(c)(e), as curvas teóricas da conversão (α) em função da temperatura, considerando os mecanismos de reação, apresentaram bons ajustes aos dados experimentais para as taxas de aquecimento estudadas. Em relação às curvas DTG (Figura 4.21(b)(d)(f)), as concordâncias entre os dados teóricos das taxas de conversão ($\beta da/dT$) e experimentais também foram satisfatórios e conforme verificado na Tabela 4.26 apresentaram valores de desvios médios percentuais superiores aos das curvas teóricas da conversão.

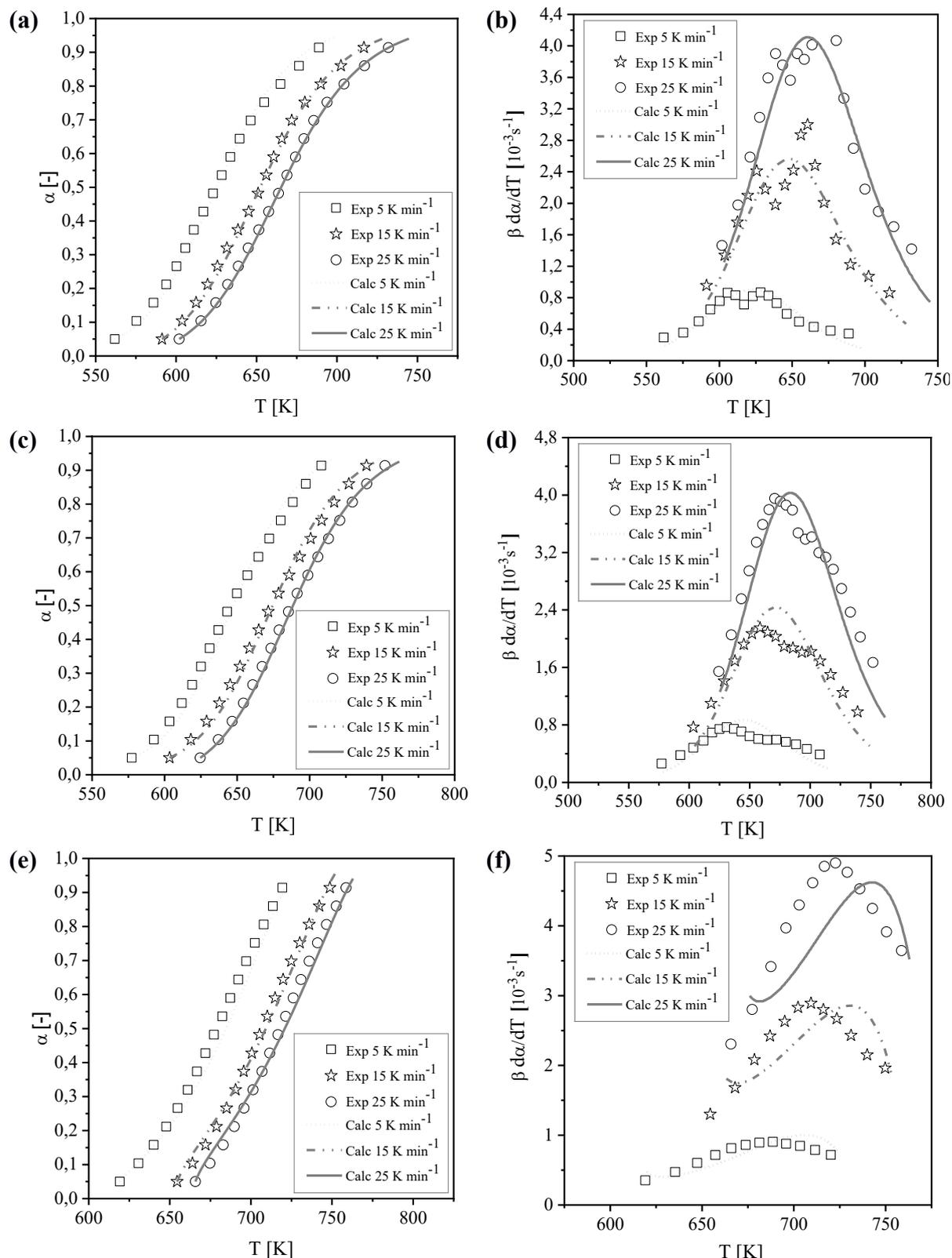


Figura 4.21: Comparação dos dados experimentais e teóricos. (a) curva TG da Lignina493 com N2; (b) curva DTG da Lignina493 com N2; (c) curva TG da Lignina533 com N2; (d) curva DTG da Lignina533 com N2; (e) curva TG da Lignina573 com D4; (f) curva DTG da Lignina573 com D4.

Na literatura não existem trabalhos que apresentam a tríplice cinética para as amostras de lignina Kraft industrial *in natura* e torrificadas. Por conseguinte, a compreensão do mecanismo de degradação térmica das ligninas é de extrema importância para o projeto, otimização e aplicação industrial do processo de pirólise da lignina Kraft.

4.4.2.3 Parâmetros termodinâmicos das ligninas torrificadas

Os parâmetros termodinâmicos das amostras de ligninas Kraft industrial torrificadas foram determinados em função das conversões para as taxas de aquecimento estudadas e de acordo com o método isoconversional que foi utilizado na determinação da tríplice cinética.

Desta forma, na determinação dos parâmetros termodinâmicos utilizou-se as energias de ativação determinadas pelo método de Vyazovkin para a Lignina493 e a Lignina573, e pelo método de Friedman para a Lignina533.

Os resultados completos dos parâmetros termodinâmicos para cada conversão são apresentados no Apêndice E. Na Tabela 4.27 são apresentados os valores médios e os desvios padrão (DP) dos parâmetros termodinâmicos das ligninas torrificadas.

Tabela 4.27: Síntese dos parâmetros termodinâmicos das ligninas torrificadas. Considerar ΔH em kJ mol^{-1} , ΔG em kJ mol^{-1} , ΔS em $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

	5 K min ⁻¹			15 K min ⁻¹			25 K min ⁻¹		
	ΔH	ΔG	ΔS	ΔH	ΔG	ΔS	ΔH	ΔG	ΔS
<i>Lignina493</i>									
Média	124,02	167,00	-68,14	123,80	168,41	-67,98	123,69	169,14	-67,95
DP	13,48	0,57	22,28	13,49	0,59	21,45	13,48	0,60	21,05
<i>Lignina533</i>									
Média	137,70	166,17	-45,21	137,46	167,71	-46,12	137,34	168,98	-47,18
DP	13,35	0,51	22,01	13,34	0,53	21,15	13,36	0,54	20,74
<i>Lignina573</i>									
Média	142,90	181,63	-56,64	142,66	181,08	-54,58	142,57	181,15	-53,97
DP	19,47	0,80	29,64	19,49	0,82	28,85	19,49	0,84	28,42

Na análise da Tabela 4.27, notou-se que os parâmetros ΔH , ΔG e ΔS , para o estado de transição das ligninas torrificadas, apresentaram valores próximos nas três taxas de aquecimento, ou seja, o aumento da taxa de aquecimento não provocou mudanças significativas nos valores dos parâmetros termodinâmicos. As amostras de ligninas torrificadas apresentaram diferença entre a ΔH e a E_a de $\sim 5\text{--}6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Resultados também observados para a lignina *in natura*. Entretanto, verificou-se a diferença entre os valores dos parâmetros termodinâmicos das ligninas torrificadas quando comparados com a lignina *in natura* em decorrência do processo de torrefação.

As diferenças das ΔH foram de $\sim 23 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a Lignina493 (diferença entre a lignina torrificada a 493 K e a lignina *in natura*), de $\sim 37 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a Lignina533 e de $\sim 42 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a Lignina573 para todas as taxas de aquecimento. Em relação as diferenças das ΔG para a Lignina493 foram de 1,32; 6,27 e $-0,73 \text{ kJ mol}^{-1}$; para a Lignina533 foram de 0,49; 5,57 e $-0,89 \text{ kJ mol}^{-1}$; e para a Lignina573 foram de 15,95; 18,94 e $11,28 \text{ kJ mol}^{-1}$ para as taxas de aquecimento 5, 15 e 25 K min^{-1} , respectivamente. Já as diferenças das ΔS para a Lignina493 foram de 35,85; 29,55 e $35,96 \text{ kJ mol}^{-1}$; para a Lignina533 foram de 58,78; 51,41 e $56,73 \text{ kJ mol}^{-1}$; e para a Lignina573 foram de 47,35; 42,95 e $49,94 \text{ kJ mol}^{-1}$ para as taxas de aquecimento 5, 15 e 25 K min^{-1} , respectivamente.

Pode-se observar na Tabela 4.27 que o aumento da temperatura de torrefação ocasionou o aumento da variação de entalpia em todas as taxas de aquecimento. Notou-se também que a Lignina573 apresentou os maiores valores de variação da energia livre de Gibbs.

4.5 Pirólise Analítica

A pirólise analítica, ou micropirólise, é uma técnica muito útil devido à facilidade de interpretação dos dados, flexibilidade operacional e o baixo custo de realização se comparados com a pirólise em unidade em escala piloto. Essa técnica permite a identificação dos principais compostos gerados nas reações de pirólise e também o estudo da influência de variáveis como temperatura, taxa de aquecimento e uso de catalisadores no melhoramento da composição e concentração dos produtos gerados nas reações. A compreensão dos compostos gerados sob várias condições operacionais de pirólise é fundamental para se avaliar a viabilidade do uso da biomassa para produção de combustíveis orgânicos ou produtos químicos de alto valor agregado (CARVALHO, 2016).

Nesta seção estão apresentados os resultados referentes a pirólise analítica da lignina Kraft industrial *in natura* sem e com adição dos catalisadores (HZSM-5 e HY-340). Foram avaliados os efeitos da temperatura de pirólise e da razão catalisador/biomassa na formação dos produtos identificados através do cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas. Também foram realizados testes de pirólise analítica das amostras de ligninas torrificadas.

4.5.1 Pirólise analítica da lignina *in natura*

As ligninas têm grande potencial como fonte renovável de combustíveis e produtos químicos aromáticos. No entanto, a viabilidade econômica de futuras biorrefinarias depende da conversão da lignina em compostos de alto valor agregado. Desta forma, o processo de pirólise pode ser utilizado na conversão da lignina para obtenção do bio-óleo e ser processado como matérias-primas em indústria de biorrefinamento sustentável (RAMBO *et al.*, 2015).

Para avaliar a conversão da lignina Kraft industrial em produtos de alto valor agregado para a indústria química ou em biocombustíveis, foi realizada a pirólise analítica e avaliados os compostos produzidos através da análise dos vapores pirolíticos.

Nesta análise foi verificada a influência da temperatura de reação na formação dos produtos. Desta forma, as temperaturas estudadas foram 723, 823 e 923 K. Para simplificar a análise, os compostos identificados nos cromatogramas obtidos, foram agrupados em fenóis (FEN), ésteres (EST), cetonas (CET), aldeídos (ALD), éteres (ETE), sulfonados (SLF), ácidos (ACD) e outros (OTR). As médias e os desvios padrão referentes à porcentagem de área do pico cromatográfico de cada grupo de compostos foram calculados e estão apresentados na Figura 4.22; e tabelados no Apêndice F.

A área do pico cromatográfico de um composto é considerada linear com a sua quantidade e a porcentagem da área do pico linear com o seu conteúdo (LU *et al.*, 2011). Assim, as porcentagens da área de pico dos compostos podem ser utilizadas como indicador de alterações relativas na composição dos vapores de pirólise.

A calibração do equipamento analítico utilizando padrões permite investigação quantitativa dos rendimentos dos produtos de interesse e, conseqüentemente, uma avaliação mais detalhada sobre a viabilidade da utilização de determinadas biomassas para a produção de compostos específicos de alto valor agregado (SANTANA JÚNIOR *et al.*, 2018). O principal foco do presente trabalho é a análise qualitativa dos produtos, com o objetivo de indicar a seletividade mediante variações nas condições experimentais.

Conforme verificou-se na Figura 4.22, os vapores da pirólise analítica da lignina Kraft industrial são uma mistura complexa de vários compostos pertencentes aos diversos grupos e formado majoritariamente por compostos oxigenados. O grupo dos fenóis foi o que apresentou a maior porcentagem de área dos picos cromatográficos detectados. Pode-se perceber também que o incremento na temperatura de reação da pirólise teve como principal característica o aumento na produção dos compostos fenólicos e não houve a formação de hidrocarbonetos em nenhuma das temperaturas estudadas.

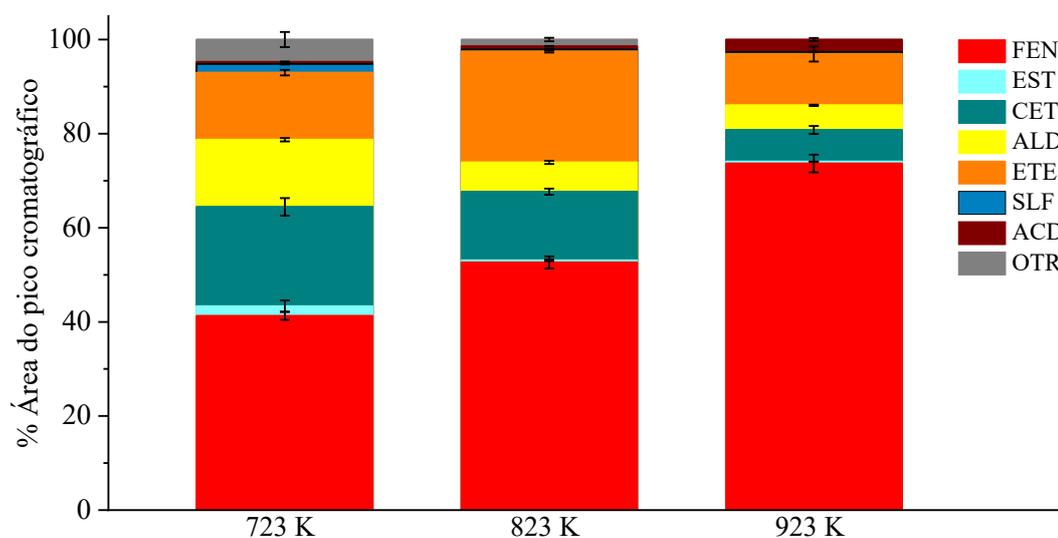


Figura 4.22: Pirólise analítica da lignina Kraft industrial *in natura*.

O aumento da temperatura de 723 para 923 K ocasionou aumento da quantidade de compostos fenólicos em aproximadamente 78%. Desta forma, a formação de fenóis obteve um máximo de 74% de área do pico cromatográfico a 923 K. De maneira oposta, o aumento da temperatura proporcionou a diminuição da formação de cetonas e aldeídos. Resultado semelhante ao encontrado por Santana Júnior *et al.* (2018). De acordo com Lund *et al.* (2008), a temperatura de pirólise tem forte efeito sobre a quantidade relativa dos produtos formados, haja vista que o incremento na temperatura de pirólise resultará em aumento da quantidade de alguns produtos até uma temperatura máxima.

Zhao *et al.* (2014) notaram que o aumento da temperatura da Py-GC/MS proporciona aumento na produção dos compostos fenólicos devido ao aumento da clivagem do grupo metoxila nos anéis aromáticos por meio de reações de desmetoxilação, desmetilação e desidroxilação.

Jiang *et al.* (2010b) realizaram a micropirólise de dois tipos de lignina (lignina Alcell e lignina asiática). Os compostos foram identificados e quantificados para cada tipo de lignina

em uma faixa de temperatura de 673 – 1073 K. Os autores verificaram que o rendimento máximo de compostos fenólicos foi obtido a 873 K para ambas as ligninas.

A produção dos compostos fenólicos a partir da pirólise da lignina Kraft industrial é importante para a indústria química devido às diversas aplicações desses compostos contribuindo para a valorização desta biomassa. Desta forma, os compostos fenólicos podem ser empregados na produção de resinas, adesivos, polímeros e como intermediários em sínteses para a indústria farmacêutica. Podem também ser utilizados como aromatizantes na indústria de alimentos (CHENG *et al.*, 2012; MCGRATH *et al.*, 2009).

Entretanto, quando o objetivo da pirólise é a produção do bio-óleo para fins de combustível, a presença dos compostos fenólicos é indesejável, ocasionado instabilidade devido às reações de oxidação. Esses compostos podem ser separados do bio-óleo por destilação ou extração (CHAGAS *et al.*, 2016). Os principais compostos gerados na pirólise analítica da lignina Kraft industrial *in natura* de acordo com a % de área do pico cromatográfico, para as temperaturas estudadas, estão apresentados na Tabela 4.28.

Tabela 4.28: Principais compostos gerados na micropirólise da lignina *in natura*.

Compostos	Fórmula	723 K	823 K	923 K
2-Metoxifenol (guaiacol)	C ₇ H ₈ O ₃	2,69 ± 0,35	4,96 ± 0,31	4,04 ± 0,15
2-Metoxi-4-metilfenol (creosol)	C ₈ H ₁₀ O ₂	1,86 ± 0,15	5,49 ± 0,15	3,56 ± 0,24
1,2-Benzenodiol, 3-metoxi	C ₇ H ₈ O ₃	–	7,72 ± 0,43	10,22 ± 0,08
2,6-Dimetoxifenol (siringol)	C ₈ H ₁₀ O ₃	14,80 ± 0,96	20,40 ± 0,72	11,11 ± 1,18
1,2,4-Trimetoxibenzeno	C ₉ H ₁₂ O ₃	6,68 ± 0,54	15,09 ± 0,11	6,22 ± 0,99
1,2,3-Trimetoxi-5-metil-benzeno	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	6,37 ± 0,16	6,97 ± 0,34	2,43 ± 0,70
2,6-Dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	10,95 ± 0,33	1,80 ± 0,08	1,76 ± 0,34
4-Hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído (Siringaldeído)	C ₉ H ₁₀ O ₄	8,85 ± 0,20	3,86 ± 0,17	2,43 ± 0,22
1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)- etanona	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	11,05 ± 0,49	6,58 ± 0,36	2,60 ± 0,27

De acordo com a Tabela 4.28, verifica-se que o principal composto formado na pirólise da lignina Kraft industrial nas três temperaturas foi o 2,6-dimetoxifenol (siringol), que pertence ao grupo dos fenóis. Neste grupo também houve a formação de guaiacol e creosol. No grupo das cetonas, o principal composto formado foi o 1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-etanona. Já no

grupo dos éteres, o principal produto formado foi o 1,2,4-trimetoxibenzeno. No grupo dos aldeídos o principal composto formado foi o 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído (siringaldeído).

Segundo Dong *et al.* (2012), durante a pirólise a lignina pode sofrer reações de desmetoxilação, desmetilação e alquilação. Desta forma, as reações de desmetoxilação podem formar compostos tais como fenol, guaiacol e outros. As reações de desmetilação e alquilação podem gerar o catecol e cresol.

A mudança da temperatura de 723 K para 823 K proporcionou aumento do conteúdo dos compostos creosol, guaiacol e siringol. De 823 K para 923 K verificou-se redução dos teores desses compostos. Da mesma forma, Chen *et al.* (2019) realizaram a micropirólise da lignina e observaram que o incremento da temperatura, de 773 K para 873 K, ao invés de incrementos nos teores de cresol, guaiacol e siringol, houve diminuição dos teores desses compostos.

Shen *et al.* (2015) realizaram a Py-GC/MS de três amostras de ligninas (lignina de palha de arroz, de casca de arroz e de bordo) extraídas pelo método Klason nas temperaturas de 823, 923, 1073 e 1173 K e verificaram que os compostos do tipo siringol e guaiacol foram predominantes na pirólise da lignina de bordo em todas as temperaturas, enquanto que nas ligninas da palha de arroz e da casca de arroz esses compostos foram predominantes nas temperaturas de 823 e 923 K.

O siringol é um composto de interesse para a indústria alimentícia, sendo o principal responsável pelo aroma defumado nos produtos alimentícios. Já o guaiacol e seus derivados são utilizados como precursores na produção de compostos farmacêuticos, pois é expectorante, antisséptico, anestésico local e aromatizantes na indústria alimentícia. (SANTANA JÚNIOR, 2018).

O 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído é um composto de valor agregado presente no bio-óleo da lignina devido às suas propriedades dentro da química medicinal. Esse composto foi relatado como uma droga promissora no combate ao câncer de cólon. Além disso, tem efeitos anti-inflamatórios (AARUM *et al.*, 2017).

A redução dos compostos oxigenados no bio-óleo da pirólise é essencial quando se pretende utilizá-lo como combustível. Uma das técnicas para utilizar bio-óleo como combustível de ignição em transporte ou caldeiras, é produzir uma emulsão com outras fontes de combustível, como o diesel, ou biodiesel com a ajuda de surfactantes (BALOCH *et al.*, 2018). Entretanto, a presença dos compostos oxigenados no bio-óleo confere natureza polar que promove a miscibilidade, dificultando sua mistura aos combustíveis derivados de petróleo

(SIMÃO *et al.*, 2018; SABER *et al.*, 2016). Deste modo, a pirólise catalítica vem sendo utilizada como forma de aprimoramento do bio-óleo, a fim de promover o aumento do teor de hidrocarbonetos, visando à obtenção de biocombustíveis ou produtos químicos de alto valor agregado.

A utilização de catalisadores na pirólise rápida auxilia na melhora da qualidade dos produtos formados à medida que compostos orgânicos oxigenados são substituídos/eliminados, implicando no aumento da relação hidrogênio/carbono no produto (SILVA, 2020).

4.5.2 Pirólise analítica das ligninas torrificadas

A pirólise analítica das ligninas após torrefação foi realizada para verificar se o processo de torrefação ocasionava alguma mudança no comportamento dos compostos gerados. Desta forma, nesta análise foi avaliada a influência da temperatura de reação na formação dos produtos. As temperaturas estudadas foram 723, 823 e 923 K. Assim como realizado na seção 4.5.1, os compostos identificados nos cromatogramas obtidos, foram agrupados em hidrocarbonetos aromáticos (HCA), fenóis (FEN), ésteres (EST), cetonas (CET), aldeídos (ALD), éteres (ETE), sulfonados (SLF), ácidos (ACD) e outros (OTR). As médias e os desvios padrão referentes à porcentagem de área do pico cromatográfico de cada grupo de compostos foram calculados e estão mostrados na Figura 4.23 e tabelados no Apêndice F.

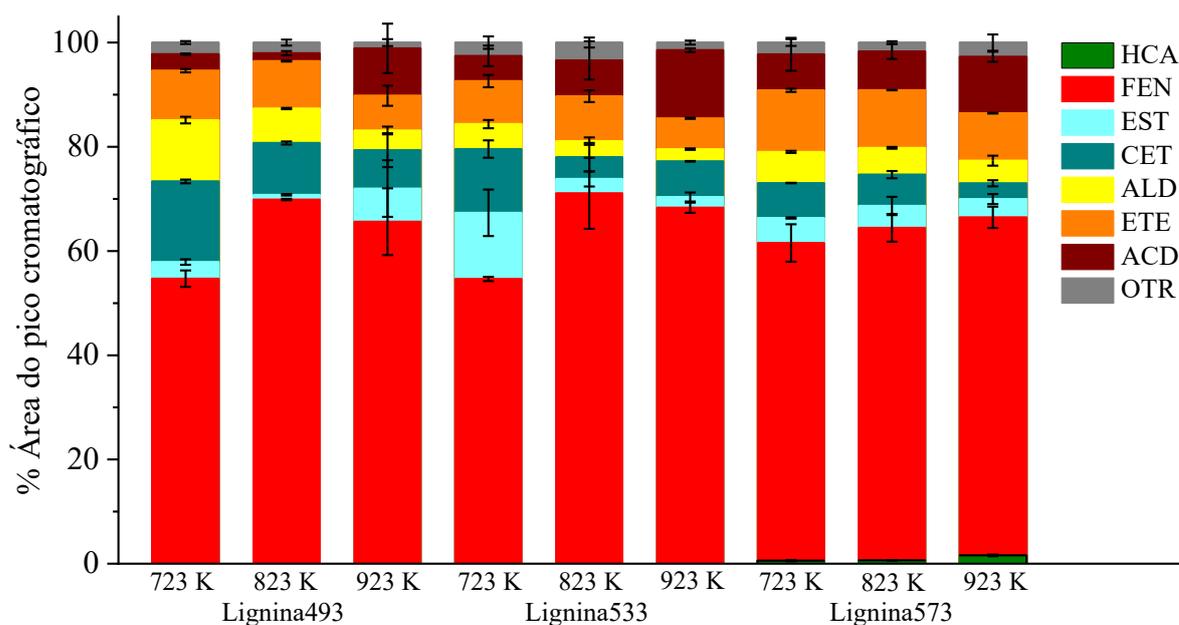


Figura 4.23: Pirólise analítica das ligninas torrificadas.

Na Figura 4.23, verificou-se que os compostos fenólicos foram os que apresentaram as maiores porcentagens de área do pico cromatográfico em todas as três temperaturas estudadas. A produção de fenóis é causada principalmente pela ruptura da ligação éter e pela reação de desmetoxilação da lignina, que altera sua estrutura (ZHANG *et al.*, 2021b). O principal composto formado em todas as condições foi o 2,6-dimetoxifenol (siringol), assim como ocorreu na pirólise analítica da lignina Kraft industrial *in natura*.

Diferente da lignina *in natura*, na pirólise analítica em amostra da Lignina573 foram identificados a produção de hidrocarbonetos aromáticos nas três temperaturas de pirólise estudadas. Tal fato não foi observado com a Lignina493 e a Lignina533.

A faixa de temperatura de degradação térmica da lignina é ampla, então o pré-tratamento da torrefação causa significativamente diferentes distribuições de produtos. Após o pré-tratamento da torrefação, a maioria das ligações C – C dentro e entre as cadeias alquil na lignina tornam-se instáveis e reativas, causando mais fragmentação para liberar –H, –OH, –CH₃ e –COOH durante a pirólise. Desta forma, a torrefação a 573 K tem influência significativa na pirólise da lignina (CHEN *et al.*, 2019).

Ren *et al.* (2013) estudaram o efeito da torrefação na composição do bio-óleo de serragem produzido via micro-ondas. Os autores notaram que em comparação com a pirólise da biomassa bruta, a torrefação, como pré-tratamento, favoreceu a produção de fenóis e açúcares. Também verificaram a formação de hidrocarbonetos (entre 3,21 – 7,50% de área) e a redução na concentração de ácidos orgânicos.

Mahadevan *et al.* (2016) realizaram a pirólise analítica a 773 K de duas amostras de ligninas (extraída do pinheiro do sul e do switchgrass via extração organosolv) *in natura* e torrificadas (423, 448, 473 e 498 K) e quantificaram os produtos em quatro grupos: hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, guaiacóis e siringóis. Os autores verificaram que o aumento da temperatura de torrefação pareceu causar redução significativa no rendimento total de guaiacols, enquanto o rendimento de fenóis mostrou tendência de crescimento, bem como, não houve a produção de hidrocarbonetos para nenhuma das amostras.

Zhang *et al.* (2021b) estudaram a pirólise analítica da lignina de casca de damasco torrificada (473, 513 e 553 K) e observaram que à medida que a temperatura de torrefação aumenta, o teor relativo de fenóis tem uma tendência de primeiro aumentar e depois diminuir ligeiramente.

4.5.3 Efeito da temperatura de reação e da adição de catalisadores na pirólise da lignina Kraft industrial *in natura*

A pirólise rápida catalítica de biomassas tem sido empregada como meio de melhorar 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).

4.5.3.1 Zeólita HZSM-5

A aplicação de diferentes zeólitas como catalisadores heterogêneos para a transformação de compostos oxigenados vem sendo extensivamente investigada (CHEN *et al.*, 2021; LIANG *et al.*, 2021; CARVALHO *et al.*, 2020; KIM *et al.*, 2019; SANTANA JÚNIOR *et al.*, 2019).

A pirólise analítica catalítica foi realizada para avaliar a desoxigenação dos compostos presentes nos vapores pirolíticos da lignina Kraft industrial e formação de hidrocarbonetos aromáticos. Foram analisados os efeitos da adição da zeólita HZSM-5 nas proporções catalisador/biomassa (1:1, 5:1 e 10:1) e do incremento na temperatura de reação (723, 823 e 923 K). Os compostos identificados nos cromatogramas obtidos foram agrupados em hidrocarbonetos aromáticos (HCA), fenóis (FEN), ésteres (EST), cetonas (CET), aldeídos (ALD), éteres (ETE), álcoois (ALC), ácidos (ACD) e outros (OTR). As médias e os desvios padrão referentes à porcentagem de área do pico cromatográfico de cada grupo de compostos foram calculados e estão apresentados na Figura 4.24 e tabelados no Apêndice F.

De acordo com a Figura 4.24, pode-se notar o efeito da adição de catalisador e da temperatura de reação na pirólise catalítica da lignina Kraft industrial. Por conseguinte, verifica-se que os testes catalíticos ocasionaram a formação de hidrocarbonetos aromáticos. Nota-se também que o aumento na formação de hidrocarbonetos aromáticos foi obtido com o incremento da proporção catalisador/biomassa e da temperatura de operação. A maior seletividade para hidrocarbonetos aromáticos foi alcançada com a razão catalisador/biomassa de 10:1 e na temperatura de pirólise de 923 K.

Quando foi empregada a temperatura de reação de 723 K, independentemente da proporção catalisador/biomassa, foi observado apenas aumento discreto na produção de hidrocarbonetos aromáticos em relação à pirólise não catalítica. Para a temperatura de 823 K, a proporção catalisador/biomassa 1:1 conduziu a pequeno aumento na formação de

hidrocarbonetos aromáticos, para as condições 5:1 e 10:1 esse aumento foi mais evidenciado, chegando ao máximo de 18,69% na proporção 10:1. Já quando a pirólise catalítica foi realizada na temperatura de 923 K, a seletividade para hidrocarbonetos aromáticos aumentou consideravelmente, independentemente da proporção catalisador/biomassa, obtendo o máximo de 57,84% na proporção 10:1.

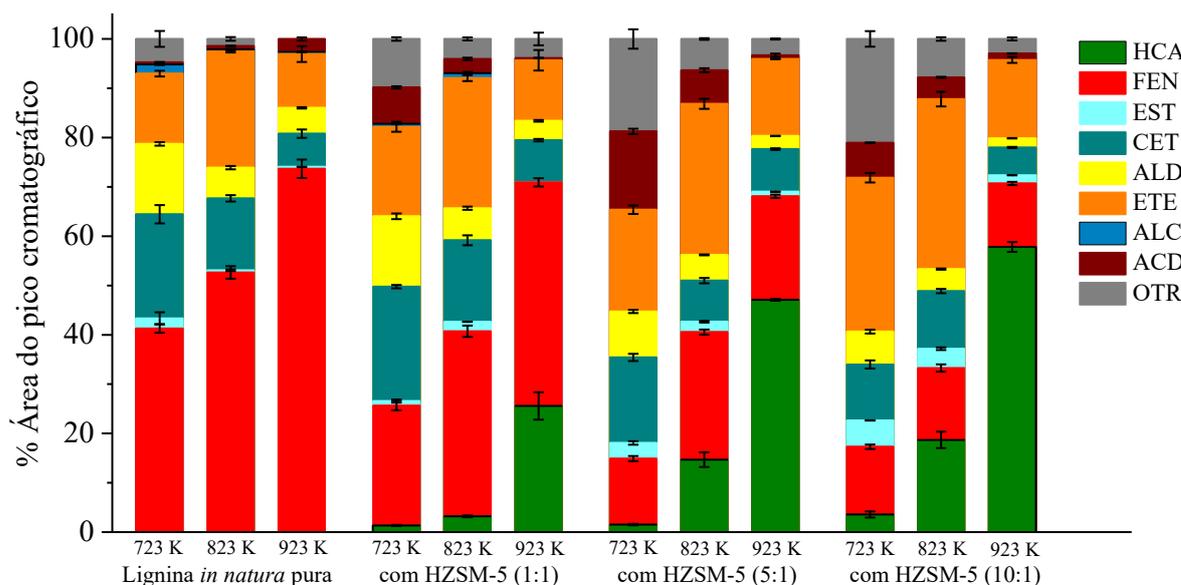


Figura 4.24: Pirólise catalítica da lignina Kraft industrial com zeólita HZSM-5.

A zeólita HZSM-5 pode promover a dissociação, desoxidação, descarboxilação, descarbonilação e desoxigenação dos compostos oxigenados presentes nos vapores da pirólise da lignina, diminuindo o seu conteúdo, devido à forte acidez e ao grande número de sítios ácidos presentes no catalisador, o que favorece a formação dos compostos aromáticos por reações de aromatização e isomerização (KIM e CHOI, 2019; CARLSON *et al.*, 2011). Além da distribuição dos sítios ácidos, a estrutura porosa complexa das zeólitas também desempenha papel importante no processo de conversão térmica e na seletividade de hidrocarbonetos (JAE *et al.*, 2011).

Como a zeólita HZSM-5 mostrou-se eficiente na seletividade para hidrocarbonetos aromáticos, conforme mostra a Figura 4.24, o incremento da proporção de catalisador ocasionou também a diminuição dos compostos fenólicos e das cetonas, contribuindo na redução dos conteúdos dos compostos oxigenados da pirólise da lignina Kraft industrial. Desta forma, a produção dos compostos fenólicos que foram 74% a 923 K na micropirólise da lignina pura (Figura 4.22) e 45,34% a 923 K na proporção 1:1 (Figura 4.24) foi reduzida para 13,72% (média entre as três temperaturas) obtido na proporção 10:1 (Figura 4.24). Já a formação de

cetonas que foram de 23,21% a 723 K, 16,53% a 823 K e 8,56% a 923 K na proporção 1:1 foi reduzida para 11,34% a 723 K, 11,70% a 823 K e 5,62% a 923 K na proporção de 10:1 (Figura 4.24).

Durante a pirólise catalítica da lignina, o catalisador HZSM-5 promoveu a desoxigenação dos fenóis para formar hidrocarbonetos aromáticos. O teor de fenóis diminuiu na presença de catalisador, principalmente atribuído ao fato de que estes compostos podem se difundir dentro dos poros da zeólita (CHEN *et al.*, 2016).

O catalisador HZSM-5 conduziu ao aumento da seletividade para os hidrocarbonetos aromáticos xileno (18,16%), tolueno (11,22%), 1-metilnaftaleno (10,50%), benzeno (7,35%), naftaleno (5,42%) e outros, devido principalmente à redução dos compostos 2,6-dimetoxifenol (siringol), 3-metoxi-1,2-benzenodiol, 2-metoxi-4-metilfenol (creosol), 2-metoxifenol (guaiacol). De acordo com Santana Júnior (2018), os hidrocarbonetos aromáticos formados durante a pirólise catalítica da lignina Kraft industrial com a zeólita HZSM-5 podem ser utilizados como componentes da gasolina, solventes ou como matérias-primas para químicos diversos de alto valor agregado.

O benzeno é um composto usado principalmente como matéria-prima na produção de etilbenzeno que em seguida é transformado em estireno; e de cumeno usado como precursor na produção de fenol. É utilizado também na produção de ciclohexano, um antecessor do náilon. Já o tolueno é usado em fluxos de refinaria, como mistura de gasolina para melhoria da octanagem do combustível. O xileno é amplamente utilizado na produção de garrafas plásticas e roupas de poliéster e como solvente com variedade de aplicações, desde limpeza de placas de circuito até tintas e vernizes diluídos. O xileno pode ser usado em fluxos de refinaria para mistura de gasolina ou ainda separado por isômeros para aplicações químicas (GAURH e PRAMANIK, 2018).

Mullen e Boateng (2010) realizaram a pirólise catalítica da lignina de quatro fontes diferentes com HZSM-5 no sistema Py-GC/MS a 923 K. Os autores verificaram que a seletividade para hidrocarbonetos aromáticos varia com a composição da lignina e que a principal rota para a produção de hidrocarbonetos, com a zeólita HZSM-5, é provavelmente o aumento da eficiência de despolimerização que libera e converte os ligantes alifáticos de lignina, seguido de aromatização.

Ohra-Aho; Linnekoski (2015) estudaram a pirólise catalítica da lignina Kraft e da madeira de pinho silvestre a 873 K utilizando como catalisadores as zeólitas HZSM-5 e Y; e o Pd/C na proporção catalisador/biomassa de 1:1. Os autores observaram aumento na formação de hidrocarbonetos utilizando as zeólitas quando comparada com a pirólise não catalítica.

Notaram também que a formação de hidrocarbonetos foi menor com a lignina Kraft que com a madeira de pinheiro silvestre. Entretanto, todos os catalisadores foram capazes de promover a desoxigenação dos vapores pirolíticos.

Chen *et al.* (2021) realizaram a pirólise catalítica a 773 K da serragem e do resíduo de sorgo com a aplicação do catalisador HZSM-5 nas proporções catalisador/biomassa de 0:1; 1:1; 5:1 e 10:1. Os autores notaram que o aumento no rendimento de hidrocarbonetos aromáticos é influenciado pela adição do catalisador, obtendo o máximo de 32,95% na pirólise da serragem e 43,70% na pirólise do resíduo de sorgo. Desta forma, a zeólita HZSM-5 proporciona a formação de hidrocarbonetos aromáticos durante a pirólise de resíduos de biomassa.

4.5.3.2 Pentóxido de nióbio hidratado (HY-340)

Na literatura sobre pirólise, poucos trabalhos relatam a utilização do pentóxido de nióbio hidratado (HY-340). Esse pode ser um bom catalisador para reações que envolvem moléculas de água, devido à sua alta acidez e sua forte interação metal-suporte, que é requisito para catalisadores ativos e estáveis, podendo ser usado em processos de pirólise (SIMÃO *et al.*, 2018).

A pirólise analítica catalítica da lignina Kraft industrial com a utilização do catalisador HY-340 também foi empregada para avaliar a desoxigenação dos compostos oxigenados e formação de hidrocarbonetos aromáticos. Foram analisados os efeitos da adição do catalisador HY-340 nas proporções catalisador/biomassa (1:1, 5:1 e 10:1) e do incremento na temperatura de reação (723, 823 e 923 K), semelhante ao procedimento utilizado com o catalisador HZSM-5. Os compostos identificados nos cromatogramas obtidos foram agrupados em hidrocarbonetos aromáticos (HCA), fenóis (FEN), ésteres (EST), cetonas (CET), aldeídos (ALD), éteres (ETE), sulfonados (SLF), ácidos (ACD) e outros (OTR). As médias e os desvios padrão referentes à porcentagem de área do pico cromatográfico de cada grupo de compostos foram calculados e estão apresentados na Figura 4.25 e tabelados no Apêndice F.

Na Figura 4.25, verificou-se o efeito da adição do catalisador HY-340 e da temperatura de reação na pirólise catalítica da lignina Kraft industrial. Esses experimentos catalíticos possibilitaram a formação de hidrocarbonetos aromáticos. Nota-se também que o aumento na formação de hidrocarbonetos aromáticos foi obtido com o acréscimo da proporção catalisador/biomassa e da temperatura de operação. As maiores seletividades para hidrocarbonetos aromáticos foram alcançadas com a razão catalisador/biomassa de 10:1 e nas temperaturas de 823 K e 923 K.

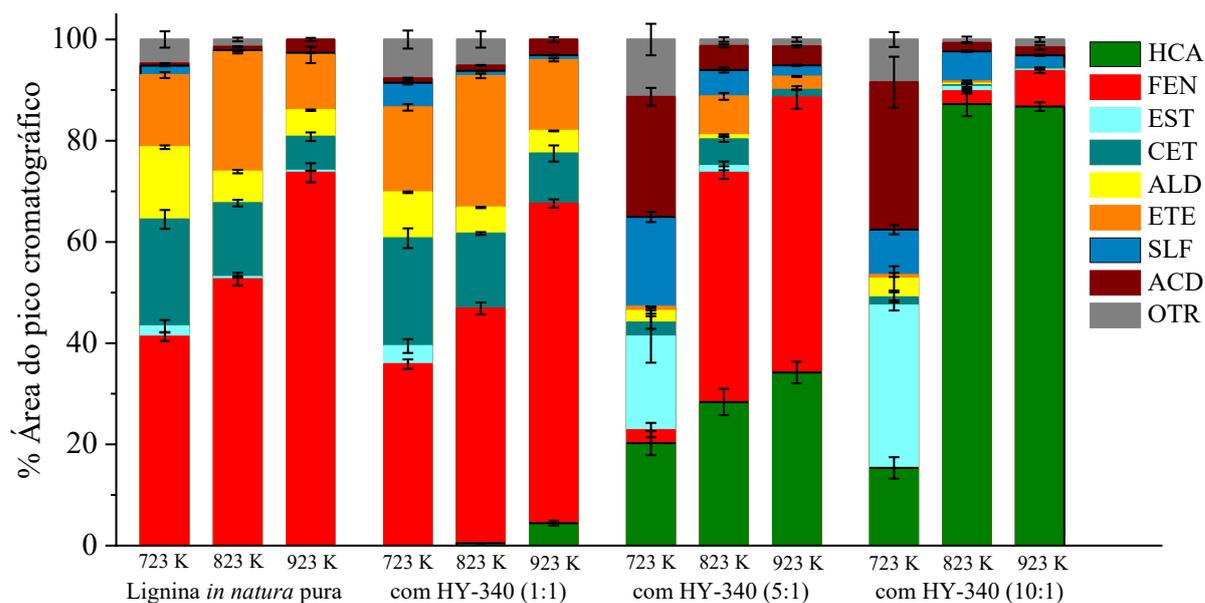


Figura 4.25: Pirólise catalítica da lignina Kraft industrial com HY-340.

Quando foi empregada a proporção catalisador/biomassa 1:1 na temperatura de reação de 723 e 823 K não foi observada a produção de hidrocarbonetos aromáticos. Já a temperatura de 923 K apresentou aumento discreto na formação de hidrocarbonetos aromáticos em relação à pirólise não catalítica; obtendo apenas 4,43% desses compostos.

Para a proporção catalisador/biomassa 5:1, pode-se observar que o incremento da temperatura de reação conduziu ao aumento na formação de hidrocarbonetos aromáticos, obtendo seletividade de 20,25% em 723 K; 28,37% em 823 K; e 34,20% em 923 K. Quando a pirólise catalítica foi realizada na proporção catalisador/biomassa de 10:1, pode-se notar que a seletividade para hidrocarbonetos aromáticos na temperatura de 723 K foi menor do que na condição 5:1. Já para as temperaturas 823 K e 923 K, a seletividade foi significativa, de modo que nestas condições, a produção de hidrocarbonetos aromáticos foi de 87,24% e 86,75%, respectivamente. Desta forma, a máxima seletividade pode ser obtida a 723 K proporcionando redução do custo do processo quando comparada com 923 K.

A utilização do pentóxido de nióbio como catalisador, proporciona alta atividade catalítica na hidredesoxigenação e desoxigenação da lignina que é atribuída às suas propriedades ácidas especiais, particularmente seus sítios ácidos de Lewis e a estrutura mesoporosa, que pode restringir as reações de repolimerização e promover a difusão molecular (LI *et al.*, 2020).

O HY-340 proporciona a diminuição na formação de oxigenados em resposta do aumento das proporções catalisador/biomassa. O bom desempenho desse catalisador pode ser atribuído à capacidade de um óxido de metal de transição de quebrar a ligação C–O e atuar

como catalisador ácido sólido para desidratação. Os óxidos contendo nióbio exibem alta atividade, seletividade e estabilidade para muitos ácidos da catálise, especialmente para hidrogenólise, desidratação e reações de hidroxigenação (CARVALHO *et al.*, 2020).

O acréscimo na proporção catalisador/biomassa juntamente com o aumento da temperatura de pirólise acarretou no incremento da seletividade para os hidrocarbonetos aromáticos benzeno e derivados, tolueno, etilbenzeno, xileno e outros, devido principalmente à redução dos compostos 2,6-dimetoxifenol (siringol), 3-metoxi-1,2-benzenodiol, 2-metoxi-4-metilfenol (creosol), 2-metoxifenol (guaiacol).

Os compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) são valiosos e de extremo interesse comercial. Esses podem ser obtidos por pirólise e são amplamente utilizados na produção de tintas e vernizes, adesivos, diluentes, tintas, produtos de borracha, cosméticos, produtos farmacêuticos e outras indústrias químicas e petroquímicas. Além disso, os hidrocarbonetos mais leves têm maior volatilidade, o que é adequado para aplicações comerciais como combustíveis (AHAMED *et al.*, 2021).

Nos experimentos com o catalisador HY-340 também observou a formação de compostos sulfonados, como por exemplo, o dimetil dissulfeto (DMDS) e o tiofeno. O DMDS é um sulfúrico volátil que possui atividade repelente, ação nematicida e desinfectante do solo (SALOMÃO, 2012).

Carvalho *et al.* (2020) realizaram a pirólise catalítica do bagaço de sorgo utilizando o catalisador HY-340 nas razões catalisador/biomassa de 1:1; 2:1; 5:1 e 10:1, nas temperaturas 723, 823 e 923 K. Os autores notaram que houve o aumento na formação de furanos com a adição do HY-340 nas razões de 1:1 e 2:1 e a diminuição dos compostos oxigenados em resposta ao aumento das razões catalisador/biomassa em todas as temperaturas. Relataram conteúdos de 54% de olefinas nos testes com relações catalisador/biomassa de 2:1 e 5:1 a 923 K.

Li *et al.* (2020) usaram o pentóxido de nióbio como catalisador na pirólise catalítica da lignina de hidrólise enzimática. Foram utilizadas as proporções catalisador/biomassa de 1:1; 3:1; 5:1; 7:1 e 9:1; com faixa de temperatura de pirólise de 773 – 923 K. Os autores observaram que o rendimento foi de 11,2% em massa de hidrocarbonetos aromáticos e os hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos obtiveram rendimento de 94% nas condições otimizadas: proporção catalisador/biomassa de 9:1 e temperatura de 923 K.

4.6 Planejamento fatorial

Para avaliar a influência da temperatura de pirólise e razão catalisador/biomassa na desoxigenação dos produtos da pirólise da lignina Kraft industrial e, conseqüentemente, produção de hidrocarbonetos aromáticos, foram realizados planejamentos fatoriais 3^k para as amostras de ligninas torrificadas utilizando os catalisadores HSZM-5 e HY-340.

Mahadevan *et al.* (2016) observaram que a torrefação da lignina ocasionou pequeno aumento no conteúdo de carbono juntamente com diminuição correspondente no conteúdo de oxigênio. A partir desta observação e dos resultados apresentados na Tabela (4.10), nesta seção foi possível reduzir a razão catalisador/biomassa na pirólise catalítica da lignina torrificada.

Nos planejamentos foram utilizadas as razões catalisador/biomassa de 1:1, 3:1 e 5:1 mg de catalisador/mg de biomassa, ou seja, valores inferiores aos utilizados na micropirólise da lignina *in natura*, pois uma pequena fração do teor de oxigênio foi reduzida no processo de torrefação e a desoxigenação dos vapores pirolíticos pode ser obtida com menores razões catalisador/biomassa, reduzindo o custo operacional.

Os compostos gerados na pirólise catalítica da lignina Kraft industrial após torrefação foram identificados e contabilizou-se a porcentagem de área dos hidrocarbonetos aromáticos formados em cada condição experimental.

Nas Tabelas 4.29–34 estão apresentados os resultados da porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos (%HCA) obtidos nos planejamentos das ligninas torrificadas com a zeólita HZSM-5 e com o ácido nióbio HY-340.

Tabela 4.29: Planejamento fatorial da Lignina493 para HZSM-5.

EXP.	x_1	x_2	%HCA	%HCA	Média de %HCA	Desvio Padrão
1	-1	-1	2,66	2,64	2,65	0,01
2	0	-1	18,34	18,29	18,32	0,02
3	1	-1	31,99	32,84	32,42	0,43
4	-1	0	1,60	2,36	1,98	0,38
5	0	0	21,86	22,20	22,03	0,17
6	1	0	41,35	41,37	41,36	0,01
7	-1	1	5,04	6,05	5,55	0,51
8	0	1	18,99	22,51	20,75	1,76
9	1	1	40,79	43,11	41,95	1,16

Tabela 4.30: Planejamento fatorial da Lignina533 para HZSM-5.

EXP.	x_1	x_2	%HCA	%HCA	Média de %HCA	Desvio Padrão
1	-1	-1	2,61	1,10	1,86	0,76
2	0	-1	13,47	13,99	13,73	0,26
3	1	-1	33,77	34,13	33,95	0,18
4	-1	0	3,78	4,08	3,93	0,15
5	0	0	27,10	24,14	25,62	1,48
6	1	0	47,53	52,90	50,22	2,69
7	-1	1	25,51	23,34	24,43	1,09
8	0	1	35,89	33,90	34,90	1,00
9	1	1	52,14	55,30	53,72	1,58

Tabela 4.31: Planejamento fatorial da Lignina573 para HZSM-5.

EXP.	x_1	x_2	%HCA	%HCA	Média de %HCA	Desvio Padrão
1	-1	-1	1,72	1,81	1,77	0,05
2	0	-1	23,03	23,54	23,29	0,25
3	1	-1	42,67	45,10	43,89	1,22
4	-1	0	42,46	45,71	44,09	1,63
5	0	0	77,26	76,03	76,65	0,62
6	1	0	75,60	70,64	73,12	2,48
7	-1	1	65,28	68,28	66,78	1,50
8	0	1	93,48	92,19	92,84	0,65
9	1	1	90,56	85,34	87,95	2,61

Tabela 4.32: Planejamento fatorial da Lignina493 para HY-340.

EXP.	x_1	x_2	%HCA	%HCA	Média de %HCA	Desvio Padrão
1	-1	-1	1,08	1,58	1,33	0,25
2	0	-1	3,12	3,05	3,09	0,04
3	1	-1	4,16	5,26	4,71	0,55
4	-1	0	7,73	6,94	7,34	0,40
5	0	0	3,12	2,66	2,89	0,23
6	1	0	4,59	4,35	4,47	0,12
7	-1	1	30,96	27,61	29,29	1,68
8	0	1	8,03	9,38	8,71	0,68
9	1	1	20,33	19,48	19,91	0,42

Tabela 4.33: Planejamento fatorial da Lignina533 para HY-340.

EXP.	x_1	x_2	%HCA	%HCA	Média de %HCA	Desvio Padrão
1	-1	-1	0,38	0,54	0,46	0,08
2	0	-1	0,55	0,74	0,65	0,10
3	1	-1	1,07	1,22	1,15	0,08
4	-1	0	31,66	30,98	31,32	0,34
5	0	0	6,70	6,84	7,31	0,61
6	1	0	11,32	11,91	11,62	0,30
7	-1	1	42,08	48,23	45,16	3,08
8	0	1	50,60	49,44	50,02	0,58
9	1	1	47,28	50,61	48,95	1,67

Tabela 4.34: Planejamento fatorial da Lignina573 para HY-340.

EXP.	x_1	x_2	%HCA	%HCA	Média de %HCA	Desvio Padrão
1	-1	-1	3,26	3,55	3,41	0,15
2	0	-1	5,56	5,19	5,38	0,19
3	1	-1	5,48	6,02	5,75	0,27
4	-1	0	55,01	56,71	55,86	0,85
5	0	0	70,92	68,63	69,78	1,15
6	1	0	60,85	56,49	58,67	2,18
7	-1	1	79,27	78,29	78,78	0,49
8	0	1	86,34	89,09	87,72	1,38
9	1	1	89,06	90,98	90,02	0,96

Na análise das Tabelas 4.29–31, notou-se que os experimentos que obtiveram as máximas porcentagens de hidrocarbonetos nos planejamentos com a zeólita HZSM-5 foram o experimento 9 para a Lignina493 (41,95%) e Lignina533 (53,72%) que corresponde a temperatura de pirólise de 923 K e a razão catalisador/biomassa de 5:1; e o experimento 8 para a Lignina573 (92,84%) que corresponde a temperatura de pirólise de 823 K e a razão catalisador/biomassa de 5:1.

Enquanto que na análise das Tabelas 4.32–34, verificou-se que as máximas porcentagens de hidrocarbonetos aromáticos com o HY-340 foram obtidas no experimento 7 para a Lignina493 (29,29%); no experimento 8 para a Lignina533 (50,02%) e no experimento 9 para a Lignina573 (90,02%), cujos experimentos correspondem a temperatura de pirólise de 723, 823 e 923 K, respectivamente; e razão catalisador/biomassa de 5:1.

Ainda de acordo com as Tabelas 4.29–34, observou-se que o aumento da temperatura de torrefação foi benéfico na produção de hidrocarbonetos aromáticos, de modo que a seletividade aumentou de 41,95% com a Lignina493 para 92,84% com a Lignina573 e de 29,29% com a Lignina493 para 90,02 com a Lignina573 com a zeólita HZSM-5 e o nióbio HY-340, respectivamente.

Verificou-se que a Lignina573 obteve as maiores seletividades para hidrocarbonetos aromáticos com os catalisadores HZSM-5 (92,84%) e HY-340 (90,02%) na razão catalisador/biomassa de 5:1. Esses resultados são melhores que os obtidos com a lignina *in natura* (Figuras 4.24–25) com HZSM-5 (57,84%) e HY-340 (87,24%) na razão catalisador/biomassa de 10:1. Desta forma, esses resultados mostram que o processo de torrefação da lignina contribui para a redução do uso de catalisador na pirólise catalítica, proporcionando máxima desoxigenação dos vapores da pirólise e consequente seletividade para hidrocarbonetos aromáticos com razão catalisador/biomassa inferior ao requerido pela lignina *in natura*, contribuindo para a redução do custo operacional.

Os resultados mostram a tendência de que o incremento das variáveis independentes, em ambos planejamentos, contribuíram para o aumento da porcentagem de área do pico cromatográfico dos hidrocarbonetos aromáticos, ou seja, proporcionaram a desoxigenação dos vapores da pirólise da lignina Kraft industrial torrificadas.

Os testes com ambos os catalisadores demonstraram o aumento da razão catalisador/biomassa para 5 foi essencial para alcançar a máxima desoxigenação e, por conseguinte, obtenção da maior porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos. Na literatura, artigos que retratam a utilização do ácido nióbio juntamente com a biomassa torrificada no processo de pirólise catalítica são escassos.

De acordo com Chen *et al.* (2016), o aumento da temperatura de torrefação e a presença da zeólita HZSM-5 contribuíram para o aumento da formação de hidrocarbonetos aromáticos durante a pirólise, indicando que o catalisador e a temperatura de torrefação favoreceram a desoxigenação do bio-óleo para a produção de hidrocarbonetos aromáticos.

Adhikari *et al.* (2014) afirmam que a acidez do catalisador (HZSM-5) foi considerada altamente favorável para a produção de hidrocarbonetos aromáticos durante a pirólise da lignina após torrefação. Deste modo, grande quantidade de hidrocarbonetos aromáticos (~35%) foi produzida a partir da pirólise de lignina torrificada a 498 K usando HZSM-5, na proporção catalisador/biomassa de 4:1, a 873 K. Este estudo mostrou que a torrefação favoreceu a alta produção de hidrocarbonetos aromáticos a partir da pirólise catalítica da lignina.

Já Mahadevan *et al.* (2016) realizaram a pirólise analítica catalítica *in situ* a 773 K das ligninas (pinus e switchgrass) *in natura* e torrificadas (entre 423 – 498 K) na proporção de lignina para catalisador (HZSM-5) de 1:4 e observaram que o processo de torrefação afetou negativamente a produção de hidrocarbonetos em comparação com a pirólise da lignina *in natura*, resultando em perda significativa no rendimento de hidrocarbonetos aromáticos com aumento da temperatura de torrefação, de 11,6 a 4,9% para lignina de pinus; e de 10,4% a 7,1% para lignina de switchgrass. Entretanto, segundo Huang *et al.* (2022), o processo de pirólise da lignina é muito complexo e depende de vários fatores, dentre eles a fonte da lignina e suas propriedades físico-químicas.

A partir dos resultados dispostos nas Tabelas 4.29–34, determinou-se os parâmetros da Equação 3.25 para os planejamentos experimentais. As Equações de Regressão que representam a porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos em relação às variáveis independentes na forma codificada para o nível de confiabilidade de 95% empregando a zeólita HZSM-5 e o nióbio HY-340 para cada amostra de lignina torrificada, são mostradas nas Equações 4.5–10, respectivamente. Os coeficientes de determinação (R^2) foram de 0,98; 0,95; 0,98; 0,84; 0,92 e 0,99 para as Equações 4.5–10, respectivamente. Dentro do nível de confiabilidade estabelecido, alguns dos parâmetros das equações empíricas não possuem relevância estatística. Desta forma, apenas os parâmetros significativos estão apresentados nas equações. No Apêndice G são apresentadas as tabelas das regressões múltiplas com os valores dos parâmetros e dos níveis de significância (p -level) para o modelo completo e reduzido.

$$\%HCA_{\text{HZSM-5}}^{\text{Lignina493}} (\%) = 20,78 + (17,59 \quad 2,78) \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 0 & 0,58 \\ 0,58 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

$$\%HCA_{\text{HZSM-5}}^{\text{Lignina533}} (\%) = 26,93 + (17,95 \quad 10,58) \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

$$\%HCA_{\text{HZSM-5}}^{\text{Lignina573}} (\%) = 72,17 + (15,39 \quad 29,77) \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} -11,32 & -2,62 \\ -2,62 & -11,87 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

$$\%HCA_{\text{HY-340}}^{\text{Lignina493}} (\%) = 8,12 + \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 6,27 & -1,56 \\ -1,56 & 6,28 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

$$\%HCA_{\text{HY-340}}^{\text{Lignina533}} (\%) = 16,57 + (0 \quad 23,64) \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 7,83 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

$$\%HCA_{\text{HY-340}}^{\text{Lignina573}} (\%) = 65,13 + (2,73 \quad 40,33) \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} -5,54 & 0 \\ 0 & -16,26 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

Observou-se através das Equações 4.5–10 que as Equações de Regressão obtidas para as amostras de ligninas torrificadas exibiram comportamentos distintos, ou seja, nenhum dos modelos apresentaram os mesmos parâmetros significativos para o intervalo de confiança (95%) estabelecido. Esses resultados mostram que as seletividades para hidrocarbonetos aromáticos podem variar com as amostras de ligninas torrificadas, temperaturas de pirólise e catalisadores escolhidos. Algumas variáveis não controláveis podem estar relacionados com esses resultados, como por exemplo, a massa reacional (voláteis) em cada condição experimental, a ocorrência de reações secundárias, entre outras.

Para a Lignina493 com HZSM-5 (Equação 4.5), verificou-se que os efeitos lineares das variáveis independentes e a interação entre elas foram significativos e apresentaram efeitos positivo sobre a porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos. Em condições operacionais médias, a temperatura de pirólise (x_1) exerceu o maior efeito sobre a produção de hidrocarbonetos aromáticos. Desta forma, o efeito da temperatura de pirólise foi cerca de 6,33 vezes maior que o efeito desempenhado pela razão catalisador/biomassa (x_2) na produção de hidrocarbonetos aromáticos. Entretanto, para Lignina493 com HY-340 (Equação 4.8), notou-se que os efeitos lineares não foram significativos, de modo que os efeitos quadráticos das variáveis independentes proporcionam o aumento da porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos e a interação das variáveis possuiu efeito contrário.

Para a Lignina533 com HZSM-5 (Equação 4.6), apenas os efeitos lineares das variáveis independentes foram significativos e positivos para a seletividade de hidrocarbonetos aromáticos. Em condições operacionais médias, a temperatura de pirólise (x_1) apresentou o maior efeito sobre a produção de hidrocarbonetos aromáticos e foi 1,70 vezes maior que o efeito desempenhado pela razão catalisador/biomassa (x_2). Enquanto que para Lignina533 com HY-340 (Equação 4.9), observou-se os efeitos (linear e quadrático) da razão catalisador/biomassa (x_2) foram significativos e positivos para a formação de hidrocarbonetos aromáticos.

Para a Lignina573 com HZSM-5 (Equação 4.7), notou-se que todos os efeitos (lineares, quadráticos e de interação) das variáveis independentes foram significativos, de modo que os efeitos lineares foram positivos para a seletividade de hidrocarbonetos aromáticos e os demais efeitos (quadráticos e de interação) foram negativos. Em condições operacionais médias, a razão catalisador/biomassa (x_2) exerceu o maior efeito sobre a produção de hidrocarbonetos aromáticos. Desta forma, o efeito da razão catalisador/biomassa foi cerca de 1,93 vezes maior que o efeito desempenhado pela temperatura de pirólise (x_1) na produção de hidrocarbonetos aromáticos.

Entretanto, para Lignina573 com HY-340 (Equação 4.10), verificou-se que os efeitos lineares e quadráticos das variáveis independentes foram significativos. As variáveis lineares (x_1 e x_2) apresentaram efeito positivo e as variáveis quadráticas (x_1^2 e x_2^2) efeito negativo sobre a porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos. Em condições operacionais médias, a razão catalisador/biomassa (x_2) exerceu o maior efeito sobre a produção de hidrocarbonetos aromáticos e, conseqüentemente, desoxigenação dos vapores. Desta forma, o efeito da razão catalisador/biomassa foi cerca de 14,77 vezes maior que o efeito desempenhado pela temperatura de pirólise (x_1) na produção de hidrocarbonetos aromáticos.

A análise dos contornos pôde ser utilizada a partir da regressão dos dados experimentais e das Equações 4.5–10. Os contornos foram plotados para os planejamentos das ligninas torrificadas, conforme mostrado na Figura 4.26.

Nos contornos (Figura 4.26) notou-se a influência das variáveis independentes na porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos para cada planejamento das ligninas torrificadas. Para a Lignina493, verificou-se na Figura 4.26 (a) que a temperatura de pirólise (x_1) exerceu o maior efeito sobre a seletividade para hidrocarbonetos aromáticos. Enquanto na Figura 4.26 (d) verificou-se que a razão catalisador/biomassa (x_2) e as variáveis quadráticas (x_1^2 e x_2^2) exerceram efeito positivo sobre a porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos.

Para a Lignina533, notou-se na Figura 4.26 (b) que as variáveis independentes atuaram positivamente na formação de hidrocarbonetos aromáticos. O incremento das variáveis independentes contribuiu para o aumento da porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos, obtendo o máximo desta resposta com as variáveis nos níveis máximos. Enquanto na Figura 4.26 (e) observou-se que a temperatura de pirólise (x_1) não apresentou efeito significativo sobre a porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos.

Para a Lignina573, verificou-se na Figura 4.26 (c) que ambas as variáveis independentes, temperatura de pirólise (x_1) e razão catalisador/biomassa (x_2), exerceram efeito positivo sobre a porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos e, conseqüentemente, desoxigenação dos vapores pirolíticos. Deste modo, o incremento das variáveis independentes contribuiu para o aumento da porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos, obtendo o máximo de hidrocarbonetos aromáticos com as variáveis nos níveis máximos. Já para o planejamento da Lignina573 com o HY-340, conforme mostrado na Figura 4.26 (f), verificou-se que as variáveis independentes possuem efeito positivo sobre a resposta, entretanto notou-se que a razão catalisador/biomassa (x_2) exerce maior influência sobre a porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos.

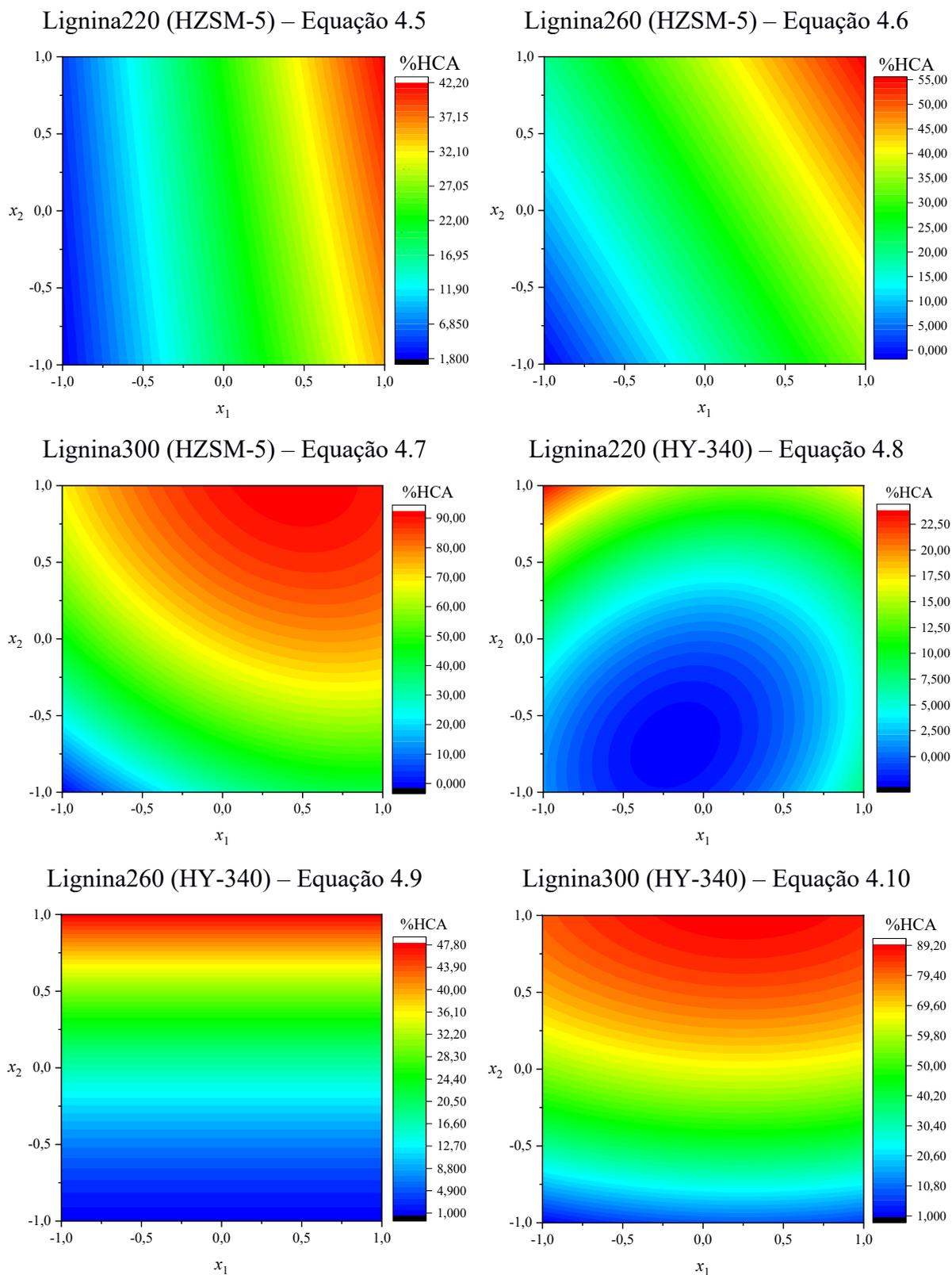


Figura 4.26: Análise de contorno dos modelos empíricos.

A partir das Equações de Regressão, conforme mostradas nas Equações 4.5-10, obtidos por meio dos planejamentos experimentais para as amostras de ligninas torrificadas, realizou-se as otimizações baseadas em confiabilidade utilizando o algoritmo *Multi-objective Optimization Differential Evolution* (MODE) (GARCIA *et al.*, 2020; LOBATO, 2008). Os objetivos das otimizações foram a maximização da porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos. Na Tabela 4.35 são mostrados os resultados obtidos nas otimizações das Equações 4.5-10.

Tabela 4.35: Resultados das otimizações.

Material	Equação	x_1	x_2	%HCA
Lignina493	4.5	1,00	1,00	42,01
Lignina533	4.6	1,00	1,00	55,46
Lignina573	4.7	0,45	1,00	92,35
Lignina493	4.8	-1,00	1,00	23,86
Lignina533	4.9	–	1,00	48,04
Lignina573	4.10	-0,25	1,00	89,40

De acordo com a Tabela 4.35, verificou-se que as maiores porcentagens de hidrocarbonetos aromáticos foram observadas com a Lignina573. Além disso, notou-se também que para todas as otimizações a variável razão catalisador/biomassa (x_2) foi obtida no nível máximo (+1). Esses resultados eram esperados e estão de acordo com as análises de pirólise analítica catalítica anteriormente descritas.

Em busca de diminuir o consumo de catalisador nos testes de pirólise e, conseqüentemente, reduzir o custo operacional, realizou-se novamente as otimizações para tentar maximizar as porcentagens de hidrocarbonetos aromáticos com os menores consumos de catalisadores. Para tanto, foram obtidas a população de soluções e como critério de seleção, considerou-se as porcentagens de hidrocarbonetos aromáticos obtidas com redução da seletividade de aproximadamente 10% em relação aos valores apresentados na Tabela 4.35. Dessa forma, na Tabela 4.36 são mostrados os resultados da otimização com redução de 10% nas porcentagens de hidrocarbonetos aromáticos.

Tabela 4.36: Resultados das otimizações com redução de 10%.

Material	Equação	x_1	x_2	%HCA
Lignina493	4.5	1,00	-0,16	37,74
Lignina533	4.6	1,00	0,52	50,27
Lignina573	4.7	0,82	0,34	84,38
Lignina493	4.8	-0,99	0,90	21,35
Lignina533	4.9	–	0,91	44,53
Lignina573	4.10	0,30	0,52	81,76

Os resultados apresentados na Tabela 4.36 mostraram a redução nos níveis da razão catalisadores/biomassa e, conseqüentemente, redução na seletividade para hidrocarbonetos aromáticos, conforme foi proposto. Para a Lignina573, notou-se que a redução da razão catalisador/biomassa manteve elevada seletividade para hidrocarbonetos aromáticos e contribuiu para a diminuição do custo de operação.

4.7 Pirólise rápida no reator de leito fluidizado borbulhante

4.7.1 Propriedades do bio-óleo

O bio-óleo produzido no ensaio de pirólise rápida (823 K) da lignina Kraft industrial torrificada a 573 K (Lignina573) foi caracterizado e os resultados estão mostrados na Tabela 4.37.

Tabela 4.37: Propriedades do bio-óleo obtido na pirólise rápida da Lignina573.

Propriedade	Bio-óleo
pH	2,30 ± 0,01
Densidade (g cm ⁻³)	1,21 ± 0,00
Teor de água (%)	24,31 ± 0,37
Viscosidade (313 K, cP)	17,43 ± 1,56

O bio-óleo proveniente da pirólise rápida pode apresentar diferentes propriedades e variabilidade de composição, que dependem fortemente da composição físico-química da biomassa (MIRANDA *et al.*, 2021).

O bio-óleo produzido apresentou pH baixo provavelmente devido à presença de compostos oxigenados que ocasionam elevada acidez (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004). Entretanto, esse pH está de acordo com o valor reportado na literatura para óleo de madeira (2,2 – 4,1) e o bio-óleo bruto derivado de madeira (2,5). O caráter ácido do bio-óleo inviabiliza sua aplicação em função dos possíveis danos em equipamentos e instalações do reator (BRIDGWATER, 2018; PAPARI e HAWBOLDT, 2018; BERTERO *et al.*, 2012).

A densidade do bio-óleo da Lignina573 está de acordo com a reportada na literatura para bio-óleos, que é de $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ e superior à do óleo combustível leve, que é de $0,85 \text{ g cm}^{-3}$ (DEMIRBAS, 2009). A densidade do óleo de madeira é de $1,13 - 1,24 \text{ g cm}^{-3}$ e para o bio-óleo bruto derivado de madeira $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ (BRIDGWATER, 2018; PAPARI e HAWBOLDT, 2018).

O elevado teor de água apresentado é resultante da umidade original na matéria-prima e produto das reações de desidratação que ocorrem durante a pirólise (ALVAREZ *et al.*, 2014). Embora a água presente no bio-óleo melhore as características de fluidez, contribui para a redução do poder calorífico, dificuldade de ignição e diminuindo a taxa de combustão em comparação ao combustível diesel (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004; ZHANG *et al.*, 2007). O teor de água do bio-óleo proveniente da pirólise rápida da Lignina573 está de acordo com o valor reportado para óleo de madeira (13 – 33%) e para o bio-óleo bruto derivado de madeira (25%).

A viscosidade é afetada pelo teor de água presente no bio-óleo. Essa propriedade é importante para o dimensionamento das bombas e tubulações e para a temperatura de operação. A viscosidade dos óleos de pirólise costuma ser elevada devido à ocorrência de reações de polimerização e condensação que resultam na formação de moléculas maiores e, conseqüentemente, no aumento da viscosidade do bio-óleo (DIEBOLD e CZERNIK, 1997).

O bio-óleo da pirólise rápida teve poder calorífico de cerca de $16-17 \text{ MJ kg}^{-1}$, conforme produzido em torno de 25% em massa de água que não pode ser facilmente separada (BRIDGWATER, 2006).

4.7.2 Caracterização dos compostos do bio-óleo via GC/MS

O bio-óleo produzido na pirólise rápida (823 K) da Lignina573 foi caracterizado diluído em metanol via análise de amostra líquida no GC/MS, a fim de identificar os compostos

orgânicos e sua composição semiquantitativa. Na Tabela 4.38 estão apresentados os dez principais compostos (de acordo com a porcentagem de área do pico cromatográfico) do bio-óleo analisado. A identificação dos compostos foi realizada em triplicata e a relação completa das análises está disponível no Apêndice H.

O bio-óleo consiste em uma mistura complexa de compostos alifáticos e aromáticos oxigenados (MIRANDA *et al.*, 2021) resultantes das reações de despolimerização e fragmentação da biomassa. A presença de compostos oxigenados no bio-óleo foi predominante, principalmente os compostos fenólicos, conforme Tabela 4.38.

Tabela 4.38: Principais compostos presentes no bio-óleo obtido na pirólise da Lignina573.

Fórmula	RT (min)	% Área do pico cromatográfico		Compostos
		Média	Desvio Padrão	
$C_7H_8O_2$	32,60	10,57	0,26	2-Metoxifenol (Guaiacol)
$C_8H_{10}O_2$	36,23	1,25	0,07	2-Metoxi-3-metilfenol
$C_8H_{10}O_2$	37,81	9,23	0,03	Creosol
$C_9H_{12}O_2$	41,85	6,56	0,11	4-Etil-2-metoxifenol
$C_{10}H_{14}O_2$	44,63	1,15	0,10	1,4-Dimetoxi-2,3-dimetilbenzeno
$C_{10}H_{14}O_2$	45,75	2,21	0,07	2-Metoxi-4-propilfenol
$C_8H_{10}O_3$	46,99	30,14	0,51	2,6-Dimetoxifenol (Siringol)
$C_9H_{12}O_3$	50,97	16,87	0,25	3,5-Dimetoxi-4-hidroxitolueno
$C_{10}H_{14}O_3$	54,05	11,87	0,17	1,2,3-Trimetoxi-5-metilbenzeno
$C_{10}H_{12}O_4$	57,17	3,31	0,05	Homosiringaldeido

Os compostos oxigenados são frequentemente detectados no bio-óleo proveniente do processo da pirólise de fontes vegetais, e 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). De acordo com Imran *et al.* (2014), a presença de compostos oxigenados e teor de água no bio-óleo contribuem principalmente para a alta acidez, elevada viscosidade, corrosividade, repolimerização e instabilidade no armazenamento. Portanto, é necessário melhorar a qualidade do bio-óleo para atender às rígidas especificações recomendadas para o combustível de transporte.

O principal composto identificado no bio-óleo, com elevada porcentagem de área do pico cromatográfico foi o 2,6-dimetoxifenol; também conhecido como siringol. Santana Júnior (2018) destacou que o siringol é o principal composto responsável pelo aroma defumado na indústria alimentícia.

A determinação das propriedades do bio-óleo juntamente com a identificação dos compostos presentes e, baseando-se nos resultados apresentados na pirólise catalítica (visto anteriormente), ficou evidente a importância da realização do *upgrading* catalítico do bio-óleo da pirólise rápida com a finalidade de melhorar suas propriedades para aplicação como biocombustível para uso em transportes (SILVA, 2020).

Meng *et al.* (2012) estudaram o efeito da torrefação sobre a composição dos bio-óleos de *Pinus taeda* obtidos na pirólise rápida em leito fluidizado a 773 K. Com base na análise GC/MS, os autores verificaram que a composição química dos bio-óleos produzidos com a biomassa após torrefação apresentou altos conteúdos de compostos da lignina, indicando bom potencial para a produção de produtos químicos de base fenólica. Os autores concluíram que a torrefação é uma estratégia de pré-tratamento eficaz para a pirólise rápida a fim de produzir um bio-óleo de alta qualidade.

4.7.3 Comparação do bio-óleo com a pirólise analítica

A comparação dos compostos gerados na temperatura de 823 K na pirólise analítica da lignina Kraft industrial *in natura* e da lignina torrificada (Lignina573) e o bio-óleo produzido na pirólise rápida (823 K) em leito fluidizado da Lignina573 está mostrada na Figura 4.27.

Nas três condições experimentais, foi predominante formação dos compostos oxigenados na composição, principalmente os compostos fenólicos, conforme visualizado na Figura 4.27. Na micropirólise da lignina Kraft industrial *in natura* a porcentagem de compostos fenólicos foi de 52,66%; já na pirólise analítica da Lignina573 foi de 64,87%; enquanto no bio-óleo foi de 78,15%.

De acordo com a literatura, as diferenças na distribuições dos compostos da pirólise analítica da lignina Kraft industrial *in natura* e torrificada quando comparadas com a composição do bio-óleo produzido no reator de leito fluidizado borbulhante podem ser atribuídas à ocorrência de reações secundárias durante o processo de pirólise rápida no reator de leito fluidizado, uma vez que na pirólise analítica, o tempo de residência dos vapores pirolíticos é inferior ao tempo de residência na unidade de pirólise rápida. Desta forma, as

reações secundárias são consideradas negligenciáveis na pirólise analítica (SILVA, 2020; BORÉL, 2018; OLIVEIRA, 2015).

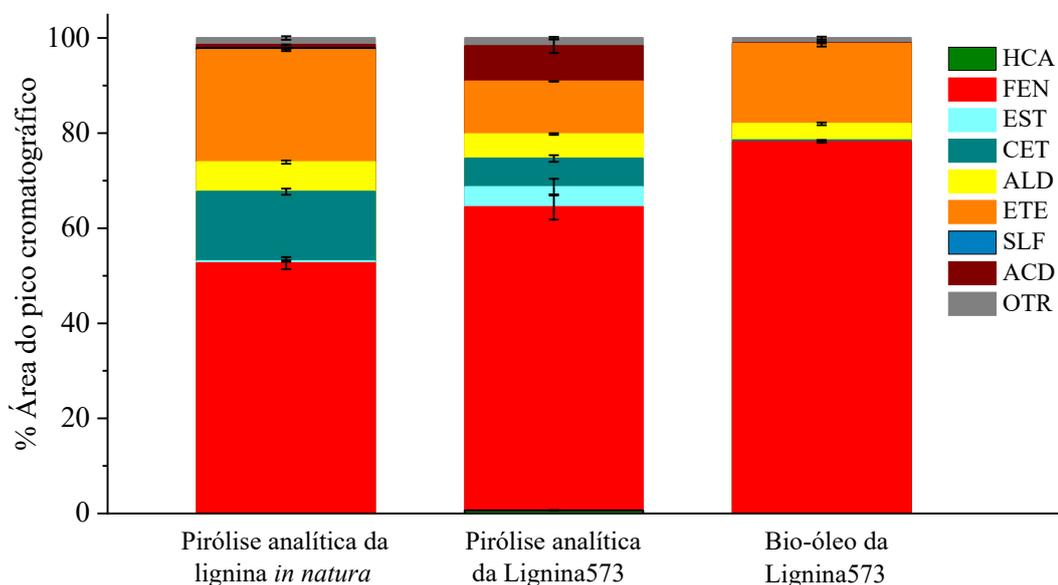


Figura 4.27: Comparação dos produtos formados na micropirólise das ligninas *in natura* e torrificada com os compostos presentes no bio-óleo.

As diferenças de distribuição dos compostos presentes no bio-óleo com os identificados na pirólise analítica também podem ser atribuídas a efeitos de polaridade dos compostos com a fase móvel (metanol) empregada na análise e com a fase estacionária da coluna cromatográfica. Utilizou-se o metanol que é um solvente polar na extração e diluição do bio-óleo para a análise no cromatógrafo.

Conforme verificou-se na Figura 4.27, o bio-óleo da Lignina573 não apresentou elevada formação de ácidos, entretanto, o bio-óleo apresentou alta acidez (Tabela 4.37) que pode ser atribuída à presença dos compostos oxigenados, especialmente os fenóis. De acordo com De Castro *et al.* (2019), a acidez do bio-óleo é devido à presença de compostos oxigenados, como ácidos carboxílicos, fenóis, cresóis, cetonas e aldeídos.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO



este capítulo são abordadas as principais conclusões e as sugestões para trabalhos futuros. Por conseguinte, são abordadas as conclusões referentes a caracterização física, química e térmica das ligninas, a análise termogravimétrica, a pirólise analítica e a caracterização do bio-óleo.

5.1 Conclusão

No presente trabalho foram realizadas as caracterizações física, química e térmicas das amostras de lignina Kraft industrial. Os resultados demonstraram que as ligninas *in natura* e torrificadas possuem características compatíveis ao processo de pirólise, como elevados teores de materiais voláteis (62,57 – 40,95%), de carbono fixo (36,21 – 57,26%), de carbono elementar (53,50 – 72,92%) e poder calorífico superior (25,26 – 26,90 MJ kg⁻¹); e baixos teores de cinzas (1,22 – 1,78%), de umidade (0,93 – 2,86%), de oxigênio (18,35 – 38,50%) e de enxofre (0,91 – 1,60%). Essas características foram potencializadas nas amostras torrificadas em decorrência do pré-tratamento térmico (torrefação) por meio da redução das relações O/C e H/C, exceto para os teores de materiais voláteis e cinzas. Na análise FTIR não foram observadas mudanças significativas nas estruturas químicas devido ao processo de torrefação.

Ainda em relação à caracterização das ligninas, foram observados que as partículas das ligninas são macromoléculas amorfas com morfologia heterogênea. Os principais compostos presentes nas cinzas dessas amostras foram enxofre (S), cálcio (Ca) e potássio (K).

A análise termogravimétrica permitiu a avaliação da degradação térmica das ligninas *in natura* e torrificadas, de modo a compreender o comportamento destas amostras quando submetidas à pirólise. Nesta análise ficou evidenciada a existência de três estágios de decomposição térmica que são desidratação, volatilização e carbonização. O processo de torrefação contribui para redução da faixa de temperatura do estágio de volatilização, além da diminuição da taxa de degradação máxima.

No estudo cinético do estágio de volatilização foram determinadas a tríplice cinética e os parâmetros termodinâmicos do complexo ativado em função da conversão para as ligninas *in natura* e torrificadas. Desta forma, para a lignina *in natura* a E_a foi 106,05 kJ mol⁻¹, o fator pré-exponencial de Arrhenius (A) foi $3,64 \times 10^6$ s⁻¹ e o modelo de degradação térmica foi o N2. Para a Lignina493 a E_a foi 130,91 kJ mol⁻¹, o A foi $3,10 \times 10^8$ s⁻¹ e o modelo de degradação térmica foi o N2. Para a Lignina533 a E_a foi 137,20 kJ mol⁻¹, o A foi $4,10 \times 10^8$ s⁻¹ e o modelo de degradação térmica foi o N2. Para a Lignina573 a E_a foi 176,81 kJ mol⁻¹, o A foi $4,64 \times 10^9$ s⁻¹ e o modelo de degradação térmica foi o D4.

A pirólise analítica (micropirólise), por meio do sistema Py-GC/MS a 723, 823 e 923 K, foi realizada para as amostras de lignina *in natura* e torrificadas. Os vapores produzidos na micropirólise da lignina *in natura* e torrificadas apresentaram elevados teores de compostos oxigenados, principalmente os fenólicos. Para a lignina *in natura*, a produção máxima de fenóis (74%) foi observada a 923 K. A micropirólise demonstrou que não houve a produção de hidrocarbonetos para as amostras de lignina *in natura* e torrificadas, exceto para a Lignina573 que foi observada pequena produção de hidrocarbonetos nas três temperaturas estudadas. O principal composto formado em todas as temperaturas foi o 2,6-dimetoxifenol (siringol) que é de interesse na indústria alimentícia.

A pirólise analítica catalítica foi realizada com os catalisadores (HZSM-5 e HY-340) para verificar a produção de hidrocarbonetos aromáticos e, conseqüentemente, desoxigenação dos vapores da pirólise da lignina *in natura*. O uso da zeólita HZSM-5 aumentou considerável a produção de hidrocarbonetos aromáticos obtendo o máximo de 57,84% na condição catalisador/biomassa de 10:1 a 923 K. A utilização do nióbio (HY-340) ocasionou as máximas produções desses compostos; 87,24% e 86,75% nas condições experimentais catalisador/biomassa de 10:1 nas temperaturas de reação de 823 e 923 K, respectivamente.

Para as ligninas torrificadas foram realizados os planejamentos fatoriais 3^k com os catalisadores HZSM-5 e HY-340 e foram avaliados os efeitos das variáveis independentes (temperatura de pirólise e razão catalisador/biomassa) sobre a porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos. Através dos planejamentos foram determinados os experimentos que apresentaram as melhores condições experimentais para tal fato, bem como foram obtidos os modelos empíricos por meio da regressão múltipla com bons coeficientes de determinação para o nível de confiabilidade de 95%. Desta forma, os resultados mostraram que as máximas porcentagens de hidrocarbonetos aromáticos foram 92,84 e 90,02% obtidas nos planejamentos da Lignina573 com HZSM-5 e HY-340, respectivamente, na razão catalisador/biomassa de 5:1. Foram realizadas as otimizações para maximizar a produção de hidrocarbonetos aromáticos e

observou-se que os pontos ótimos foram obtidos no nível máximo da razão catalisador/biomassa, conforme esperado.

A partir dos resultados observados na pirólise analítica catalítica das ligninas, concluiu-se que a utilização dos catalisadores desempenha papel importante na desoxigenação dos vapores da pirólise de lignina. Por conseguinte, as máximas produções de hidrocarbonetos aromáticos podem ser obtidas ao realizar o pré-tratamento (torrefação) da lignina associada a utilização dos catalisadores na pirólise.

A pirólise rápida a 823 K, em reator de leito fluidizado borbulhante possibilitou a obtenção do bio-óleo proveniente da Lignina573. Algumas propriedades do bio-óleo foram identificadas como tendo elevada acidez 2,30; alto teor de água 24,31%; densidade 1205,9 kg m⁻³; e viscosidade 17,43 cP. A análise de GC/MS revelou que o bio-óleo é uma mistura complexa de diversos compostos oxigenados, formado principalmente por fenólicos, no qual o 2,6-dimetoxifenol foi o principal composto identificado.

Finalmente, conclui-se que a lignina Kraft industrial é uma macromolécula com potencial para tornar-se fonte de diversos produtos de alto valor agregado através do processo de pirólise rápida, como a produção de fenóis que possuem diversas aplicações. Além disso, a utilização da zeólita HZSM-5 e do pentóxido de nióbio HY-340 nesse processo promoveu o *upgrading* dos vapores por meio de sua desoxigenação, proporcionando maior formação dos hidrocarbonetos aromáticos.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

A seguir são apresentadas algumas sugestões para os trabalhos futuros que darão continuidade às pesquisas sobre a temática desta tese:

- realizar as análises termogravimétricas da mistura lignina/catalisador (HZSM-5 e HY-340), com as amostras *in natura* e torrificadas, para verificar a influência da presença de catalisador no perfil de decomposição térmica das ligninas;
- realizar testes de hidropirólise e hidropirólise catalítica (HZSM-5 e HY-340) no micropirólisador com as amostras de lignina Kraft industrial *in natura* e torrificadas para avaliar os efeitos da temperatura de pirólise e do uso de catalisadores sobre os produtos formados;

- realizar a pirólise analítica catalítica (HZSM-5 e HY-340) *ex situ* das amostras de ligninas *in natura* e torrificadas e comparar os resultados com os obtidos neste trabalho;
- realizar testes de hidropirólise rápida das amostras de ligninas torrificadas na unidade de leito fluidizado borbulhante e caracterizar o bio-óleo produzido quanto as análises físicas, químicas e térmicas, além de identificar os compostos via GC/MS;
- realizar testes de pirólise rápida catalítica *in situ* e *ex situ* da amostra de lignina Kraft industrial torrificada no reator de leito fluidizado borbulhante e caracterizar o bio-óleo produzido em termos de teor de água, poder calorífico superior, viscosidade, composição elementar e identificação dos compostos via GC/MS;
- realizar estudos relacionados à desativação do catalisador utilizado nos testes de pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante, bem como avaliar os procedimentos para recuperação deste catalisador.

REFERÊNCIAS

- AARUM, I.; DEVLE, H.; EKEBERG, D.; HORN, S. J.; STENSTRØM, Y. The effect of flash pyrolysis temperature on compositional variability of pyrolyzates from birch lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 127, p. 211–222, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.08.003>
- AÇIKALIN, K.; GÖZKE, G. Thermogravimetric pyrolysis of onion skins: Determination of kinetic and thermodynamic parameters for devolatilization stages using the combinations of isoconversional and master plot methods. **Bioresource Technology**, v. 342, p. 125936, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125936>
- ADHIKARI, S.; SRINIVASAN, V.; FASINA, O. Catalytic pyrolysis of raw and thermally treated lignin using different acidic zeolites. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 7, p. 4532–4538, 2014. <https://doi.org/10.1021/ef500902x>
- AHAMED, A.; LIANG, L.; CHAN, W. P.; TAN, P. C. K.; YIP, N. T. X.; BOBACKA, J.; VEKSHA, A.; YIN, K.; LISAK, G. In situ catalytic reforming of plastic pyrolysis vapors using MSW incineration ashes. **Environmental Pollution**, v. 276, p. 116681, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116681>
- AHMAD, M.; LEE, S. S.; DOU, X.; MOHAN, D.; SUNG, J. K.; YANG, J. E.; OK, Y. S. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover-and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. **Bioresource technology**, v. 118, p. 536–544, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.042>
- AHMAD, M.; SUBAWI, H. New Van Krevelen diagram and its correlation with the heating value of biomass. **Research Journal of Agriculture and Environmental Management**, v. 2, n. 10, p. 295–301, 2013.
- AHMAD, M. S.; MEHMOOD, M. A.; TAQVI, S. T. H.; ELKAMEL, A.; LIU, C. G.; XU, J.; RAHIMUDDIN, S. A.; GULL, M. Pyrolysis, kinetics analysis, thermodynamics parameters and reaction mechanism of Typha latifolia to evaluate its bioenergy potential. **Bioresource technology**, v. 245, p. 491–501, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.162>

- ALTINO, H. O. N.; LOURENÇO, G. A.; ATAÍDE, C. H. System development for bulk density data acquisition of granular materials: Effect of operational conditions and optimization. **Powder Technology**, v. 391, p. 184–197, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.06.013>
- ÁLVAREZ, A.; NOGUEIRO, D.; PIZARRO, C.; MATOS, M.; BUENO, J. L. Non-oxidative torrefaction of biomass to enhance its fuel properties. **Energy**, v. 158, p. 1–8, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.06.009>
- 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>
- ANCA-COUCÉ, A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 53, p. 41–79, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2015.10.002>
- ANCA-COUCÉ, A.; TSEKOS, C.; RETSCHITZEGGER, S.; ZIMBARDI, F.; FUNKE, A.; BANKS, S.; KRAIA, T.; MARQUES, P.; SCHARLER, R.; DE JONG, W.; KIENZL, N. Biomass pyrolysis TGA assessment with an international round robin. **Fuel**, v. 276, p. 118002, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118002>
- ANDRADE, L. A.; BARROZO, M. A. S.; VIEIRA, L. G. M. Catalytic solar pyrolysis of microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. **Solar Energy**, v. 173, p. 928–938, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.08.035>
- ANDRADE, L. A.; BARROZO, M. A. S.; VIEIRA, L. G. M. Pyrolysis of mango residues: a statistic analysis on nonlinear models used to describe the drying stage. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 8, p. 2335–2342, 2019. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0243-8>
- ANDRADE, L. A.; BARROZO, M. A. S.; VIEIRA, L. G. M. Thermo-chemical behavior and product formation during pyrolysis of mango seed shell. **Industrial Crops and Products**, v. 85, p. 174–180, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.004>
- ANGIN, D. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. **Bioresource technology**, v. 128, p. 593–597, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.150>

- ARENAS, C. N.; NAVARRO, M. V.; MARTÍNEZ, J. D. Pyrolysis kinetics of biomass wastes using isoconversional methods and the distributed activation energy model. **Bioresource technology**, v. 288, p. 121485, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121485>
- ARGYLE, M. D.; BARTHOLOMEW, C. H. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review. **Catalysts**, v. 5, n. 1, p. 145–269, 2015. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>
- ASLAN, D. I.; ÖZOĞUL, B.; CEYLAN, S.; GEYİKÇI, F. Thermokinetic analysis and product characterization of Medium Density Fiberboard pyrolysis. **Bioresource technology**, v. 258, p. 105–110, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.126>
- ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P. M.; MILIOLI, F. E. Estudo termogravimétrico do efeito da temperatura e da atmosfera na absorção de dióxido de enxofre por calcário. **Química Nova**, v. 29, p. 1244–1249, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000600019>
- AZADI, P.; INDERWILDI, O. R.; FARNOOD, R.; KING, D. A. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 506–523, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.022>
- BACH, Q. V.; TRINH, T. N.; TRAN, K. Q.; THI, N. B. D. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass torrefied in various atmospheres. **Energy conversion and management**, v. 141, p. 72–78, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.04.097>
- BAJWA, D. S.; POURHASHEM, G.; ULLAH, A. H.; BAJWA, S. G. A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact. **Industrial Crops and Products**, v. 139, p. 111526, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111526>
- BALOGH, 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>
- BARAKAT, A.; MONLAU, F.; SOLHY, A.; CARRERE, H. Mechanical dissociation and fragmentation of lignocellulosic biomass: Effect of initial moisture, biochemical and structural proprieties on energy requirement. **Applied Energy**, v. 142, p. 240–246, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.12.076>

- BARBOSA, J. M.; ANDRADE, L. A.; VIEIRA, L. G. M.; BARROZO, M. A. S. Multi-response optimization of bio-oil production from catalytic solar pyrolysis of *Spirulina platensis*. **Journal of the Energy Institute**, v. 93, n. 4, p. 1313–1323, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.12.001>
- BARBOSA, J. M.; ROSSI, R. A. S.; ANDRADE, L. A.; BARROZO, M. A. S.; VIEIRA, L. G. M. A study of optimization of solar pyrolysis and catalyst recovery and reuse. **Energy Conversion and Management**, v. 237, p. 114094, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114094>
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Editora da Unicamp, Campinas, 2001.
- BARROZO, M. A.; BOREL, L. D.; LIRA, T. S.; ATAÍDE, C. H. Fluid dynamics analysis and pyrolysis of brewer's spent grain in a spouted bed reactor. **Particuology**, v. 42, p. 199 – 207, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2018.06.001>
- 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>
- BERLIN, A.; BALAKSHIN, M. Industrial lignins: analysis, properties, and applications. **Bioenergy Research: Advances and Applications**. p. 315–336, 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59561-4.00018-8>
- 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>
- BOATENG, A. A.; MULLEN, C. A. Fast pyrolysis of biomass thermally pretreated by torrefaction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, p. 95–102, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.12.002>
- BOSCHETTI, W. T. N.; LOPES, A. D. C. P.; RIBEIRO, R. A.; REYES, R. Q.; CARNEIRO, A. D. C. O. Kraft Lignin as an Additive in Pine and Eucalyptus Particle Composition for Briquette Production. **Revista árvore**, v. 43, 2019. <http://dx.doi.org/10.1590/1806-90882019000200001>
- BOREL, L. D. M. S. **Estudo de aplicação da pirólise rápida em leito de jorro para valorização de resíduos agroindustriais**. 2018. 174 f. Tese (Doutorado em Engenharia

- Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018. <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.502>
- 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>
- BOREL, L. D. M. S.; REIS FILHO, A. M.; XAVIER, T. P.; LIRA, T. S.; BARROZO, M. A. An investigation on the pyrolysis of the main residue of the brewing industry. **Biomass and Bioenergy**, v. 140, p. 105698, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105698>
- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building, 1.ed., New York, NY. **John Wiley and Sons**, 1978.
- BRAS, J.; VIET, D.; BRUZZESE, C.; DUFRESNE, A. Correlation between stiffness of sheets prepared from cellulose whiskers and nanoparticles dimensions. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 211–215, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.022>
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Balanço energético nacional – BEN. Rio de Janeiro: Empresa de Pesquisa Energética, 2021. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-601/topico-588/BEN_S%C3%ADntese_2021_PT.pdf. Acesso em: 10 de agosto de 2021.
- BRIDGWATER, A. V. Biomass for energy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, n. 12, p. 1755–1768, 2006. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2605>
- BRIDGWATER, A. V. Challenges and opportunities in fast pyrolysis of biomass: part I. **Johnson Matthey Technology Review**, v. 62, n. 1, p. 118–130, 2018. <https://doi.org/10.1595/205651318X696693>
- BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, n. 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>

- BRILLARD, A.; TROUVE, G.; MARYANDYSHEV, P.; KEHRLI, D.; LYUBOV, V.; BRILHAC, J. F. Analysis through thermogravimetric analyses of the impact of torrefaction processes performed under a non-oxidative atmosphere on hydrolysis lignin samples. **Fuel**, v. 260, p. 116261, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116261>
- BRITO, J. O. O uso energético da madeira. **Estudos avançados**, v. 21, n. 59, p. 185–193, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0103-40142007000100015>
- 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, p. 1–12, 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, p. 291, 2017. <https://doi.org/10.1039/9781788010245>
- BROWN, R. J. C.; MUSTOE, C. L. Demonstration of a standard dilution technique for standard addition calibration. **Talanta**, v. 122, p. 97–100, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.01.014>
- CAI, J.; XU, D.; DONG, Z.; YU, X.; YANG, Y.; BANKS, S. W.; BRIDGWATER, A. V. Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2705–2715, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.113>
- CAI, W.; LUO, Z.; ZHOU, J.; WANG, Q. A review on the selection of raw materials and reactors for biomass fast pyrolysis in China. **Fuel Processing Technology**, v. 221, p. 106919, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106919>
- CANTRELL, K. B.; HUNT, P. G.; UCHIMIYA, M.; NOVAK, J. M.; RO, K. S. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. **Bioresource technology**, v. 107, p. 419–428, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.084>
- CAO, X.; CHEN, F.; CEN, K.; ZHANG, J.; CHEN, D.; LI, Y. Effect of torrefaction on the pyrolysis behavior, kinetics, and phenolic products of lignin. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1–9, 2020. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01136-8>

- CAO, X.; LI, F.; CAO, Y.; CHEN, S.; BI, X.; LI, Y.; LI, X. Pyrolysis Characteristics of Torrefied Kraft Lignin Prepared under Oxidative and Non-Oxidative Atmospheres. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, p. 105657, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105657>
- 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, n. 2, p. 392–400, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.07.013>
- CARLSON, T. R.; CHENG, Y. T.; JAE, J.; HUBER, G. W. Production of green aromatics and olefins by catalytic fast pyrolysis of wood sawdust. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 1, p. 145–161, 2011. <https://doi.org/10.1039/c0ee00341g>
- CARPENTER, D.; WESTOVER, T. L.; CZERNIK, S.; JABLONSKI, W. Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. **Green Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 384–406, 2014. <https://doi.org/10.1039/C3GC41631C>
- 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>
- CARRIER, M.; LOPPINET-SERANI, A.; DENUX, D.; LASNIER, J. -M.; HAMPICHAVANT, F.; CANCELL, 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>
- 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://doi.org/10.14393/ufu.te.2016.30>
- 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>
- CARVALHO, W. S.; SANTANA JÚNIOR, J. A.; ATAÍDE, C. H. Catalytic pyrolysis of sweet sorghum bagasse in the presence of two acid catalysts. **Journal of the Energy Institute**, v. 93, n. 1, p. 185–197, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.03.009>
- CARVALHO, W. S.; SANTANA JÚNIOR, J. A.; OLIVEIRA, T. J. P.; ATAÍDE, C. H. Fast pyrolysis of sweet sorghum bagasse in a fluidized bed reactor: Product characterization and comparison with vapors generated in analytical pyrolysis. **Energy**, v. 131, p. 186–197, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.058>
- CEMIN, A. **Extração, caracterização e utilização de lignina de *Eucalyptus grandis* na remoção do corante azul de metileno**. 2019. 110 f. Tese (Doutorado em Engenharias) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2019.
<https://repositorio.ucs.br/11338/5106>
- CEYLAN, S.; TOPÇU, Y. Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis. **Bioresource technology**, v. 156, p. 182–188, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.040>
- CHAGAS, B. M. E.; DORADO, C.; SERAPIGLIA, M. J.; MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A.; MELO, M. A.; 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>
- CHEN, D.; LI, Y.; DENG, M.; WANG, J.; CHEN, M.; YAN, B.; YUAN, Q. Effect of torrefaction pretreatment and catalytic pyrolysis on the pyrolysis poly-generation of pine wood. **Bioresource technology**, v. 214, p. 615–622, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.058>
- CHEN, H. **Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice**. Springer. 2014.
<https://doi.org/10.1007/978-94-007-6898-7>

- CHEN, L.; WANG, X.; YANG, H.; LU, Q.; LI, D.; YANG, Q.; CHEN, H. Study on pyrolysis behaviors of non-woody lignins with TG-FTIR and Py-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 499–507, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.03.018>
- CHEN, W.-H.; CHENG, C.-L.; LEE, K.-T.; LAM, S. S.; ONG, H. C.; OK, Y. S.; SAEIDI, S.; SHARMA, A. K.; HSIEH, T.-H. Catalytic level identification of ZSM-5 on biomass pyrolysis and aromatic hydrocarbon formation. **Chemosphere**, v. 271, p. 129510, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129510>
- CHEN, W.-H.; KUO, P.-C. Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis. **Energy**, v. 36, n. 11, p. 6451–6460, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.09.022>
- CHEN, W.-H.; LIN, B.-J.; HUANG, M.-Y.; CHANG, J.-S. Thermochemical conversion of microalgal biomass into biofuels: a review. **Bioresource technology**, v. 184, p. 314–327, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.050>
- CHEN, W.-H.; WANG, C.-W.; KUMAR, G.; ROUSSET, P.; HSIEH, T.-H. Effect of torrefaction pretreatment on the pyrolysis of rubber wood sawdust analyzed by Py-GC/MS. **Bioresource technology**, v. 259, p. 469–473, 2018a. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.033>
- CHEN, W.-H.; WANG, C.-W.; ONG, H. C.; SHOW, P. L.; HSIEH, T.-H. Torrefaction, pyrolysis and two-stage thermodegradation of hemicellulose, cellulose and lignin. **Fuel**, v. 258, p. 116168, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116168>
- CHEN, Z.; WANG, M.; JIANG, E.; WANG, D.; ZHANG, K.; REN, Y.; JIANG, Y. Pyrolysis of Torrefied Biomass. **Trends in Biotechnology**, v. 36, p. 1287–1298, 2018b. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2018.07.005>
- CHENG, S.; WEI, L.; ZHAO, X.; JULSON, J. Application, deactivation, and regeneration of heterogeneous catalysts in bio-oil upgrading. **Catalysts**, v. 6, n. 12, p. 195, 2016. <https://doi.org/10.3390/catal6120195>
- CHENG, S.; WILKS, C.; YUAN, Z.; LEITCH, M.; XU, C. Hydrothermal degradation of alkali lignin to bio-phenolic compounds in sub/supercritical ethanol and water–ethanol co-solvent. **Polymer Degradation Stability**, v. 97, n. 6, p.839–848, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.044>

- CHONG, C. T.; MONG, G. R.; NG, J. H.; CHONG, W. W. F.; ANI, F. N.; LAM, S. S.; ONG, H. C. Pyrolysis characteristics and kinetic studies of horse manure using thermogravimetric analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 180, p. 1260–1267, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.11.071>
- CHU, S.; SUBRAHMANYAM, A. V.; HUBER, G. W. The pyrolysis chemistry of a β -O-4 type oligomeric lignin model compound. **Green chemistry**, v. 15, n. 1, p. 125–136, 2013. <https://doi.org/10.1039/C2GC36332A>
- 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>
- CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy & Fuels**, v. 18, n. 2, p. 590–598, 2004. <https://doi.org/10.1021/ef034067u>
- DA SILVA, C. M. S.; VITAL, B. R.; CARNEIRO, A. C. O.; COSTA, E. V. S.; DE MAGALHÃES, M. A.; TRUGILHO, P. F. Structural and compositional changes in eucalyptus wood chips subjected to dry torrefaction. **Industrial Crops and Products**, v. 109, p. 598–602, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.09.010>
- DAI, G.; ZOU, Q.; WANG, S.; ZHAO, Y.; ZHU, L.; HUANG, Q. Effect of torrefaction on the structure and pyrolysis behavior of lignin. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 4, p. 4160–4166, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03038>
- DARMAWAN, A.; HARDI, F.; YOSHIKAWA, K.; AZIZ, M.; TOKIMATSU, K. Enhanced process integration of black liquor evaporation, gasification, and combined cycle. **Applied Energy**, v. 204, p. 1035–1042, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.05.058>
- DASH, S.; THAKUR, S.; BHAVANAM, A.; GERA, P. Catalytic pyrolysis of alkaline lignin: A systematic kinetic study. **Bioresource Technology Reports**, v. 18, p. 101064, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101064>
- DAVID, G. F.; PEREIRA, S. D. P. S.; FERNANDES, S. A.; CUBIDES-ROMAN, D. C.; SIQUEIRA, R. K.; PEREZ, V. H.; LACERDA JR, V. Fast pyrolysis as a tool for obtaining levoglucosan after pretreatment of biomass with niobium catalysts. **Waste Management**, v. 126, p. 274–282, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.03.016>

- DE CASTRO, D. A. R.; RIBEIRO, H. J. D. S.; FERREIRA, C. C.; DE ANDRADE CORDEIRO, M.; GUERREIRO, L. H.; PEREIRA, A. M.; SANTOS, W. G. D.; SANTOS, M.; DE CARVALHO, F. B.; SILVA JUNIOR, J. O. C.; OLIVEIRA, R. L.; DUVOISIN, S.; PIZARRO BORGES, L. E.; MACHADO, N. T. Fractional distillation of bio-oil produced by pyrolysis of Açaí (*Euterpe oleracea*) seeds. **Fractionation**, p. 61, 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.79546>
- DE PAULA PROTÁSIO, T.; LIMA, M. D. R.; TEIXEIRA, R. A. C.; ROSÁRIO, F. S.; ARAÚJO, A. C. C.; ASSIS, M. R.; HEIN, P. R. G.; TRUGILHO, P. F. Influence of extractives content and lignin quality of Eucalyptus wood in the mass balance of pyrolysis process. **BioEnergy Research**, v. 14, n. 1, p. 175–189, 2021. <https://doi.org/10.1007/s12155-020-10166-z>
- DEHNE, L.; BABARRO, C. V.; SAAKE, B.; SCHWARZ, K. U. Influence of lignin source and esterification on properties of lignin-polyethylene blends. **Industrial Crops and Products**, v. 86, p. 320–328, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.005>
- DEMING, S. N. Experimental designs: response surface in chemometrics, mathematics and statistics in chemistry. KOWALSKI, B. R. (ed.), **D. Reidel**, 1981.
- DEMIRBAS, M. F.; BALAT, M.; BALAT, H. Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 7, p. 1746–1760, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.03.013>
- DEMUNER, I. F.; COLODETTE, J. L.; DEMUNER, A. J.; JARDIM, C. M. Biorefinery review: Wide-reaching products through kraft lignin. **BioResources**, v. 14, n. 3, p. 7543–7581, 2019. <https://doi.org/10.15376/biores.14.3.Demuner>
- DEMUNER, I. F.; GOMES, F. J. B.; COURA, M. R.; GOMES, J. S.; DEMUNER, A. J.; CARVALHO, A. M. M. L.; SILVA, C. M. Determination of chemical modification of eucalypt kraft lignin after thermal treatment by Py-GC–MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 156, p. 105158, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105158>
- 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. Pyrolysis of Biomass. In: **Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels**. Second

- edit, Academic Press, p. 217–244, 2019. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816856-1.00009-9>
- DI BLASI, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Progress in energy and combustion science**, v. 34, n. 1, p. 47–90, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2006.12.001>
- DI GIANFRANCESCO, A. The fossil fuel power plants technology. In: Materials for ultra-supercritical and advanced ultra-supercritical power plants. **Woodhead publishing**, p. 1–49, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100552-1.00001-4>
- DIEBOLD, J. P.; CZERNIK, S. Additives to lower and stabilize the viscosity of pyrolysis oils during storage. **Energy & Fuels**, v. 11, n. 5, p. 1081–1091, 1997. <https://doi.org/10.1021/ef9700339>
- DICKERSON, T.; SORIA, J. Catalytic Fast Pyrolysis: A Review. **Energies**, v. 6, n. 1, p. 514–538, 2013. <https://doi.org/10.3390/en6010514>
- DONG, C. Q.; ZHANG, Z. F.; LU, Q.; YANG, Y. P. Characteristics and mechanism study of analytical fast pyrolysis of poplar wood. **Energy conversion and Management**, v. 57, p. 49–59, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2011.12.012>
- DOREZ, G.; FERRY, L.; SONNIER, R.; TAGUET, A.; LOPEZ-CUESTA, J. M. Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 323–331, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.03.017>
- DOS SANTOS, P. S.; ERDOCIA, X.; GATTO, D. A.; LABIDI, J. Characterisation of Kraft lignin separated by gradient acid precipitation. **Industrial crops and products**, v. 55, p. 149–154, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.01.023>
- DOUMER, M. E.; ARÍZAGA, G. G. C.; DA SILVA, D. A.; YAMAMOTO, C. I.; NOVOTNY, E. H.; SANTOS, J. M.; SANTOS, L. O.; WISNIEWSKI JR, A.; ANDRADE, J. B.; MANGRICH, A. S. Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 434–443, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.03.006>

- DU, W.; WANG, G.; WANG, Y.; LIU, X. Thermal degradation of bituminous coal with both model-free and model-fitting methods. **Applied Thermal Engineering**, v. 152, p. 169–174, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.02.092>
- DYER, A. C.; NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. Catalytic co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a route to upgraded bio-oil. **Journal of the Energy Institute**, v. 97, p. 27-36, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.03.022>
- EKIELSKI, A.; MISHRA, P. K. Lignin for bioeconomy: The present and future role of technical lignin. **International journal of molecular sciences**, v. 22, n. 1, p. 63, 2021. <https://doi.org/10.3390/ijms22010063>
- EVARISTO, A. B.; MARTINO, D. C.; FERRAREZ, A. H.; DONATO, D. B.; CARNEIRO, A. D. C. O.; GROSSI, J. A. S. Potencial energético dos resíduos do fruto da macaúba e sua utilização na produção de carvão vegetal. **Ciência Florestal**, v. 26, n. 2, p. 571–577, 2016. <http://dx.doi.org/10.5902/1980509822757>
- FARAG, S.; MUDRABOYINA, B. P.; JESSOP, P. G.; CHAOUKI, J. Impact of the heating mechanism on the yield and composition of bio-oil from pyrolysis of kraft lignin. **Biomass and Bioenergy**, v. 95, p. 344–353, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.07.005>
- FÉLIX, C. R. D. O.; AZEVEDO JÚNIOR, A. F. D.; FREITAS, C. C.; PIRES, C. A. D. M.; TEIXEIRA, V.; FRETZY, R.; BRANDÃO, S. T. Pirólise rápida de biomassa de eucalipto na presença de catalisador Al-MCM-41. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620170005.0251>
- FIDALGO, B.; CHILMERAN, M.; SOMORIN, T.; SOWALE, A.; KOLIOS, A.; PARKER, A.; WILLIAMS, L.; COLLINS, M.; McADAM, E. J.; TYRREL, S. Non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis of the thermochemical conversion of human faeces. **Renewable energy**, v. 132, p. 1177–1184, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.090>
- GAI, C.; ZHANG, Y.; CHEN, W. T.; ZHANG, P.; DONG, Y. Thermogravimetric and kinetic analysis of thermal decomposition characteristics of low-lipid microalgae. **Bioresourcetechnology**, v. 150, p. 139–148, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.137>
- GAN, Y. Y.; CHEN, W.-H.; ONG, H. C.; SHEEN, H.-K.; CHANG, J.-S.; HSIEH, T.-H.; LING, T. C. Effects of dry and wet torrefaction pretreatment on microalgae pyrolysis analyzed

- by TG-FTIR and double-shot Py-GC/MS. **Energy**, v. 210, p. 118579, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118579>
- GAN, Y. Y.; ONG, H. C.; SHOW, P. L.; LING, T. C.; CHEN, W.-H.; YU, K. L.; ABDULLAH, R. Torrefaction of microalgal biochar as potential coal fuel and application as bio-adsorbent. **Energy Conversion and Management**, v. 165, p. 152–162, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.046>
- GARCÍA, A.; GANDINI, A.; LABIDI, J.; BELGACEM, N.; BRAS, J. Industrial and crop wastes: A new source for nanocellulose biorefinery. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 26–38, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.06.004>
- GARCIA, V. A.; LOBATO, F. S.; VIEIRA, L. G. M. Design of high performance thickener hydrocyclones using robust optimization. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 191, p. 107144, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107144>
- GAURH, P.; PRAMANIK, H. Production of benzene/toluene/ethyl benzene/xylene (BTEX) via multiphase catalytic pyrolysis of hazardous waste polyethylene using low cost fly ash synthesized natural catalyst. **Waste management**, v. 77, p. 114–130, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.05.013>
- GOLLAKOTA, A. R. K.; KISHORE, N.; GU, S. A review on hydrothermal liquefaction of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, n. 5, p. 1378–1392, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.178>
- GOMIERO, A.; ØYSÆD, K. B.; PALMAS, L.; SKOGERBØ, G. Application of GCMS-pyrolysis to estimate the levels of microplastics in a drinking water supply system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, p. 125708, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125708>
- GOSSELINK, R. J. A.; DE JONG, E.; GURAN, B.; ABÄCHERLI, A. Co-ordination network for lignin-standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). **Industrial Crops and Products**, 6th International Lignin Institute conference. v. 20, n. 2, p. 121–129, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.015>
- GOTOR, F. J.; CRIADO, J. M.; MALEK, J.; KOGA, N. Kinetic analysis of solid-state reactions: the universality of master plots for analyzing isothermal and nonisothermal experiments. **The journal of physical chemistry A**, v. 104, n. 46, p. 10777–10782, 2000. <https://doi.org/10.1021/jp0022205>

- GOYAL, H.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 12, n. 2, p. 504–517, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.07.014>
- GRAMMELIS, P.; MARGARITIS, N.; KARAMPINIS, E. Solid fuel types for energy generation: Coal and fossil carbon-derivative solid fuels. In: Fuel flexible energy generation. **Woodhead Publishing**, p. 29–58, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-378-2.00002-X>
- 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, n. 1, p. 449–459, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.10.025>
- 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>
- GUO, X. J.; WANG, S. R.; WANG, K. G.; QIAN, L. I. U.; LUO, Z. Y. Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis. **Journal of fuel Chemistry and Technology**, v. 38, n. 1, p. 42–46, 2010. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(10\)60019-9](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(10)60019-9)
- HALDAR, D.; PURKAIT, M. K. Micro and nanocrystalline cellulose derivatives of lignocellulosic biomass: A review on synthesis, applications and advancements. **Carbohydrate Polymers**, p. 116937, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116937>
- HANSEN, S. H.; PEDERSEN-BJERGAARD, S. **Bioanalysis of Pharmaceuticals: Sample Preparation, Separation Techniques and Mass Spectrometry**. Hoboken: Wiley. 2015. <https://doi.org/10.1002/9781118716830>
- 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, J.; SHEN, D.; WU, S.; ZHANG, H.; XIAO, R. Effect of temperature on structure evolution in char from hydrothermal degradation of lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 106, p. 118–124, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.01.008>
- HU, J.; XIAO, R.; SHEN, D.; ZHANG, H. Structural analysis of lignin residue from black liquor and its thermal performance in thermogravimetric-Fourier transform infrared spectroscopy. **Bioresource technology**, v. 128, p. 633–639, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.148>
- HU, M.; CHEN, Z.; WANG, S.; GUO, D.; MA, C.; ZHOU, Y.; CHEN, J.; LAGHARI, M.; FAZAL, S.; XIAO, B.; ZHANG, B.; MA, S. Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser–Suzuki deconvolution, and iso-conversional method. **Energy Conversion and Management**, v. 118, p. 1–11, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.03.058>
- HUANG, J.; SHIYU, F.; GAN, L. Lignin Chemistry and Applications. **Elsevier**, 2019. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-04708-3>
- HUANG, X.; YIN, H.; ZHANG, B.; MEI, N.; MU, L. Pyrolysis of lignin (De-alkaline) via TG/DSC-FTIR and TG-MS: pyrolysis characteristics, thermo-kinetics, and gas products. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1–18, 2022. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02387-3>
- HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044–4098, 2006. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>
- HWANG, H.; OH, S.; CHOI, I.-G.; CHOI, J. W. Catalytic effects of magnesium on the characteristics of fast pyrolysis products–Bio-oil, bio-char, and non-condensed pyrolytic gas fractions. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 113, p. 27–34, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.09.028>

- IBÁ – INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. Relatório anual 2020, Ano base 2019, 2020. Disponível em: <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-iba-2020.pdf>. Acesso em: 04 de maio de 2021.
- IMRAN, A.; BRAMER, E. A.; SESHAN, K.; BREM, G. High quality bio-oil from catalytic flash pyrolysis of lignocellulosic biomass over alumina-supported sodium carbonate. **Fuel processing technology**, v. 127, p. 72–79, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.06.011>
- JAHIRUL, M. I.; RASUL, M. G.; CHOWDHURY, A. A.; ASHWATH, N. Biofuels production through biomass pyrolysis - a technological review. **Energies**, v. 5, n. 12, p. 4952–5001, 2012. <https://doi.org/10.3390/en5124952>
- JIANG, G.; NOWAKOWSKI, D. J.; BRIDGWATER, A. V. A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis. **Thermochimica acta**, v. 498, n. 1-2, p. 61–66, 2010a. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.10.003>
- JIANG, G.; NOWAKOWSKI, D. J.; BRIDGWATER, A. V. Effect of the temperature on the composition of lignin pyrolysis products. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 8, p. 4470–4475, 2010b. <https://doi.org/10.1021/ef100363c>
- KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 57, p. 1126–1140, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>
- KANAUJIA, P. K.; SHARMA, Y. K.; GARG, M. O.; TRIPATHI, D.; SINGH, R. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 55–74, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.004>
- KARNJANAKOM, S.; BAYU, A.; HAO, X.; KONGPARAKUL, S.; SAMART, C.; ABUDULA, A.; GUAN, G. Selectively catalytic upgrading of bio-oil to aromatic hydrocarbons over Zn, Ce or Ni-doped mesoporous rod-like alumina catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 421, p. 235–244, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.06.001>
- KHAN, A. A.; DE JONG, W.; JANSSENS, P. J.; SPLIETHOFF, H. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. **Fuel processing technology**, v. 90, n. 1, p. 21–50, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.07.012>

- KHAWAM, A.; FLANAGAN, D. R. Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals. *The journal of physical chemistry B*, v. 110, n. 35, p. 17315–17328, 2006. <https://doi.org/10.1021/jp062746a>
- KHOO, H. H.; KOH, C. Y.; SHAIK, M. S.; SHARRATT, P. N. Bioenergy co-products derived from microalgae biomass via thermochemical conversion—life cycle energy balances and CO₂ emissions. *Bioresource technology*, v. 143, p. 298–307, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.004>
- KIM, J.-Y.; CHOI, J. W. Effect of molecular size of lignin on the formation of aromatic hydrocarbon during zeolite catalyzed pyrolysis. *Fuel*, v. 240, p. 92–100, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.116>
- KIM, J.-Y.; OH, S.; HWANG, H.; KIM, U.-J.; CHOI, J. W. Structural features and thermal degradation properties of various lignin macromolecules obtained from poplar wood (*Populus albaglandulosa*). *Polymer degradation and stability*, v. 98, n. 9, p. 1671–1678, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.008>
- KLAPISZEWSKI, Ł.; WYSOKOWSKI, M.; MAJCHRZAK, I.; SZATKOWSKI, T.; NOWACKA, M.; SIWIŃSKA-STEFAŃSKA, K.; SZWARC-RZEPKA, K.; BARTCZAK, P.; EHRLICH, H.; JESIONOWSKI, T. Preparation and characterization of multifunctional chitin/lignin materials. *Journal of Nanomaterials*, v. 2013, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/425726>
- KONGKAEW, N.; PRUKSAKIT, W.; PATUMSAWAD, S. Thermogravimetric kinetic analysis of the pyrolysis of rice straw. *Energy Procedia*, v. 79, p. 663–670, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.11.552>
- LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in polymer science*, v. 39, n. 7, p. 1266–1290, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>
- LEWANDOWSKI, W. M.; JANUSZEWICZ, K.; KOSAKOWSKI, W. Efficiency and proportions of waste tyre pyrolysis products depending on the reactor type—A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 140, p. 25–53, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.03.018>
- LI, R.; WU, C.; ZHU, L.; HU, Z.; XU, J.; YANG, Y.; YANG, F. MA, Z. Regulation of the elemental distribution in biomass by the torrefaction pretreatment using different

- atmospheres and its influence on the subsequent pyrolysis behaviors. **Fuel Processing Technology**, v. 222, p. 106983, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106983>
- LI, S.; LUO, Z.; WANG, W.; SUN, H.; XIE, J. LIANG, X. Catalytic fast pyrolysis of enzymatic hydrolysis lignin over Lewis-acid catalyst niobium pentoxide and mechanism study. **Bioresource Technology**, v. 316, p. 123853, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123853>
- LIANG, J.; SHAN, G.; SUN, Y. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: Critical role of zeolite catalysts. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 139, p. 110707, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110707>
- LIRA, C. S. **Pirólise rápida da semente de tucumã-do-Amazonas (*Astrocaryum aculeatum*): caracterização da biomassa *in-natura* e dos produtos gerados**. 2012. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012. <https://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.2012.872780>
- LIU, L.; PANG, Y.; LV, D.; WANG, K.; WANG, Y. Thermal and kinetic analyzing of pyrolysis and combustion of self-heating biomass particles. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 151, p. 39–50, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.05.011>
- LOBATO, Fran Sérgio. **Multi-objective optimization for engineering system design**. 2008. 402 f. Tese (Doutorado em Engenharias) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/14677>
- LOPES, F. C. R. **Análises térmicas e cinética da pirólise lenta da fibra de coco e investigação dos efeitos da torrefação na decomposição térmica da biomassa**. 2022. 252 f. Tese (Doutorado em Engenharias) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2022.
- LOPES, F. C. R.; TANNOUS, K. Coconut fiber pyrolysis decomposition kinetics applying single-and multi-step reaction models. **Thermochimica Acta**, v. 691, p. 178714, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178714>
- LOU, R.; WU, S.; LYU, G. Quantified monophenols in the bio-oil derived from lignin fast pyrolysis. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 111, p. 27–32, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.022>

- LU, Q.; W. -Z.; ZHU, X. -F. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 5, p. 1376–1383, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.01.001>
- LU, Q.; YANG, X. C.; DONG, C. Q.; ZHANG, Z. F.; ZHANG, X. M.; ZHU, X. F. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, n. 2, p. 430–438, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.08.006>
- LU, Q.; ZHU, M.; ZU, Y.; LIU, W.; YANG, L.; ZHANG, Y.; ZHAO, X.; ZHANG, X.; ZHANG, X.; LI, W. Comparative antioxidant activity of nanoscale lignin prepared by a supercritical antisolvent (SAS) process with non-nanoscale lignin. **Food chemistry**, v. 135, n. 1, p. 63–67, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.04.070>
- LUND, L. M.; SANDERCOCK, P. M. L.; BASARA, G. J.; AUSTIN, C. C. Investigation of various polymeric materials for set-point temperature calibration in pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry (Py–GC–MS). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, n. 1, p. 129–133, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.02.002>
- LUO, L.; ZHANG, Z.; LI, C.; HE, F.; ZHANG, X.; CAI, J. Insight into master plots method for kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis. **Energy**, v. 233, p. 121194, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121194>
- MA, Q.; WANG, L.; ZHAI, H.; REN, H. Lignin dissolution model in formic acid–acetic acid–water systems based on lignin chemical structure. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 182, p. 51–58, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.03.179>
- MA, Z.; SUN, Q.; YE, J.; YAO, Q.; ZHAO, C. Study on the thermal degradation behaviors and kinetics of alkali lignin for production of phenolic-rich bio-oil using TGA–FTIR and Py–GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 117, p. 116–124, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.12.007>
- MA, Z.; WANG, J.; LI, C.; YANG, Y.; LIU, X.; ZHAO, C.; CHEN, D. New sight on the lignin torrefaction pretreatment: Relevance between the evolution of chemical structure and the properties of torrefied gaseous, liquid, and solid products. **Bioresource technology**, v. 288, p. 121528, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121528>
- MAHADEVAN, R.; ADHIKARI, S.; SHAKYA, R.; WANG, K.; DAYTON, D. C.; LI, M.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A. J. Effect of torrefaction temperature on lignin macromolecule

- and product distribution from HZSM-5 catalytic pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 122, p. 95–105, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2016.10.011>
- MAKSIMUK, Y.; ANTONAVA, Z.; KROUK, V.; KORSAKOVA, A.; KURSEVICH, V. Prediction of higher heating value based on elemental composition for lignin and other fuels. **Fuel**, v. 263, p. 116727, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116727>
- MALLICK, D.; PODDAR, M. K.; MAHANTA, P.; MOHOLKAR, V. S. Discernment of synergism in pyrolysis of biomass blends using thermogravimetric analysis. **Bioresource technology**, v. 261, p. 294–305, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.011>
- MANDLEKAR, N.; CAYLA, A.; RAULT, F.; GIRAUD, S.; SALAÜN, F.; MALUCELLI, G.; GUAN, J-P. An overview on the use of lignin and its derivatives in fire retardant polymer systems. **Lignin-Trends Appl**, v. 207, p. 231, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72963>
- MANZANO, M. N.; QUIROGA, A. G.; PERREAULT, P.; MADANIKASHANI, S.; VANDEWALLE, L. A.; MARIN, G. B.; HEYNDERICKX, G. J.; VAN GEEM, K. M. Biomass fast pyrolysis in an innovative gas-solid vortex reactor: Experimental proof of concept. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 156, p. 105165, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105165>
- MARTÍN-LARA, M. A.; RONDA, A.; BLÁZQUEZ, G.; PÉREZ, A.; CALERO, M. Pyrolysis kinetics of the lead-impregnated olive stone by non-isothermal thermogravimetry. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 113, p. 448–458, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.11.015>
- 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, n. 2, p. 170–178, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.01.008>
- MELRO, E.; FILIPE, A.; SOUSA, D.; VALENTE, A. J.; ROMANO, A.; ANTUNES, F. E.; MEDRONHO, B. Dissolution of kraft lignin in alkaline solutions. **International journal of biological macromolecules**, v. 148, p. 688–695, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.153>

- MENG, J.; PARK, J.; TILOTTA, D.; PARK, S. The effect of torrefaction on the chemistry of fast-pyrolysis bio-oil. **Bioresource technology**, v. 111, p. 439–446, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.159>
- MESA-PEREZ, J. M.; CORTEZ, L. A. B.; ROCHA, J. D.; BROSSARD-PEREZ, L. E.; OLIVARES-GÓMEZ, E. Unidimensional heat transfer analysis of elephant grass and sugar cane bagasse slow pyrolysis in a fixed bed reactor. **Fuel processing technology**, v. 86, n. 5, p. 565–575, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.05.014>
- 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>
- MILIAN-LUPERÓN, L.; HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, M.; FALCÓN-HERNÁNDEZ, J.; OTERO-CALVIS, A. Obtaining bioproducts by slow pyrolysis of coffee and cocoa husks as suitable candidates for being used as soil amendment and source of energy. **Revista Colombiana de Química**, v. 49, n. 2, p. 23–29, 2020. <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v49n2.83231>
- MIRANDA, N. T.; MOTTA, I. L.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. W. Sugarcane bagasse pyrolysis: A review of operating conditions and products properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 149, p. 111394, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111394>
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848–889, 2006. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>
- MONIR, M. U.; ABD AZIZ, A.; KRISTANTI, R. A.; YOUSUF, A. Co-gasification of empty fruit bunch in a downdraft reactor: A pilot scale approach. **Bioresource Technology Reports**, v. 1, p. 39–49, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.02.001>
- MONTGOMERY, D. C., Design and Analysis of Experiments, 4th edition, **John Wiley & Sons, Inc.**, New York, 1997.
- MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, p. 538–542, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000200044>
- MOUSTAQIM, M. E.; KAIHAL, A. E.; MAROUANI, M. E.; MEN-LA-YAKHAF, S.; TAIBI, M.; SEBBAHI, S.; HAJAJI, S. E.; KIFANI-SAHBAN, F. Thermal and

- thermomechanical analyses of lignin. **Sustainable chemistry and pharmacy**, v. 9, p. 63–68, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2018.06.002>
- MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. Catalytic pyrolysis-GC/MS of lignin from several sources. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 11, p. 1446–1458, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.022>
- MÜSELLIM, E.; TAHIR, M. H.; AHMAD, M. S.; CEYLAN, S. Thermokinetic and TG/DSC-FTIR study of pea waste biomass pyrolysis. **Applied Thermal Engineering**, v. 137, p. 54–61, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.03.050>
- MURILLO, J. D.; WARE, E. A.; BIERNACKI, J. J. Characterization of milling effects on the physical and chemical nature of herbaceous biomass with comparison of fast pyrolysis product distributions using Py-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 108, p. 234–247, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.04.010>
- NAQVI, S. R.; HAMEED, Z.; TARIQ, R.; TAQVI, S. A.; ALI, I.; NIAZI, M. B. K.; NOOR, T.; HUSSAIN, A.; IQBAL, N.; SHAHBAZ, M. Synergistic effect on co-pyrolysis of rice husk and sewage sludge by thermal behavior, kinetics, thermodynamic parameters and artificial neural network. **Waste Management**, v. 85, p. 131–140, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.12.031>
- NIZAMUDDIN, S.; SHRESTHA, S.; ATHAR, S.; ALI, B. S.; SIDDIQUI, M. A. A critical analysis on palm kernel shell from oil palm industry as a feedstock for solid char production. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 32, n. 5, p. 489–505, 2016. <https://doi.org/10.1515/revce-2015-0062>
- NOLTE, M. W.; SHANKS, B. H. A perspective on catalytic strategies for deoxygenation in biomass pyrolysis. **Energy technology**, v. 5, n. 1, p. 7–18, 2016. <https://doi.org/10.1002/ente.201600096>
- NOWAKOWSKI, D.; BRIDGWATER, A.; ELLIOTT, D.; MEIER, D.; WILD, P. Lignin fast pyrolysis: Results from an international collaboration. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 88, n. 1, p. 53–72, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.02.009>
- OHRA-AHO, T.; LINNEKOSKI, J. Catalytic pyrolysis of lignin by using analytical pyrolysis-GC-MS. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 113, p. 186–192, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.012>

- OJHA, D. K.; VIJU, D.; VINU, R. Fast pyrolysis kinetics of lignocellulosic biomass of varying compositions. **Energy Conversion and Management: X**, v. 10, p. 100071, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2020.100071>
- OLIVEIRA, T. J. P. **Pirólise rápida de casca de soja: desenvolvimento do reator de leito fluidizado, análise do bio-óleo produzido e do vapor obtido na pirólise analítica**. 2015. 212 f. Tese (Doutorado em Engenharias) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015. <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2015.120>
- 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, n. 1, p. 427–438, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4600-6>
- ONG, H. C.; CHEN, W. H.; FAROOQ, A.; GAN, Y. Y.; LEE, K. T.; ASHOKKUMAR, V. Catalytic thermochemical conversion of biomass for biofuel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 113, p. 109266, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109266>
- 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, n. 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)
- OUNAS, A.; ABOULKAS, A.; BACAQUI, A.; YAACOUBI, A. Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. **Bioresourcetechnology**, v. 102, n. 24, p. 11234–11238, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.010>
- PANDEY, M. P.; KIM, C. S. Lignin depolymerization and conversion: a review of thermochemical methods. **Chemical Engineering & Technology**, v. 34, n. 1, p. 29–41, 2011. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000270>

- PAPARI, S.; HAWBOLDT, K. A review on condensing system for biomass pyrolysis process. **Fuel Processing Technology**, v. 180, p. 1–13, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.08.001>
- PARK, Y.-K.; YOO, M. L.; 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>
- PAYSEPAR, H.; RAO, K. T. V.; YUAN, Z.; SHUI, H.; XU, C. Production of phenolic chemicals from hydrolysis lignin via catalytic fast pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 149, p. 104842, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104842>
- PIRES, J. R.; SOUZA, V. G.; FERNANDO, A. L. Valorization of energy crops as a source for nanocellulose production—current knowledge and future prospects. **Industrial Crops and Products**, v. 140, p. 111642, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111642>
- PODKOŚCIELNA, B.; SOBIESIAK, M.; ZHAO, Y.; GAWDZIK, B.; SEVASTYANOVA, O. Preparation of lignin-containing porous microspheres through the copolymerization of lignin acrylate derivatives with styrene and divinylbenzene. **Holzforschung**, v. 69, n. 6, p. 769–776, 2015. <https://doi.org/10.1515/hf-2014-0265>
- QUAN, C.; GAO, N.; SONG, Q. Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 121, p. 84–92, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.07.005>
- RAMBO, M. K. D.; SCHMIDT, F. L.; FERREIRA, M. M. C. Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. **Talanta**, v. 144, p. 696–703, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.045>
- REN, S.; LEI, H.; WANG, L.; BU, Q.; CHEN, S.; WU, J.; JULSON, J.; RUAN, R. The effects of torrefaction on compositions of bio-oil and syngas from biomass pyrolysis by microwave heating. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 659–664, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.091>
- RIBEIRO, U. G.; SOUZA, C. D. O.; GRONDONA, A. E. B.; KERN, A. P.; BREHM, F. A. Desempenho mecânico e durabilidade de argamassas contendo adições de resíduos de carvão vegetal amazônico. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 26, 2021. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620210003.13015>

- RIMAYI, C.; ODUSANYA, D.; MTUNZI, F.; TSOKA, S. Alternative calibration techniques for counteracting the matrix effects in GC–MS–SPE pesticide residue analysis—A statistical approach. **Chemosphere**, v. 118, p. 35-43, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.05.075>
- ROCHA, G. O. D.; ANJOS, J. P. D.; ANDRADE, J. B. D. Energy trends and the water-energy binomium for Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 87, n. 2, p. 569–594, 2015. <https://doi.org/10.1590/0001-3765201520140560>
- RONY, A. H.; MOSIMAN, D.; SUN, Z.; QIN, D.; ZHENG, Y.; BOMAN IV, J. H.; FAN, M. A novel solar powered biomass pyrolysis reactor for producing fuels and chemicals. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 132, p. 19–32, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.03.020>
- ROSSI, R. A. S.; BARBOSA, J. M.; BARROZO, M. A. S.; VIEIRA, L. G. M. Solar assisted catalytic thermochemical processes: pyrolysis and hydrolysis of *Chlamydomonas reinhardtii* microalgae. **Renewable Energy**, v. 170, p. 669–682, 2021b. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.02.034>
- RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; ARIAS-HERNÁNDEZ, C. J.; MANRIQUE-PINTO, J. F.; GAUTHIER-MARADEI, P.; BIZZO, W. A. Assessment of the thermal decomposition kinetics of empty fruit bunch, kernel shell and their blend. **Bioresource technology**, v. 292, p. 121923, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121923>
- RYU, H. W.; LEE, H. W.; JAE, J.; PARK, Y.-K.; (2019). Catalytic pyrolysis of lignin for the production of aromatic hydrocarbons: Effect of magnesium oxide catalyst. **Energy**, v. 179, p. 669–675. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.05.015>
- SABER, M.; NAKHSHINIEV, B.; YOSHIKAWA, K. A review of production and upgrading of algal bio-oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 918–930, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.342>
- SACCOL, A.; WELTER, C.; ROSA, R.; COLDEBELLA, R.; LONGHI, S.; FARIAS, J.; PEDRAZZI, C. Aproveitamento da biomassa florestal na fabricação de briquetes. **Matéria (Rio de Janeiro)**. v. 25, n. 02. 2020. <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620200002.1034>
- SALOMÃO, W. F. **Microencapsulação de dimetil dissulfeto (DMDS) por spray drying e spray congealing**. 2012. Dissertação (Mestrado em Medicamentos e Cosméticos) –

- Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2012. <https://doi.org/10.11606/D.60.2012.tde-29102012-141155>
- SAMEERODDIN, M.; DESHMUKH, M. K. G.; VISWA, G.; SATTAR, M. A. Renewable energy: Fuel from biomass, production of ethanol from various sustainable sources by fermentation process. **Materials Today: Proceedings**, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.746>
- SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; PEREJÓN, A.; CRIADO, J. M. Generalized master plots as a straightforward approach for determining the kinetic model: the case of cellulose pyrolysis. **Thermochimica acta**, v. 552, p. 54–59, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.003>
- SANTANA JÚNIOR, 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. **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. <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.768>
- SANTANA JÚNIOR, J. A.; CARVALHO, W. S.; OLIVEIRA, T. J. P.; ATAÍDE, C. H. Thermal analysis and analytical pyrolysis of three types of lignin. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications Ltd, 2017. p. 113–118. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.899.113>
- 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>
- SANTANA JÚNIOR, J. A.; SOUSA, N. G.; CARDOSO, C. R.; CARVALHO, W. S.; ATAÍDE, C. H. Sodium, zinc and magnesium chlorides as additives for soybean hulls pyrolysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 125, n. 1, p. 471–481, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5381-2>

- SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H. D.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000500025>
- SANTOS, K. G.; LIRA, T. S.; MURATA, V. V.; GIANESELLA, M.; BARROZO, M. A. S. Pyrolysis of sugarcane Bagasse: A consecutive reactions kinetic model from TGA experiments. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications Ltd, p. 593–598, 2010. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661.593>
- SCHUTZ, F. C. A.; ANAMI, M. H.; TRAVESSINI, R. Desenvolvimento e ensaio de briquetes fabricados a partir de resíduos lignocelulósicos da agroindústria. **Revista Eletrônica Científica Inovação e Tecnologia**, v. 1, n. 1, p. 03–08, 2010. Disponível em: <https://revistas.utfpr.edu.br/recit/article/view/4101>. Acesso em: 17 de agosto de 2021.
- SETTER, C.; BORGES, F. A.; CARDOSO, C. R.; MENDES, R. F.; OLIVEIRA, T. J. P. Energy quality of pellets produced from coffee residue: Characterization of the products obtained via slow pyrolysis. **Industrial Crops and Products**, v. 154, p. 112731, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112731>
- SHAO, Y.; LI, J.; FANG, X.; YANG, Z.; QU, Y.; YANG, M.; TAN, W.; LI, G.; WANG, H. Chemical modification of bamboo activated carbon surface and its adsorption property of simultaneous removal of phosphate and nitrate. **Chemosphere**, v. 287, p. 132118, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132118>
- SHEN, D.; LIU, G.; ZHAO, J.; XUE, J.; GUAN, S.; XIAO, R. Thermo-chemical conversion of lignin to aromatic compounds: effect of lignin source and reaction temperature. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 112, p. 56–65, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.02.022>
- SILVA, A. C. R. **Pirólise rápida catalítica de sabugo de milho: seletividade dos catalisadores HZSM-5 e H β para a produção de hidrocarbonetos aromáticos**. 2020. 207 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020. <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.293>
- SILVA, C. V. **Caracterização do bio-óleo produzido por pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar**. 2013. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17383>

- SILVA, F. T. M. **Valorização da madeira Eucalyptus sp. via pirólise: caracterização e rendimentos dos produtos**. 2019. 152 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019. <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2019.323>
- SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300010>
- SIMÃO, B. L.; SANTANA JÚNIOR, J. A.; CHAGAS, B. M.; 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>
- SIMIONI, F. J.; BUSCHINELLI, C. C. D. A.; DEBONI, T. L.; PASSOS, B. M. D. Cadeia produtiva de energia de biomassa florestal: o caso da lenha de eucalipto no polo produtivo de Itapeva-SP. **Ciência Florestal**, v. 28, n. 1, p. 310–323, 2018. <http://dx.doi.org/10.5902/1980509831602>
- SLOPIECKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Applied Energy**, v. 97, p. 491–497, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.12.056>
- SOBEK, S.; WERLE, S. Solar pyrolysis of waste biomass: Part 1 reactor design. **Renewable Energy**, v. 143, p. 1939–1948, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.011>
- SONG, Z.; YANG, Y.; ZHAO, X.; SUN, J.; WANG, W.; MAO, Y.; MA, C. Microwave pyrolysis of tire powders: evolution of yields and composition of products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 123, p. 152–159, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.12.012>
- STANČIN, H.; ŠAFÁŘ, M.; RŮŽIČKOVÁ, J.; MIKULČIĆ, H.; RACLAVSKÁ, H.; WANG, X.; DUIĆ, N. Co-pyrolysis and synergistic effect analysis of biomass sawdust and polystyrene mixtures for production of high-quality bio-oils. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 145, p. 1–11, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.07.023>
- STARACE, A. K.; EVANS, R. J.; LEE, D. D.; CARPENTER, D. L. Effects of torrefaction temperature on pyrolysis vapor products of woody and herbaceous feedstocks. **Energy**

- & **Fuels**, v. 30, n. 7, p. 5677–5683, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00267>
- SU, Y.; ZHANG, S.; XIONG, Y.; ZHANG, H. Inhibition mechanism of calcium hydroxide on melting and agglomeration behaviors of lignin under torrefaction temperature range. **Fuel Processing Technology**, v. 235, p. 107370, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107370>
- TIBOLA, F. L.; DE OLIVEIRA, T. J.; ATAÍDE, C. H.; CERQUEIRA, D. A.; SOUSA, N. G.; CARDOSO, C. R. Temperature-programmed pyrolysis of sunflower seed husks: application of reaction models for the kinetic and thermodynamic calculation. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1–18, 2022. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02297-w>
- TREACY, M. M.; HIGGINS, J. B. **Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites**. Fourth (4th) revised edition. Elsevier, 2001.
- 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 DEN BOSCH, S.; KOELEWIJN, S. F.; RENDERS, T.; VAN DEN BOSSCHE, G.; VANGEEL, T.; SCHUTYSER, W.; SELS, B. F. Catalytic strategies towards lignin-derived chemicals. **Topics in Current Chemistry**, v. 376, n. 5, p. 1–40, 2018. <https://doi.org/10.1007/s41061-018-0214-3>
- VAZ JR, S.; MORAES, M.; COSTA, E.; BORGES, M.; LAUMANN, R.; COLODETTE, J. Estudo da aplicação de Lignina Kraft em formulação de liberação controlada para manejo integrado de pragas. Embrapa Agroenergia – Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 2018. Disponível em: <http://www.embrapa.br/agroenergia/publicacoes>. Acesso em: 06 de maio de 2021.
- VENDERBOSCH, R. H.; PRINS, W. Fast pyrolysis technology development. **Biofuels, bioproducts and biorefining**, v. 4, n. 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/HHY-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>
- VIEIRA, S. S. **Óxido de lantânio sulfatado suportado sobre zeólitas modificadas: efeito das condições de preparação dos catalisadores e suas aplicações em reações de esterificação**. 2014. 184 p. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014. <http://repositorio.ufla.br/jspui/handle/1/4696>
- VIRMOND, E.; DE SENA, R. F.; ALBRECHT, W.; ALTHOFF, C. A.; MOREIRA, R. F.; JOSÉ, H. J. Characterisation of agroindustrial solid residues as biofuels and potential application in thermochemical processes. **Waste Management**, v. 32, n. 10, p. 1952–1961, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.014>
- VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; POPESCU, C.; SBIRRAZZUOLI, N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, n. 1–2, p. 1–19, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>
- VYAZOVKIN, S. Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes. **Springer**, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-14175-6>
- WANG, G.; FAN, B.; CHEN, H.; LI, Y. Understanding the pyrolysis behavior of agriculture, forest and aquatic biomass: Products distribution and characterization. **Journal of the Energy Institute**, v. 93, n. 5, p. 1892–1900, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.04.004>
- WANG, K.; BROWN, R. C. Catalytic pyrolysis of microalgae for production of aromatics and ammonia. **Green Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 675–681, 2013. <https://doi.org/10.1039/C3GC00031A>
- WANG, S.; LUO, Z. **Pyrolysis of Biomass** Berlin, Boston: **De Gruyter**. 2016. <https://doi.org/10.1515/9783110369632>
- WANG, S.; ZOU, C.; YANG, H.; LOU, C.; CHENG, S.; PENG, C.; WANG, C.; ZOU, H. Effects of cellulose, hemicellulose, and lignin on the combustion behaviours of biomass under various oxygen concentrations. **Bioresource Technology**, v. 320, p. 124375, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124375>
- WATKINS, D.; NURUDDIN, M.; HOSUR, M.; TCHERBI-NARTEH, A.; JEELANI, S. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. **Journal of**

- Materials Research and Technology**, v. 4, n. 1, p. 26–32, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.009>
- WEN, J. L.; SUN, S. L.; YUAN, T. Q.; XU, F.; SUN, R. C. Understanding the chemical and structural transformations of lignin macromolecule during torrefaction. **Applied Energy**, v. 121, p. 1–9, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.001>
- 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, n. 1, p. 1–33, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.01.004>
- WILLIAMS, P. T.; NUGRANAD, N. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. **Energy**, v. 25, n. 6, p. 493–513, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0360-5442\(00\)00009-8](https://doi.org/10.1016/S0360-5442(00)00009-8)
- WU, D.; WANG, Y.; WANG, Y.; LI, S.; WEI, X. Release of alkali metals during co-firing biomass and coal. **Renewable Energy**, v. 96, p. 91–97, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.04.047>
- 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://doi.org/10.14393/ufu.te.2016.80>
- XIE, W.; LIANG, J.; MORGAN JR, H. M.; ZHANG, X.; WANG, K.; MAO, H.; BU, Q. Ex-situ catalytic microwave pyrolysis of lignin over Co/ZSM-5 to upgrade bio-oil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 132, p. 163–170, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.03.003>
- XIN, X.; PANG, S.; MERCADER, F. M.; TORR, K. M. The effect of biomass pretreatment on catalytic pyrolysis products of pine wood by Py-GC/MS and principal component analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 138, p. 145–153, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.12.018>
- YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>
- YANG, J.; HE, Q.; YANG, L. A review on hydrothermal co-liquefaction of biomass. **Applied Energy**, v. 250, p. 926–945, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.05.033>

- YANG, J.; WANG, X.; SHEN, B.; HU, Z.; XU, L.; YANG, S. Lignin from energy plant (*Arundo donax*): Pyrolysis kinetics, mechanism and pathway evaluation. **Renewable Energy**, v. 161, p. 963–971, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.024>
- 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, 2014a. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.12.063>
- YANG, Z.; SARKAR, M.; KUMAR, A.; TUMULURU, J. S.; HUHNKE, R. L. Effects of torrefaction and densification on switchgrass pyrolysis products. **Bioresour. Technol.**, v. 174, p. 266–273, 2014b. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.032>
- 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, Z.; WANG, Y.; JIANG, L.; DAI, L.; LIU, Y.; RUAN, R.; DENGLE, D.; ZHOU, Y.; FAN, L.; ZHAO, Y.; ZOU, R. Microwave-assisted catalytic pyrolysis of Chinese tallow kernel oil for aromatic production in a downdraft reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 133, p. 16–21, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.05.008>
- ZAKZESKI, J.; BRUIJNINCX, P. C.; JONGERIUS, A. L.; WECKHUYSEN, B. M. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3552–3599, 2010. <https://doi.org/10.1021/cr900354u>
- ZHANG, B.; YANG, B.; WU, S.; GUO, W.; ZHANG, J.; WU, Z.; WANG, Z.; LIM, J. C. Effect of torrefaction pretreatment on the fast pyrolysis behavior of biomass: Product distribution and kinetic analysis on spruce-pin-fir sawdust. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, p. 105259, 2021a. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105259>
- ZHANG, L.; BAO, Z.; XIA, S.; LU, Q.; WALTERS, K. Catalytic Pyrolysis of Biomass and Polymer Wastes. **Catalysts**, v. 8, n. 12, p. 659, 2018. <https://doi.org/10.3390/catal8120659>
- ZHANG, M.; RESENDE, F. L. P.; MOUTSOGLU, A. Catalytic fast pyrolysis of aspen lignin via Py-GC/MS. **Fuel**, v. 116, p. 358–369, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.128>
- ZHANG, M.; RESENDE, F. L.; MOUTSOGLU, A.; RAYNIE, D. E. Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR.

- Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, p. 65–71, 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.05.009>
- ZHANG, Q.; CHANG, J.; WANG, T.; XU, Y. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 1, p. 87–92, 2007.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.05.010>
- ZHANG, Y.; GAO, Y.; ZHAO, M.; FENG, X.; WANG, L.; YANG, H.; MA, H.; ZHOU, J. Effects of torrefaction on the lignin of apricot shells and Its catalytic conversion to aromatics. **ACS omega**, v. 6, n. 39, p. 25742–25748, 2021b.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04095>
- ZHAO, J.; XIUWEN, W.; HU, J.; LIU, Q.; SHEN, D.; XIAO, R. Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG-FTIR and Py-GC/MS. **Polymer degradation and stability**, v. 108, p. 133–138, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.006>
- ZONG, P.; JIANG, Y.; TIAN, Y.; LI, J.; YUAN, M.; JI, Y.; CHEN, M.; LI, D.; QIAO, Y. Pyrolysis behavior and product distributions of biomass six group components: Starch, cellulose, hemicellulose, lignin, protein and oil. **Energy Conversion and Management**, v. 216, p. 112777, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112777>

APÊNDICE A

UNIDADE DE TORREFAÇÃO

A torrefação da lignina Kraft industrial foi realizada na unidade projetada por Silva (2019). A referida unidade experimental corresponde a um forno mufla (*Linn Elektro Therm GMBH KK 260 SO 1060* - Alemanha), acoplado a um controlador de temperatura (N1200), como pode ser visualizado na Figura A.1. No interior do forno, encontra-se uma cápsula hermeticamente fechada (reator) que por sua vez é aquecida pelas resistências elétricas. Os gases provenientes do processo percorrem as tubulações de inox às quais possuem sensores de pressão e temperatura na linha para acompanhamento do processo.

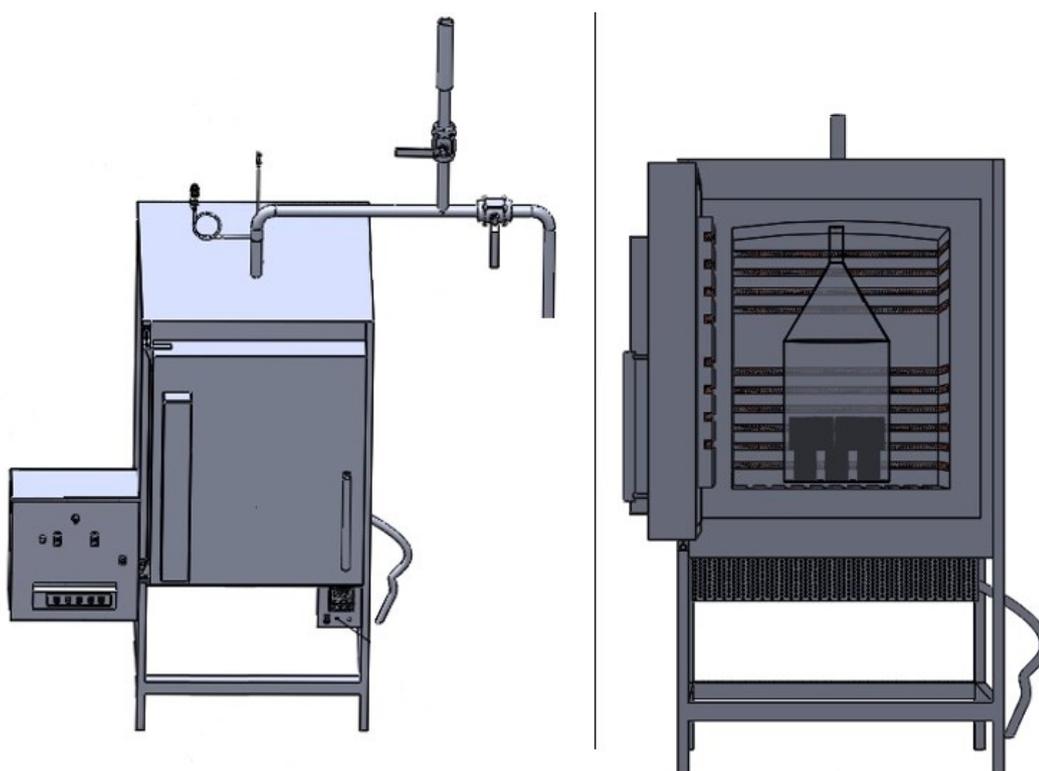


Figura A.1: Unidade utilizada na torrefação da lignina Kraft industrial.

Procedimento experimental

Para cada temperatura de torrefação, a cápsula (reator) foi carregada com aproximadamente 1,2 kg da lignina Kraft industrial. Os testes foram realizados com taxa de aquecimento máxima da mufla; que é de $2,5 \text{ K min}^{-1}$. Ao iniciar o experimento, ocorreu o aquecimento da mufla por meio das resistências elétricas, da temperatura ambiente até a temperatura programada. Após atingir a temperatura de torrefação, o sistema foi mantido nessa temperatura por 30 min. Esperou-se o arrefecimento do sistema e verificou-se o rendimento de cada condição de torrefação. Parte das amostras torrificadas foram moídas, peneiradas (120#) e armazenadas para análises posteriores.

APÉNDICE B

ESPECTROS DE FTIR

Na Figura B.1 são mostrados os espectros das amostras de ligninas obtidos por meio da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

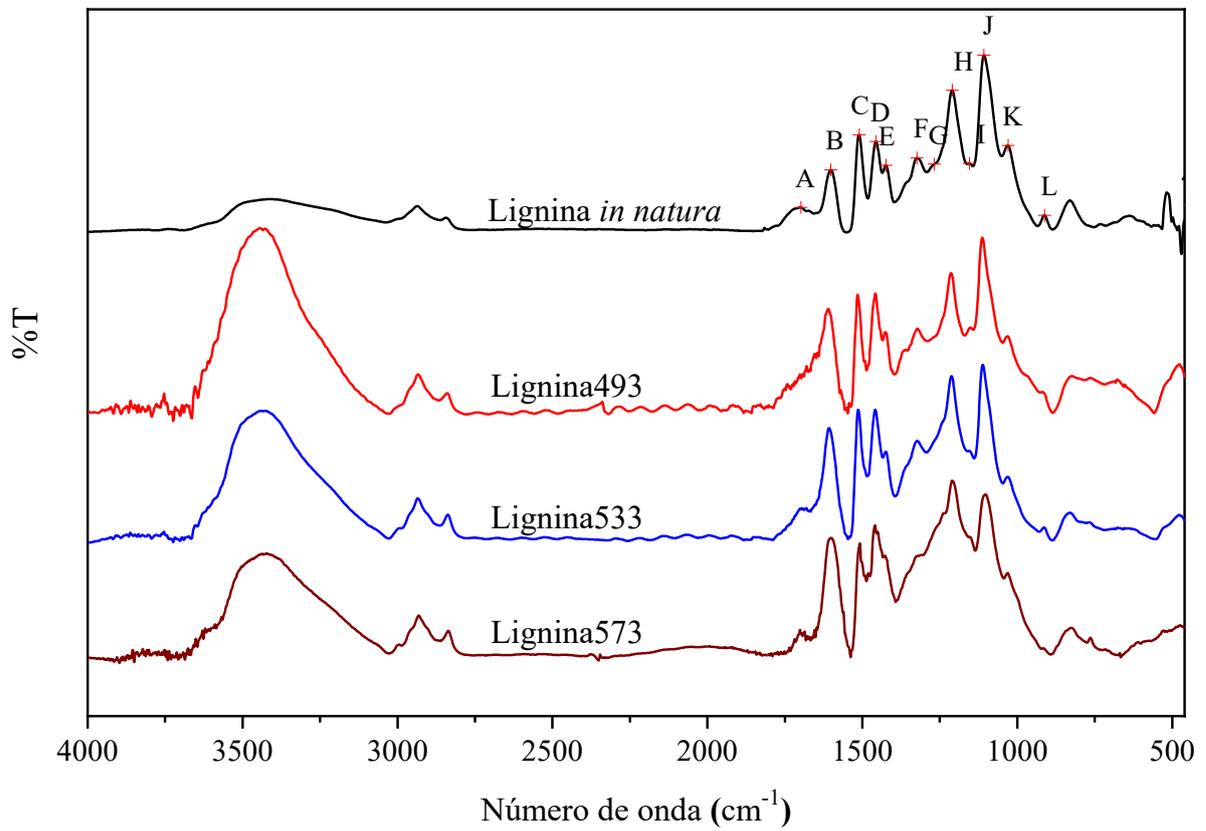


Figura B.1: Espectros completos das ligninas.

APÊNDICE C

QUANTIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS DAS
CURVAS TG E DTG DAS LIGNINAS *IN NATURA* E
TORRIFICADAS

Tabela C.1: Quantificação dos parâmetros das curvas TG da lignina *in natura*.

β (K min ⁻¹)	Desidratação		Volatilização		Carbonização		Resíduo (%)
	Faixa de Temp. (K)	Perda de massa (%)	Faixa de Temp. (K)	Perda de massa (%)	Faixa de Temp. (K)	Perda de massa (%)	
5	< 465,61	2,13	465,61 – 712,35	48,78	712,35 – 1179,21	28,22	20,87
15	< 527,68	3,69	527,68 – 756,19	47,42	756,19 – 1173,28	18,82	30,08
25	< 540,71	2,79	540,71 – 777,94	47,55	777,94 – 1173,42	19,17	30,49
Média		2,87		47,92		22,07	27,15
Desvio Padrão		0,64		0,61		4,35	4,44

Tabela C.2: Quantificação dos parâmetros das curvas TG da lignina torrificada a 493 K.

β (K min ⁻¹)	Desidratação		Volatilização		Carbonização		Resíduo (%)
	Faixa de Temp. (K)	Perda de massa (%)	Faixa de Temp. (K)	Perda de massa (%)	Faixa de Temp. (K)	Perda de massa (%)	
5	< 538,71	2,73	538,71 – 714,72	41,83	714,72 – 1181,95	18,26	37,17
15	< 572,41	3,60	572,41 – 749,46	42,27	749,46 – 1182,34	12,67	41,46
25	< 583,28	3,35	583,28 – 766,75	41,59	766,75 – 1188,67	12,12	42,95
Média		3,23		41,90		14,35	40,53
Desvio Padrão		0,37		0,28		2,77	2,45

Tabela C.3: Quantificação dos parâmetros das curvas TG da lignina torrificada a 533 K.

β (K min ⁻¹)	Desidratação		Volatilização		Carbonização		Resíduo (%)
	Faixa de Temp. (K)	Perda de massa (%)	Faixa de Temp. (K)	Perda de massa (%)	Faixa de Temp. (K)	Perda de massa (%)	
	5	< 556,57	6,02	556,57 – 730,52	30,54	730,52 – 1181,03	
15	< 582,07	5,44	582,07 – 765,19	30,00	765,19 – 1182,31	17,80	46,76
25	< 606,16	5,70	606,16 – 776,09	29,65	776,09 – 1185,85	19,50	45,15
Média		5,72		30,06		18,65	45,57
Desvio Padrão		0,24		0,37		0,69	0,85

Tabela C.4: Quantificação dos parâmetros das curvas TG da lignina torrificada a 573 K.

β (K min ⁻¹)	Desidratação		Volatilização		Carbonização		Resíduo (%)
	Faixa de Temp. (K)	Perda de massa (%)	Faixa de Temp. (K)	Perda de massa (%)	Faixa de Temp. (K)	Perda de massa (%)	
	5	< 604,45	9,07	604,45 – 729,10	15,41	729,10 – 1180,34	
15	< 642,65	9,67	642,65 – 760,00	14,49	760,00 – 1182,14	19,67	56,17
25	< 654,86	8,39	654,86 – 768,32	13,43	768,32 – 1185,70	21,61	56,56
Média		9,04		14,44		23,74	52,77
Desvio Padrão		0,52		0,81		4,46	5,08

APÊNDICE D

EQUAÇÕES DE LINEARIZAÇÃO E ENERGIA DE
ATIVACÃO PARA OS DIVERSOS MODELOS

Tabela D.1: Resultados da linearização e E_a da lignina *in natura* para o modelo FDM.

α	Linearização	R ²	E_a (kJ mol ⁻¹)
0,05	$y=-8992,649314x+8,886949$	0,996493	74,77
0,10	$y=-9671,830871x+9,787014$	0,998292	80,42
0,15	$y=-11114,642297x+12,033559$	0,998483	92,41
0,20	$y=-11969,033687x+13,198904$	0,998326	99,52
0,25	$y=-12027,808562x+13,125047$	0,988970	100,01
0,30	$y=-12520,821841x+13,824012$	0,983828	104,10
0,35	$y=-12254,158059x+13,289878$	0,977077	101,89
0,40	$y=-11923,977136x+12,667536$	0,962573	99,14
0,45	$y=-12610,512905x+13,622857$	0,962071	104,85
0,50	$y=-13316,214248x+14,494917$	0,979908	110,72
0,55	$y=-13847,499843x+15,183775$	0,992736	115,14
0,60	$y=-14350,308221x+15,794128$	0,985919	119,32
0,65	$y=-13981,781571x+14,947313$	0,980072	116,25
0,70	$y=-13172,880897x+13,358194$	0,982565	109,53
0,75	$y=-14271,008109x+14,610030$	0,999936	118,66
0,80	$y=-15573,016176x+16,051996$	0,995602	129,48
0,85	$y=-15525,634753x+15,356830$	0,995455	129,09
0,90	$y=-13857,823728x+12,347315$	0,999656	115,22
0,95	$y=-11257,604673x+8,007151$	0,994528	93,60
Média			106,01 ± 14,62

Legenda: $y = \ln(\beta da/dT)$; $x = T^{-1}$.

Tabela D.2: Resultados da linearização e E_a da lignina *in natura* para o modelo OFW.

α	Linearização	R ²	E_a (kJ mol ⁻¹)
0,05	$y=-3600,188814x+7,724497$	0,9923	65,54
0,10	$y=-4113,114160x+8,402206$	0,9960	74,88
0,15	$y=-4508,505424x+8,889181$	0,9975	82,08
0,20	$y=-4903,574518x+9,387641$	0,9990	89,27
0,25	$y=-5173,627623x+9,688199$	1,0000	94,19
0,30	$y=-5339,552924x+9,831889$	0,9992	97,21
0,35	$y=-5491,765445x+9,970896$	0,9974	99,98
0,40	$y=-5526,284674x+9,932317$	0,9939	100,61
0,45	$y=-5562,160407x+9,906206$	0,9905	101,26
0,50	$y=-5718,406420x+10,065439$	0,9884	104,11
0,55	$y=-5862,731743x+10,207596$	0,9884	106,73
0,60	$y=-5961,626016x+10,275351$	0,9873	108,54
0,65	$y=-6137,518299x+10,465190$	0,9876	111,74
0,70	$y=-6155,919405x+10,395907$	0,9855	112,07
0,75	$y=-6228,548869x+10,395189$	0,9894	113,39
0,80	$y=-6485,929585x+10,646145$	0,9958	118,08
0,85	$y=-6777,058265x+10,908823$	0,9991	123,38
0,90	$y=-6912,375585x+10,900897$	0,9999	125,84
0,95	$y=-6644,308637x+10,286094$	0,9998	120,96
Média			102,63 ± 16,24

Legenda: $y = \log(\beta)$; $x = T^{-1}$.

Tabela D.3: Resultados da linearização e E_a da lignina *in natura* para o modelo MCR.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)
0,05	$y=-7214,353010x+3,209615$	0,9901	59,98
0,10	$y=-8354,380457x+4,695592$	0,9951	69,46
0,15	$y=-9232,949624x+5,760842$	0,9970	76,77
0,20	$y=-10115,987794x+6,862897$	0,9988	84,11
0,25	$y=-10715,118001x+7,516803$	1,0000	89,09
0,30	$y=-11077,839123x+7,815680$	0,9989	92,11
0,35	$y=-11412,275721x+8,109602$	0,9966	94,89
0,40	$y=-11477,499660x+7,997773$	0,9924	95,43
0,45	$y=-11547,433115x+7,917431$	0,9880	96,01
0,50	$y=-11894,326890x+8,263786$	0,9855	98,90
0,55	$y=-12214,861474x+8,572713$	0,9856	101,56
0,60	$y=-12430,310940x+8,709740$	0,9842	103,35
0,65	$y=-12824,136892x+9,129732$	0,9847	106,63
0,70	$y=-12852,429582x+8,948782$	0,9821	106,86
0,75	$y=-13004,734272x+8,924662$	0,9869	108,13
0,80	$y=-13580,300816x+9,477172$	0,9948	112,91
0,85	$y=-14229,094845x+10,050466$	0,9989	118,31
0,90	$y=-14512,842596x+9,992148$	0,9999	120,67
0,95	$y=-13861,206752x+8,527961$	0,9998	115,25
Média			97,39 ± 16,29

Legenda: $y = \ln(\beta/T^2)$; $x = T^{-1}$.

Tabela D.4: Resultados da linearização e E_a da lignina *in natura* para o modelo STK.

α	Linearização	R ²	E_a (kJ mol ⁻¹)
0,05	$y=-7257,368533x+3,792683$	0,9902	60,29
0,10	$y=-8399,037053x+5,281640$	0,9951	69,78
0,15	$y=-9278,880334x+6,349132$	0,9970	77,09
0,20	$y=-10162,984186x+7,453015$	0,9988	84,43
0,25	$y=-10763,021995x+8,108447$	1,0000	89,42
0,30	$y=-11126,516557x+8,408604$	0,9989	92,44
0,35	$y=-11461,594982x+8,703572$	0,9967	95,22
0,40	$y=-11527,389302x+8,592662$	0,9924	95,77
0,45	$y=-11597,829696x+8,513129$	0,9881	96,35
0,50	$y=-11945,238510x+8,860295$	0,9856	99,24
0,55	$y=-12266,244564x+9,169959$	0,9857	101,91
0,60	$y=-12482,184551x+9,307746$	0,9844	103,70
0,65	$y=-12876,457742x+9,728422$	0,9848	106,98
0,70	$y=-12905,313528x+9,548329$	0,9823	107,22
0,75	$y=-13058,215453x+9,525108$	0,9870	108,49
0,80	$y=-13634,464975x+10,078631$	0,9948	113,27
0,85	$y=-14284,121185x+10,653187$	0,9989	118,67
0,90	$y=-14568,982211x+10,596472$	0,9999	121,04
0,95	$y=-13918,721923x+9,134227$	0,9998	115,63
Média			97,73 ± 16,30

Legenda: $y = \ln(\beta/T^{1,92})$; $x = T^{-1}$.

Tabela D.5: Resultados da E_a da lignina *in natura* para o modelo VZY.

α	E_a (kJ mol ⁻¹)
0,05	58,89
0,10	68,09
0,15	75,19
0,20	82,31
0,25	87,13
0,30	90,04
0,35	92,72
0,40	93,23
0,45	93,77
0,50	96,57
0,55	99,16
0,60	100,90
0,65	104,08
0,70	104,30
0,75	105,56
0,80	110,27
0,85	115,56
0,90	117,89
0,95	112,68
Média	95,18 ± 15,82

Tabela D.6: Resultados da linearização e E_a da Lignina493 para o modelo FDM.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)
0,05	$y=-13552,476418x+15,981607$	0,9998	112,68
0,10	$y=-15639,198854x+19,281527$	0,9999	130,03
0,15	$y=-16535,416776x+20,653731$	0,9993	137,48
0,20	$y=-16443,120165x+20,381927$	0,9997	136,72
0,25	$y=-16629,961543x+20,568259$	0,9990	138,27
0,30	$y=-15430,415565x+18,469831$	1,0000	128,30
0,35	$y=-13644,939035x+15,330188$	0,9814	113,45
0,40	$y=-15822,850862x+18,590184$	0,9911	131,56
0,45	$y=-16675,324932x+19,688849$	0,9996	138,65
0,50	$y=-16286,463527x+18,993437$	0,9996	135,41
0,55	$y=-17749,545126x+21,145505$	0,9983	147,58
0,60	$y=-18772,181886x+22,478787$	0,9967	156,08
0,65	$y=-19254,740807x+22,842269$	0,9998	160,09
0,70	$y=-19572,761199x+22,848391$	0,9970	162,74
0,75	$y=-19274,835247x+21,864472$	0,9985	160,26
0,80	$y=-18921,469492x+20,763186$	0,9987	157,32
0,85	$y=-18706,873763x+19,873976$	0,9990	155,54
0,90	$y=-17184,566010x+17,123743$	0,9999	142,88
0,95	$y=-14882,144054x+13,194713$	0,9993	123,74
Média			140,46 ± 15,38

Legenda: $y = \ln(\beta da/dT)$; $x = T^{-1}$.

Tabela D.7: Resultados da linearização e E_a da Lignina493 para o modelo OFW.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)
0,05	$y=-5920,606125x+11,232042$	0,9934	107,79
0,10	$y=-6201,813080x+11,493916$	0,9967	112,91
0,15	$y=-6690,841528x+12,143295$	0,9987	121,81
0,20	$y=-6918,873592x+12,385041$	0,9999	125,96
0,25	$y=-7087,268837x+12,546180$	1,0000	129,03
0,30	$y=-7229,813630x+12,676617$	1,0000	131,62
0,35	$y=-7105,443320x+12,374940$	0,9997	129,36
0,40	$y=-7065,979054x+12,212063$	0,9984	128,64
0,45	$y=-7222,786792x+12,355597$	0,9981	131,50
0,50	$y=-7299,034063x+12,380193$	0,9990	132,88
0,55	$y=-7413,530274x+12,473870$	0,9994	134,97
0,60	$y=-7612,492934x+12,694186$	0,9999	138,59
0,65	$y=-7847,707790x+12,961519$	1,0000	142,87
0,70	$y=-8113,334537x+13,250663$	0,9998	147,71
0,75	$y=-8364,983575x+13,487713$	0,9997	152,29
0,80	$y=-8545,726980x+13,581950$	0,9992	155,58
0,85	$y=-8600,151517x+13,462923$	0,9995	156,57
0,90	$y=-8476,070003x+13,072573$	0,9998	154,31
0,95	$y=-8032,764079x+12,209869$	0,9998	146,24
Média			135,82 ± 14,01

Legenda: $y = \log(\beta)$; $x = T^{-1}$.

Tabela D.8: Resultados da linearização e E_a da Lignina493 para o modelo MCR.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)
0,05	$y=-12472,245272x+11,134985$	0,9922	103,70
0,10	$y=-13094,462093x+11,694910$	0,9961	108,87
0,15	$y=-14201,229565x+13,158031$	0,9985	118,08
0,20	$y=-14711,137429x+13,689711$	0,9998	122,32
0,25	$y=-15086,464880x+14,040519$	1,0000	125,44
0,30	$y=-15404,045038x+14,323686$	1,0000	128,08
0,35	$y=-15106,846567x+13,611668$	0,9997	125,61
0,40	$y=-15005,421923x+13,219843$	0,9981	124,76
0,45	$y=-15354,896812x+13,532116$	0,9978	127,67
0,50	$y=-15519,448033x+13,571568$	0,9989	129,04
0,55	$y=-15773,443721x+13,772356$	0,9993	131,15
0,60	$y=-16221,501255x+14,264210$	0,9999	134,87
0,65	$y=-16752,821916x+14,864126$	1,0000	139,29
0,70	$y=-17351,591955x+15,510508$	0,9998	144,27
0,75	$y=-17915,794351x+16,033574$	0,9996	148,96
0,80	$y=-18312,950993x+16,222494$	0,9991	152,26
0,85	$y=-18416,572487x+15,916857$	0,9994	153,12
0,90	$y=-18106,772827x+14,983539$	0,9998	150,55
0,95	$y=-17056,444190x+12,955468$	0,9998	141,82
Média			132,10 ± 14,14

Legenda: $y = \ln(\beta/T^2)$; $x = T^{-1}$.

Tabela D.9: Resultados da linearização e E_a da Lignina493 para o modelo STK.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)
0,05	$y=-12518,663438x+11,724095$	0,9922	104,00
0,10	$y=-13141,891703x+12,285742$	0,9962	109,18
0,15	$y=-14249,429661x+13,750149$	0,9986	118,38
0,20	$y=-14759,943740x+14,282827$	0,9998	122,62
0,25	$y=-15135,767868x+14,634444$	1,0000	125,75
0,30	$y=-15453,773680x+14,918298$	1,0000	128,39
0,35	$y=-15157,008219x+14,206976$	0,9997	125,92
0,40	$y=-15056,005768x+13,815822$	0,9981	125,08
0,45	$y=-15405,944187x+14,128824$	0,9978	127,99
0,50	$y=-15570,935993x+14,168963$	0,9989	129,36
0,55	$y=-15825,317344x+14,370348$	0,9993	131,47
0,60	$y=-16273,777715x+14,862819$	0,9999	135,20
0,65	$y=-16805,509638x+15,463361$	1,0000	139,62
0,70	$y=-17404,794004x+16,110519$	0,9998	144,60
0,75	$y=-17969,606037x+16,634495$	0,9996	149,29
0,80	$y=-18367,523495x+16,824538$	0,9991	152,59
0,85	$y=-18472,012815x+16,520164$	0,9994	153,46
0,90	$y=-18163,176812x+15,588226$	0,9998	150,90
0,95	$y=-17114,031336x+13,561819$	0,9998	142,18
Média			132,42 ± 14,15

Legenda: $y = \ln(\beta/T^{1,92})$; $x = T^{-1}$.

Tabela D.10: Resultados da E_a da Lignina493 para o modelo VZY.

α	E_a (kJ mol ⁻¹)
0,05	101,60
0,10	106,62
0,15	115,57
0,20	119,67
0,25	122,71
0,30	125,29
0,35	122,90
0,40	122,12
0,45	124,96
0,50	126,28
0,55	128,33
0,60	131,94
0,65	136,25
0,70	141,07
0,75	145,64
0,80	148,85
0,85	149,71
0,90	147,22
0,95	138,72
Média	129,23 ± 13,77

Tabela D.11: Resultados da linearização e E_a da Lignina533 para o modelo FDM.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)
0,05	$y=-13552,211764x+15,247456$	0,9986	112,68
0,10	$y=-14932,736246x+17,335003$	0,9993	124,16
0,15	$y=-15872,123793x+18,683093$	0,9999	131,97
0,20	$y=-16296,652160x+19,211383$	1,0000	135,50
0,25	$y=-15940,569842x+18,520458$	0,9993	132,54
0,30	$y=-16113,571922x+18,628862$	0,9995	133,98
0,35	$y=-16221,709161x+18,627627$	0,9985	134,88
0,40	$y=-16616,325345x+19,007572$	0,9978	138,16
0,45	$y=-17014,967522x+19,364548$	0,9955	141,47
0,50	$y=-17562,290363x+19,909268$	0,9951	146,02
0,55	$y=-17880,031939x+20,048421$	0,9982	148,66
0,60	$y=-18995,325971x+21,415972$	0,9960	157,94
0,65	$y=-19166,666366x+21,354859$	0,9978	159,36
0,70	$y=-19365,514529x+21,348226$	0,9985	161,01
0,75	$y=-19677,376886x+21,449589$	0,9983	163,61
0,80	$y=-19122,090225x+20,266413$	0,9954	158,99
0,85	$y=-17944,307051x+18,162085$	0,9967	149,20
0,90	$y=-17694,382276x+17,260037$	0,9958	147,12
0,95	$y=-16997,014384x+15,710025$	0,9805	141,32
Média			143,08 ± 13,60

Legenda: $y = \ln(\beta da/dT)$; $x = T^{-1}$.

Tabela D.12: Resultados da linearização e E_a da Lignina533 para o modelo OFW.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)
0,05	$y=-5492,021622x+10,234076$	0,9872	99,99
0,10	$y=-6073,642316x+10,983233$	0,9911	110,57
0,15	$y=-6453,286996x+11,433411$	0,9942	117,49
0,20	$y=-6756,428842x+11,781815$	0,9963	123,00
0,25	$y=-6934,991791x+11,946345$	0,9983	126,26
0,30	$y=-7040,771703x+12,007701$	0,9989	128,18
0,35	$y=-7134,079691x+12,054959$	0,9996	129,88
0,40	$y=-7285,197556x+12,191700$	1,0000	132,63
0,45	$y=-7390,639834x+12,254379$	0,9999	134,55
0,50	$y=-7529,152761x+12,364462$	0,9996	137,07
0,55	$y=-7646,480983x+12,430338$	0,9994	139,21
0,60	$y=-7822,932464x+12,578344$	0,9990	142,42
0,65	$y=-8095,424043x+12,860506$	0,9988	147,38
0,70	$y=-8296,310065x+13,030353$	0,9986	151,04
0,75	$y=-8540,961719x+13,258082$	0,9985	155,49
0,80	$y=-8650,604111x+13,279045$	0,9977	157,49
0,85	$y=-8570,127834x+13,018578$	0,9981	156,02
0,90	$y=-8603,861814x+12,895145$	0,9979	156,64
0,95	$y=-8430,351873x+12,458928$	0,9955	153,48
Média			136,78 ± 16,72

Legenda: $y = \log(\beta)$; $x = T^{-1}$.

Tabela D.13: Resultados da linearização e E_a da Lignina533 para o modelo MCR.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)
0,05	$y=-11446,368895x+8,770796$	0,9841	95,17
0,10	$y=-12759,643502x+10,453123$	0,9891	106,09
0,15	$y=-13614,454267x+11,458427$	0,9930	113,20
0,20	$y=-14296,916364x+12,235881$	0,9956	118,87
0,25	$y=-14694,967970x+12,594056$	0,9979	122,18
0,30	$y=-14926,625653x+12,716721$	0,9986	124,11
0,35	$y=-15130,449195x+12,808457$	0,9995	125,80
0,40	$y=-15467,821726x+13,107059$	1,0000	128,61
0,45	$y=-15699,468143x+13,234409$	0,9999	130,53
0,50	$y=-16007,063162x+13,470758$	0,9995	133,09
0,55	$y=-16264,411777x+13,603274$	0,9994	135,23
0,60	$y=-16657,549328x+13,924578$	0,9989	138,50
0,65	$y=-17271,349826x+14,554295$	0,9987	143,60
0,70	$y=-17719,876154x+14,925006$	0,9984	147,33
0,75	$y=-18268,987119x+15,428938$	0,9983	151,90
0,80	$y=-18506,208720x+15,455513$	0,9973	153,87
0,85	$y=-18303,485481x+14,831225$	0,9979	152,18
0,90	$y=-18360,681021x+14,518555$	0,9976	152,66
0,95	$y=-17936,753964x+13,480702$	0,9948	149,14
Média			132,74 ± 16,96

Legenda: $y = \ln(\beta/T^2)$; $x = T^{-1}$.

Tabela D.14: Resultados da linearização e E_a da Lignina533 para o modelo STK.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)
0,05	$y=-11494,348024x+9,362557$	0,9843	95,49
0,10	$y=-12808,660892x+11,046592$	0,9892	106,41
0,15	$y=-13664,245794x+12,053146$	0,9930	113,52
0,20	$y=-14347,329803x+12,831591$	0,9956	119,20
0,25	$y=-14745,905599x+13,190593$	0,9979	122,51
0,30	$y=-14978,039665x+13,314002$	0,9986	124,44
0,35	$y=-15182,304249x+13,406422$	0,9995	126,13
0,40	$y=-15520,100349x+13,705673$	1,0000	128,94
0,45	$y=-15752,192502x+13,833702$	0,9999	130,87
0,50	$y=-16060,241232x+14,070737$	0,9995	133,43
0,55	$y=-16318,102231x+14,204019$	0,9994	135,57
0,60	$y=-16711,766062x+14,526103$	0,9989	138,84
0,65	$y=-17326,111942x+15,156619$	0,9987	143,94
0,70	$y=-17775,199503x+15,528145$	0,9985	147,67
0,75	$y=-18324,879279x+16,032895$	0,9983	152,24
0,80	$y=-18562,710454x+16,060338$	0,9973	154,22
0,85	$y=-18360,684006x+15,437031$	0,9979	152,54
0,90	$y=-18418,698738x+15,125500$	0,9976	153,02
0,95	$y=-17995,747908x+14,088984$	0,9948	149,51
Média			133,08 ± 16,97

Legenda: $y = \ln(\beta/T^{1,92})$; $x = T^{-1}$.

Tabela D.15: Resultados da E_a da Lignina533 para o modelo VZY.

α	E_a (kJ mol ⁻¹)
0,05	93,71
0,10	104,43
0,15	111,41
0,20	117,00
0,25	120,27
0,30	122,17
0,35	123,85
0,40	126,63
0,45	128,54
0,50	131,06
0,55	133,17
0,60	136,39
0,65	141,41
0,70	145,08
0,75	149,56
0,80	151,52
0,85	149,87
0,90	150,34
0,95	146,93
Média	130,70 ± 16,72

Tabela D.16: Resultados da linearização e E_a da Lignina573 para o modelo FDM.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)
0,05	$y=-16170,666538x+18,150965$	0,9936	134,45
0,10	$y=-17232,895994x+19,582688$	0,9948	143,28
0,15	$y=-17665,141322x+20,060500$	0,9962	146,88
0,20	$y=-18397,176625x+21,020718$	0,9960	152,96
0,25	$y=-19087,500921x+21,909105$	0,9972	158,70
0,30	$y=-19401,436261x+22,223016$	0,9972	161,31
0,35	$y=-19484,547672x+22,188986$	0,9970	162,00
0,40	$y=-19874,483887x+22,600390$	0,9984	165,25
0,45	$y=-20585,951521x+23,469778$	0,9987	171,16
0,50	$y=-20932,669441x+23,791940$	0,9988	174,04
0,55	$y=-21092,782803x+23,840022$	0,9984	175,38
0,60	$y=-21274,211285x+23,892698$	0,9970	176,88
0,65	$y=-21530,839028x+24,039806$	0,9960	179,02
0,70	$y=-21564,475286x+23,859341$	0,9957	179,30
0,75	$y=-21361,590033x+23,332666$	0,9948	177,61
0,80	$y=-21304,101909x+22,996156$	0,9867	177,13
0,85	$y=-21266,948763x+22,667031$	0,9837	176,82
0,90	$y=-21569,961219x+22,798099$	0,9802	179,34
0,95	$y=-21569,146495x+22,517057$	0,9716	179,34
Média			166,89 ± 13,94

Legenda: $y = \ln(\beta da/dT)$; $x = T^{-1}$.

Tabela D.17: Resultados da linearização e E_a da Lignina573 para o modelo OFW.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)
0,05	$y=-6074,403738x+10,500865$	0,9888	110,59
0,10	$y=-6563,552137x+11,112864$	0,9903	119,49
0,15	$y=-7016,725374x+11,675558$	0,9913	127,74
0,20	$y=-7332,512383x+12,037890$	0,9909	133,49
0,25	$y=-7609,388579x+12,348031$	0,9927	138,53
0,30	$y=-7893,191471x+12,674183$	0,9931	143,70
0,35	$y=-8090,094302x+12,873163$	0,9939	147,29
0,40	$y=-8267,582430x+13,045476$	0,9962	150,52
0,45	$y=-8491,698212x+13,289094$	0,9960	154,60
0,50	$y=-8634,701528x+13,411967$	0,9967	157,20
0,55	$y=-8822,670110x+13,601848$	0,9971	160,62
0,60	$y=-9017,793309x+13,797464$	0,9967	164,17
0,65	$y=-9193,978595x+13,964647$	0,9963	167,38
0,70	$y=-9302,269678x+14,030849$	0,9961	169,35
0,75	$y=-9384,225513x+14,056309$	0,9970	170,85
0,80	$y=-9521,941592x+14,156886$	0,9954	173,35
0,85	$y=-9562,838738x+14,114347$	0,9943	174,10
0,90	$y=-9626,316264x+14,100474$	0,9921	175,25
0,95	$y=-9687,137392x+14,075451$	0,9893	176,36
Média			153,40 ± 19,95

Legenda: $y = \log(\beta)$; $x = T^{-1}$.

Tabela D.18: Resultados da linearização e E_a da Lignina573 para o modelo MCR.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)
0,05	$y=-12705,789881x+9,253539$	0,9866	105,64
0,10	$y=-13812,702702x+10,632789$	0,9885	114,85
0,15	$y=-14839,688016x+11,903341$	0,9898	123,38
0,20	$y=-15552,857965x+12,716610$	0,9894	129,31
0,25	$y=-16177,724574x+13,411838$	0,9915	134,51
0,30	$y=-16820,055688x+14,146343$	0,9920	139,85
0,35	$y=-17262,836913x+14,588938$	0,9930	143,53
0,40	$y=-17661,155152x+14,970600$	0,9957	146,84
0,45	$y=-18168,027810x+15,518285$	0,9955	151,06
0,50	$y=-18487,812769x+15,787562$	0,9963	153,72
0,55	$y=-18911,712496x+16,212051$	0,9967	157,24
0,60	$y=-19352,016665x+16,649729$	0,9963	160,90
0,65	$y=-19748,807870x+17,022145$	0,9958	164,20
0,70	$y=-19988,780510x+17,161432$	0,9955	166,20
0,75	$y=-20167,512183x+17,206156$	0,9966	167,68
0,80	$y=-20475,000846x+17,424445$	0,9947	170,24
0,85	$y=-20558,391473x+17,311680$	0,9935	170,93
0,90	$y=-20693,596780x+17,264790$	0,9911	172,06
0,95	$y=-20821,829656x+17,191180$	0,9878	173,12
Média			149,75 ± 20,50

Legenda: $y = \ln(\beta/T^2)$; $x = T^{-1}$.

Tabela D.19: Resultados da linearização e E_a da Lignina573 para o modelo STK.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)
0,05	$y=-12757,031546x+9,850563$	0,9867	105,98
0,10	$y=-13864,720086x+11,231010$	0,9886	115,19
0,15	$y=-14892,364786x+12,502566$	0,9898	123,72
0,20	$y=-15606,092995x+13,316677$	0,9895	129,65
0,25	$y=-16231,466179x+14,012660$	0,9916	134,85
0,30	$y=-16874,243261x+14,747825$	0,9920	140,19
0,35	$y=-17317,448658x+15,191043$	0,9930	143,87
0,40	$y=-17716,181428x+15,573309$	0,9957	147,18
0,45	$y=-18223,421007x+16,121525$	0,9955	151,40
0,50	$y=-18543,585659x+16,391347$	0,9963	154,06
0,55	$y=-18967,841943x+16,816345$	0,9967	157,58
0,60	$y=-19408,505457x+17,254533$	0,9963	161,24
0,65	$y=-19805,652277x+17,627450$	0,9958	164,54
0,70	$y=-20045,999989x+17,767264$	0,9956	166,54
0,75	$y=-20225,130806x+17,812543$	0,9966	168,03
0,80	$y=-20533,004042x+18,031364$	0,9948	170,59
0,85	$y=-20616,825811x+17,919192$	0,9935	171,28
0,90	$y=-20752,469401x+17,872900$	0,9911	172,41
0,95	$y=-20881,174795x+17,799930$	0,9879	173,48
Média			150,09 ± 20,50

Legenda: $y = \ln(\beta/T^{1,92})$; $x = T^{-1}$.

Tabela D.20: Resultados da E_a da Lignina573 para o modelo VZY.

α	E_a (kJ mol ⁻¹)
0,05	104,76
0,10	119,49
0,15	122,24
0,20	128,09
0,25	133,20
0,30	138,47
0,35	142,09
0,40	145,33
0,45	149,50
0,50	152,11
0,55	155,58
0,60	159,20
0,65	162,46
0,70	164,44
0,75	165,89
0,80	168,44
0,85	169,15
0,90	170,28
0,95	171,37
Média	148,53 ± 19,72

APÊNDICE E

PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DAS
LIGNINAS *IN NATURA* E TORRIFICADAS

Tabela E.1: Parâmetros termodinâmicos da lignina Kraft industrial *in natura* considerando o método de FDM com ΔH em kJ mol^{-1} , ΔG em kJ mol^{-1} , ΔS em $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

α	5 K min ⁻¹			15 K min ⁻¹			25 K min ⁻¹		
	ΔH	ΔG	ΔS	ΔH	ΔG	ΔS	ΔH	ΔG	ΔS
0,05	70,51	167,44	-155,69	70,17	163,91	-148,77	70,04	171,75	-152,37
0,10	75,98	167,06	-146,30	75,66	163,53	-139,44	75,53	171,35	-143,54
0,15	87,84	166,34	-126,10	87,53	162,80	-119,45	87,40	170,57	-124,60
0,20	94,82	165,96	-114,26	94,54	162,42	-107,72	94,40	170,16	-113,50
0,25	95,22	165,94	-113,59	94,94	162,39	-107,03	94,80	170,14	-112,86
0,30	99,24	165,73	-106,80	98,98	162,18	-100,30	98,82	169,91	-106,50
0,35	96,95	165,84	-110,64	96,70	162,29	-104,09	96,54	170,03	-110,11
0,40	94,16	165,98	-115,37	93,91	162,44	-108,75	93,73	170,18	-114,54
0,45	99,81	165,69	-105,81	99,57	162,14	-99,30	99,38	169,87	-105,61
0,50	105,63	165,41	-96,02	105,39	161,86	-89,61	105,20	169,57	-96,43
0,55	110,00	165,21	-88,68	109,76	161,65	-82,35	109,57	169,35	-89,56
0,60	114,13	165,02	-81,75	113,89	161,47	-75,49	113,70	169,16	-83,08
0,65	111,01	165,16	-86,97	110,78	161,60	-80,65	110,59	169,30	-87,96
0,70	104,23	165,47	-98,35	104,00	161,91	-91,91	103,80	169,63	-98,62
0,75	113,30	165,05	-83,12	113,06	161,49	-76,86	112,87	169,19	-84,37
0,80	124,05	164,60	-65,13	123,79	161,04	-59,10	123,62	168,70	-67,54
0,85	123,56	164,61	-65,94	123,29	161,05	-59,92	123,14	168,72	-68,28
0,90	109,58	165,20	-89,34	109,30	161,65	-83,07	109,15	169,35	-90,19
0,95	87,84	166,28	-125,99	87,53	162,74	-119,35	87,37	170,50	-124,54
MED	100,94	165,68	-103,99	100,67	162,14	-97,53	100,51	169,87	-103,91
DP	14,32	0,75	24,20	14,35	0,76	23,96	14,33	0,80	22,66

Tabela E.2: Parâmetros termodinâmicos da Lignina493 considerando o método de VZY com ΔH em kJ mol^{-1} , ΔG em kJ mol^{-1} , ΔS em $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

α	5 K min ⁻¹			15 K min ⁻¹			25 K min ⁻¹		
	ΔH	ΔG	ΔS	ΔH	ΔG	ΔS	ΔH	ΔG	ΔS
0,05	96,92	168,23	-113,05	96,68	169,69	-111,25	96,59	170,45	-110,41
0,10	101,84	167,98	-104,85	101,61	169,43	-103,35	101,51	170,18	-102,65
0,15	110,71	167,55	-90,13	110,49	168,99	-89,15	110,38	169,73	-88,72
0,20	114,75	167,37	-83,43	114,53	168,80	-82,69	114,43	169,54	-82,38
0,25	117,73	167,24	-78,49	117,52	168,66	-77,93	117,41	169,40	-77,71
0,30	120,27	167,13	-74,30	120,06	168,55	-73,89	119,95	169,28	-73,75
0,35	117,84	167,23	-78,31	117,62	168,65	-77,77	117,51	169,39	-77,56
0,40	117,01	167,27	-79,67	116,78	168,69	-79,10	116,68	169,42	-78,85
0,45	119,80	167,14	-75,05	119,57	168,56	-74,65	119,47	169,29	-74,48
0,50	121,08	167,09	-72,94	120,85	168,51	-72,61	120,75	169,24	-72,49
0,55	123,10	167,01	-69,61	122,87	168,42	-69,41	122,76	169,15	-69,34
0,60	126,67	166,86	-63,73	126,44	168,27	-63,73	126,33	168,99	-63,78
0,65	130,92	166,69	-56,71	130,71	168,09	-56,97	130,59	168,81	-57,14
0,70	135,70	166,51	-48,85	135,48	167,90	-49,40	135,37	168,62	-49,71
0,75	140,20	166,34	-41,44	139,99	167,73	-42,26	139,88	168,44	-42,71
0,80	143,33	166,23	-36,30	143,12	167,61	-37,31	143,00	168,32	-37,85
0,85	144,10	166,20	-35,03	143,88	167,58	-36,10	143,76	168,29	-36,67
0,90	141,52	166,28	-39,27	141,29	167,67	-40,20	141,16	168,38	-40,69
0,95	132,92	166,60	-53,39	132,67	167,99	-53,83	132,53	168,71	-54,09
MED	124,02	167,00	-68,14	123,80	168,41	-67,98	123,69	169,14	-67,95
DP	13,48	0,57	22,28	13,49	0,59	21,45	13,48	0,60	21,05

Tabela E.3: Parâmetros termodinâmicos da Lignina533 considerando o método de FDM com ΔH em kJ mol^{-1} , ΔG em kJ mol^{-1} , ΔS em $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

α	5 K min ⁻¹			15 K min ⁻¹			25 K min ⁻¹		
	ΔH	ΔG	ΔS	ΔH	ΔG	ΔS	ΔH	ΔG	ΔS
0,05	107,88	167,39	-94,51	107,66	168,99	-93,51	107,49	170,28	-93,67
0,10	119,24	166,89	-75,66	119,03	168,46	-75,38	118,87	169,74	-75,88
0,15	126,96	166,57	-62,89	126,75	168,12	-63,09	126,60	169,40	-63,84
0,20	130,42	166,43	-57,17	130,21	167,98	-57,60	130,07	169,26	-58,45
0,25	127,41	166,54	-62,15	127,19	168,10	-62,39	127,06	169,38	-63,13
0,30	128,80	166,49	-59,85	128,57	168,04	-60,19	128,45	169,32	-60,97
0,35	129,65	166,45	-58,44	129,42	168,01	-58,84	129,30	169,28	-59,64
0,40	132,88	166,33	-53,11	132,65	167,87	-53,71	132,53	169,15	-54,61
0,45	136,15	166,20	-47,72	135,92	167,74	-48,53	135,80	169,01	-49,54
0,50	140,66	166,04	-40,30	140,42	167,57	-41,41	140,31	168,84	-42,56
0,55	143,24	165,94	-36,04	143,01	167,47	-37,31	142,89	168,74	-38,55
0,60	152,46	165,63	-20,90	152,22	167,14	-22,76	152,12	168,40	-24,29
0,65	153,83	165,58	-18,66	153,59	167,10	-20,60	153,49	168,35	-22,17
0,70	155,42	165,52	-16,05	155,18	167,04	-18,08	155,08	168,29	-19,71
0,75	157,95	165,44	-11,89	157,72	166,95	-14,08	157,61	168,20	-15,80
0,80	153,27	165,59	-19,56	153,03	167,11	-21,46	152,93	168,36	-23,02
0,85	143,41	165,92	-35,75	143,17	167,46	-37,04	143,06	168,72	-38,27
0,90	141,25	166,00	-39,30	141,00	167,53	-40,47	140,89	168,80	-41,63
0,95	135,36	166,21	-48,98	135,09	167,75	-49,80	134,99	169,02	-50,76
MED	137,70	166,17	-45,21	137,46	167,71	-46,12	137,34	168,98	-47,18
DP	13,35	0,51	22,01	13,34	0,53	21,15	13,36	0,54	20,74

Tabela E.4: Parâmetros termodinâmicos da Lignina573 considerando o método de VZY com ΔH em kJ mol^{-1} , ΔG em kJ mol^{-1} , ΔS em $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

α	5 K min ⁻¹			15 K min ⁻¹			25 K min ⁻¹		
	ΔH	ΔG	ΔS	ΔH	ΔG	ΔS	ΔH	ΔG	ΔS
0,05	99,61	183,57	-122,79	99,31	183,07	-118,98	99,22	183,18	-117,43
0,10	114,26	182,82	-100,28	113,98	182,30	-97,06	113,89	182,39	-95,82
0,15	116,93	182,69	-96,19	116,66	182,17	-93,06	116,57	182,26	-91,88
0,20	122,72	182,42	-87,33	122,46	181,90	-84,44	122,37	181,98	-83,38
0,25	127,77	182,20	-79,61	127,52	181,67	-76,92	127,43	181,75	-75,97
0,30	132,99	181,98	-71,65	132,74	181,44	-69,18	132,65	181,52	-68,35
0,35	136,57	181,84	-66,20	136,32	181,29	-63,87	136,23	181,36	-63,12
0,40	139,77	181,71	-61,34	139,53	181,16	-59,14	139,44	181,23	-58,46
0,45	143,89	181,55	-55,08	143,65	180,99	-53,04	143,56	181,06	-52,45
0,50	146,47	181,45	-51,16	146,23	180,89	-49,23	146,14	180,96	-48,71
0,55	149,90	181,32	-45,95	149,70	180,76	-44,11	149,57	180,83	-43,71
0,60	153,48	181,19	-40,53	153,25	180,62	-38,89	153,16	180,69	-38,51
0,65	156,70	181,07	-35,64	156,48	180,50	-34,14	156,38	180,57	-33,83
0,70	158,64	181,00	-32,71	158,41	180,43	-31,29	158,32	180,50	-31,02
0,75	160,05	180,95	-30,57	159,82	180,38	-29,21	159,73	180,44	-28,97
0,80	162,56	180,87	-26,77	162,33	180,29	-25,52	162,24	180,35	-25,34
0,85	163,22	180,84	-25,78	162,98	180,27	-24,55	162,90	180,33	-24,38
0,90	164,31	180,81	-24,12	164,07	180,23	-22,96	163,99	180,29	-22,80
0,95	165,35	180,77	-22,55	165,11	180,19	-21,43	165,03	180,25	-21,29
MED	142,90	181,63	-56,64	142,66	181,08	-54,58	142,57	181,15	-53,97
DP	19,47	0,80	29,64	19,49	0,82	28,85	19,49	0,84	28,42

APÊNDICE F

PORCENTAGENS DE ÁREA DOS PICOS
CROMATOGRÁFICOS DA PIRÓLISE ANALÍTICA
DA LIGNINA *IN NATURA* SEM E COM ADIÇÃO DE
CATALISADORES E DA LIGNINA
TORRIFICADAS

Tabela F.1: Efeito da temperatura na pirólise analítica da lignina Kraft industrial *in natura*.

Compostos	% Área do pico cromatográfico		
	723 K	823 K	923 K
Hidrocarbonetos	–	–	–
aromáticos			
Fenóis	41,30 ± 0,89	52,66 ± 1,26	73,68 ± 1,87
Ésteres	2,03 ± 1,23	0,43 ± 0,17	0,40 ± 0,01
Cetonas	21,12 ± 1,85	14,59 ± 0,64	6,72 ± 0,85
Aldeídos	14,27 ± 0,37	6,21 ± 0,34	5,23 ± 0,13
Éteres	14,25 ± 0,59	23,57 ± 0,21	10,92 ± 1,60
Sulfonados	1,88 ± 0,12	0,46 ± 0,04	0,44 ± 0,06
Ácidos	0,41 ± 0,07	0,67 ± 0,07	2,61 ± 0,33
Outros	4,74 ± 1,61	1,41 ± 0,37	–

Tabela F.2: Efeito da temperatura e da adição de HZSM-5 (proporção catalisador/biomassa 1:1) na pirólise analítica da lignina Kraft industrial *in natura*.

Compostos	% Área do pico cromatográfico		
	723 K	823 K	923 K
Hidrocarbonetos			
aromáticos	1,33 ± 0,12	3,19 ± 0,20	25,58 ± 2,79
Fenóis	24,32 ± 0,94	37,54 ± 1,16	45,34 ± 0,84
Ésteres	0,91 ± 0,32	1,92 ± 0,01	–
Cetonas	23,21 ± 0,34	16,53 ± 1,00	8,56 ± 0,24
Aldeídos	14,27 ± 0,56	6,49 ± 0,33	3,92 ± 0,17
Éteres	18,14 ± 1,01	26,41 ± 0,60	12,28 ± 2,07
Sulfonados	0,61 ± 0,02	0,99 ± 0,24	–
Ácidos	7,39 ± 0,24	2,88 ± 0,25	0,46 ± 0,01
Outros	9,82 ± 0,36	4,05 ± 0,31	3,86 ± 1,29

Tabela F.3: Efeito da temperatura e da adição de HZSM-5 (proporção catalisador/biomassa 5:1) na pirólise analítica da lignina Kraft industrial *in natura*.

Compostos	% Área do pico cromatográfico		
	723 K	823 K	923 K
Hidrocarbonetos aromáticos	1,52 ± 0,16	14,68 ± 1,49	47,11 ± 0,18
Fenóis	13,38 ± 0,53	25,89 ± 0,51	20,99 ± 0,34
Ésteres	3,18 ± 0,36	2,10 ± 0,16	0,93 ± 0,01
Cetonas	17,34 ± 0,73	8,34 ± 0,54	8,64 ± 0,18
Aldeídos	9,32 ± 0,32	5,20 ± 0,09	2,66 ± 0,06
Éteres	20,63 ± 0,85	30,64 ± 1,02	15,63 ± 0,04
Sulfonados	–	–	–
Ácidos	15,89 ± 0,53	6,82 ± 0,40	0,75 ± 0,32
Outros	18,74 ± 1,96	6,33 ± 0,16	3,29 ± 0,12

Tabela F.4: Efeito da temperatura e da adição de HZSM-5 (proporção catalisador/biomassa 10:1) na pirólise analítica da lignina Kraft industrial *in natura*.

Compostos	% Área do pico cromatográfico		
	723 K	823 K	923 K
Hidrocarbonetos aromáticos	3,57 ± 0,62	18,69 ± 1,66	57,84 ± 0,99
Fenóis	13,73 ± 0,46	14,57 ± 0,75	12,86 ± 0,32
Ésteres	5,34 ± 0,06	3,92 ± 0,27	1,66 ± 0,02
Cetonas	11,34 ± 0,82	11,70 ± 0,44	5,62 ± 0,12
Aldeídos	6,68 ± 0,38	4,45 ± 0,13	1,88 ± 0,04
Éteres	31,20 ± 0,95	34,48 ± 1,50	15,89 ± 0,60
Sulfonados	–	–	–
Ácidos	7,09 ± 0,05	4,41 ± 0,10	1,31 ± 0,04
Outros	21,05 ± 1,58	7,78 ± 0,35	2,94 ± 0,31

Tabela F.5: Efeito da temperatura e da adição de HY-340 (proporção catalisador/biomassa 1:1) na pirólise analítica da lignina Kraft industrial *in natura*.

Compostos	% Área do pico cromatográfico		
	723 K	823 K	923 K
Hidrocarbonetos aromáticos	–	0,51 ± 0,03	4,43 ± 0,48
Fenóis	35,87 ± 0,93	46,36 ± 1,18	63,16 ± 0,82
Ésteres	3,56 ± 1,36	–	–
Cetonas	21,31 ± 1,95	14,80 ± 0,29	9,90 ± 1,59
Aldeídos	9,07 ± 0,16	5,13 ± 0,12	4,46 ± 0,08
Éteres	16,79 ± 0,64	26,01 ± 0,44	14,02 ± 0,29
Sulfonados	4,85 ± 0,33	1,00 ± 0,10	0,95 ± 0,09
Ácidos	0,89 ± 0,13	1,07 ± 0,10	3,08 ± 0,49
Outros	7,66 ± 1,77	5,12 ± 1,61	–

Tabela F.6: Efeito da temperatura e da adição de HY-340 (proporção catalisador/biomassa 5:1) na pirólise analítica da lignina Kraft industrial *in natura*.

Compostos	% Área do pico cromatográfico		
	723 K	823 K	923 K
Hidrocarbonetos aromáticos	20,25 ± 2,37	28,37 ± 2,61	34,20 ± 2,14
Fenóis	2,58 ± 1,42	45,33 ± 1,25	54,35 ± 2,23
Ésteres	18,48 ± 5,15	1,32 ± 0,86	–
Cetonas	2,78 ± 1,24	5,26 ± 0,49	1,52 ± 0,05
Aldeídos	2,28 ± 0,54	0,81 ± 0,18	–
Éteres	0,84 ± 0,05	7,68 ± 0,69	2,61 ± 0,11
Sulfonados	17,74 ± 1,03	5,21 ± 0,49	2,23 ± 0,13
Ácidos	23,73 ± 1,75	4,77 ± 0,31	3,75 ± 0,22
Outros	11,32 ± 3,11	1,25 ± 0,44	1,34 ± 0,45

Tabela F.7: Efeito da temperatura e da adição de HY-340 (proporção catalisador/biomassa 10:1) na pirólise analítica da lignina Kraft industrial *in natura*.

Compostos	% Área do pico cromatográfico		
	723 K	823 K	923 K
Hidrocarbonetos aromáticos	15,36 ± 2,12	87,24 ± 2,36	86,75 ± 0,85
Fenóis	–	2,54 ± 0,44	7,04 ± 0,40
Ésteres	32,09 ± 0,98	0,85 ± 0,68	0,28 ± 0,01
Cetonas	1,61 ± 0,99	0,33 ± 0,33	0,36 ± 0,05
Aldeídos	3,73 ± 2,41	0,33 ± 0,04	–
Éteres	0,70 ± 0,40	0,43 ± 0,19	–
Sulfonados	8,95 ± 0,92	5,95 ± 0,16	2,47 ± 0,17
Ácidos	29,12 ± 5,06	1,67 ± 0,04	1,56 ± 0,48
Outros	8,44 ± 1,46	0,66 ± 0,58	1,54 ± 0,47

Tabela F.8: Efeito da temperatura na pirólise analítica da lignina Kraft industrial após torrefação a 493 K.

Compostos	% Área do pico cromatográfico		
	723 K	823 K	923 K
Hidrocarbonetos aromáticos	–	–	–
Fenóis	54,70 ± 1,58	69,89 ± 0,13	65,64 ± 6,41
Ésteres	3,19 ± 0,52	0,89 ± 0,14	6,35 ± 5,44
Cetonas	15,48 ± 0,36	9,96 ± 0,29	7,37 ± 3,26
Aldeídos	11,76 ± 0,62	6,61 ± 0,13	3,78 ± 0,75
Éteres	9,48 ± 0,33	9,10 ± 0,09	6,67 ± 1,93
Ácidos	3,18 ± 0,13	1,51 ± 0,40	9,10 ± 4,74
Outros	2,21 ± 0,28	2,04 ± 0,58	1,09 ± 0,67

Tabela F.9: Efeito da temperatura na pirólise analítica da lignina Kraft industrial após torrefação a 533 K.

Compostos	% Área do pico cromatográfico		
	723 K	823 K	923 K
Hidrocarbonetos	–	–	–
aromáticos			
Fenóis	54,63 ± 0,41	71,08 ± 6,81	68,32 ± 0,98
Ésteres	12,71 ± 4,45	2,76 ± 1,47	2,05 ± 0,86
Cetonas	12,23 ± 1,67	4,17 ± 2,75	6,85 ± 0,05
Aldeídos	4,79 ± 0,78	3,09 ± 0,71	2,33 ± 0,13
Éteres	8,25 ± 1,19	8,61 ± 1,12	5,90 ± 0,09
Ácidos	4,84 ± 1,97	6,88 ± 3,66	13,1 ± 0,35
Outros	2,55 ± 1,20	3,41 ± 0,96	1,45 ± 0,40

Tabela F.10: Efeito da temperatura na pirólise analítica da lignina Kraft industrial após torrefação a 573 K.

Compostos	% Área do pico cromatográfico		
	723 K	823 K	923 K
Hidrocarbonetos	0,58 ± 0,13	0,65 ± 0,03	1,6 ± 0,18
aromáticos			
Fenóis	60,96 ± 3,60	63,81 ± 2,66	64,87 ± 2,04
Ésteres	4,81 ± 0,13	4,20 ± 1,75	3,50 ± 0,97
Cetonas	6,70 ± 0,05	6,01 ± 0,69	3,04 ± 0,59
Aldeídos	5,97 ± 0,20	5,13 ± 0,16	4,32 ± 0,96
Éteres	11,82 ± 0,32	11,09 ± 0,04	9,11 ± 0,06
Ácidos	6,90 ± 3,16	7,41 ± 1,44	10,86 ± 0,96
Outros	2,26 ± 0,65	1,70 ± 0,25	2,70 ± 1,57

APÊNDICE G

VALORES DOS PARÂMETROS DA REGRESSÃO
MÚLTIPLAS E DOS NÍVEIS DE SIGNIFICÂNCIA

Tabela G.1: Parâmetros das regressões para a Lignina493 com HZSM-5

Coeficiente	Modelo completo		Modelo reduzido	
	Valor	<i>p</i> -level	Valor	<i>p</i> -level
β_0	21,37778	0,000000	20,77722	0,000000
β_1	17,59167	0,000000	17,59167	0,000000
β_2	2,47750	0,001045	2,47750	0,000907
β_{11}	0,61833	0,547764	–	–
β_{22}	-1,51917	0,154477	–	–
β_{12}	1,66000	0,036814	1,66000	0,037886

Tabela G.2: Parâmetros das regressões para a Lignina493 com HY-340.

Coeficiente	Modelo completo		Modelo reduzido	
	Valor	<i>p</i> -level	Valor	<i>p</i> -level
β_0	0,72111	0,743181	–	–
β_1	-1,47750	0,233607	–	–
β_2	8,12167	0,000017	8,12167	0,000014
β_{11}	6,26583	0,009696	6,26583	0,010130
β_{22}	6,27833	0,009586	6,27833	0,010013
β_{12}	-3,19000	0,047179	-3,19000	0,049670

Tabela G.3: Parâmetros das regressões para a Lignina533 com HZSM-5.

Coeficiente	Modelo completo		Modelo reduzido	
	Valor	<i>p</i> -level	Valor	<i>p</i> -level
β_0	24,41000	0,000000	26,92667	0,000000
β_1	17,94583	0,000000	17,94583	0,000000
β_2	10,58417	0,000001	10,58417	0,000000
β_{11}	3,26750	0,133753	–	–
β_{22}	0,50750	0,806973	–	–
β_{12}	-0,70000	0,634857	–	–

Tabela G.4: Parâmetros das regressões para a Lignina533 com HY-340.

Coeficiente	Modelo completo		Modelo reduzido	
	Valor	<i>p</i> -level	Valor	<i>p</i> -level
β_0	13,92722	0,002580	16,56833	0,000034
β_1	-2,53833	0,231319	–	–
β_2	23,64500	0,000000	23,64500	0,000000
β_{11}	3,96167	0,278072	–	–
β_{22}	7,82667	0,044428	7,82667	0,040187
β_{12}	0,77625	0,758297	–	–

Tabela G.5: Parâmetros das regressões para a Lignina573 com HZSM-5.

Coeficiente	Modelo completo		Modelo reduzido	
	Valor	<i>p</i> -level	Valor	<i>p</i> -level
β_0	72,1661	0,000000	72,1661	0,000000
β_1	15,3875	0,000000	15,3875	0,000000
β_2	29,7717	0,000000	29,7717	0,000000
β_{11}	-11,3242	0,000566	-11,3242	0,000566
β_{22}	-11,8667	0,000387	-11,8667	0,000387
β_{12}	-5,2375	0,010319	-5,2375	0,010319

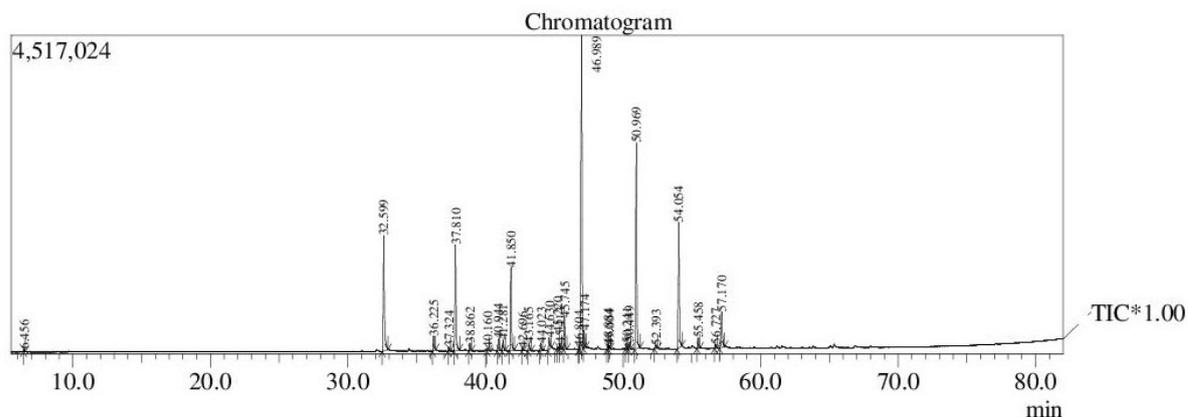
Tabela G.6: Parâmetros das regressões para a Lignina573 com HY-340

Coeficiente	Modelo completo		Modelo reduzido	
	Valor	<i>p</i> -level	Valor	<i>p</i> -level
β_0	65,1289	0,000000	65,1289	0,000000
β_1	2,7325	0,014477	2,7325	0,021731
β_2	40,3308	0,000000	40,3308	0,000000
β_{11}	-5,5408	0,005857	-5,5408	0,009271
β_{22}	-16,2608	0,000000	-16,2608	0,000001
β_{12}	2,2238	0,082099	–	–

APÊNDICE H

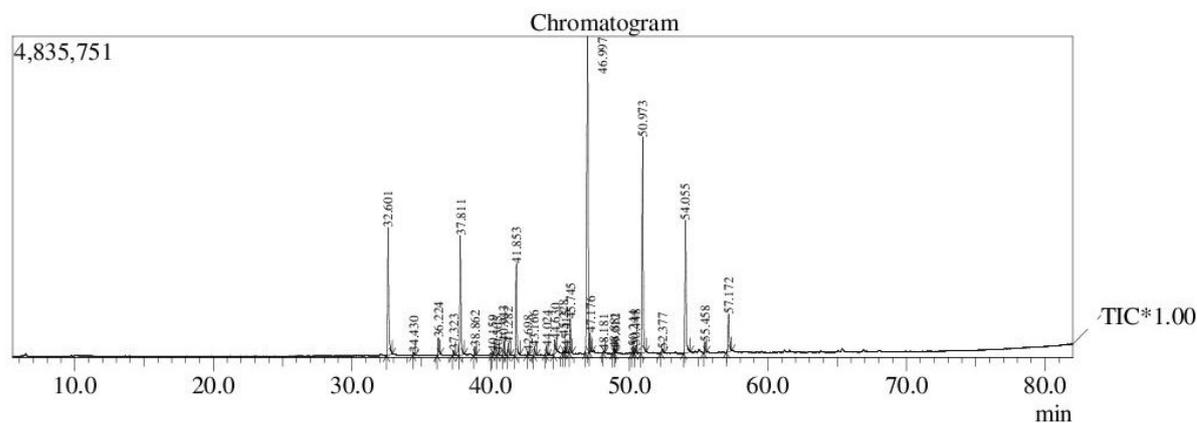
CROMATOGRAMAS: ANÁLISES DO BIO-ÓLEO

Testes 1: composição do bio-óleo da pirólise rápida da lignina torrificada a 573 K.



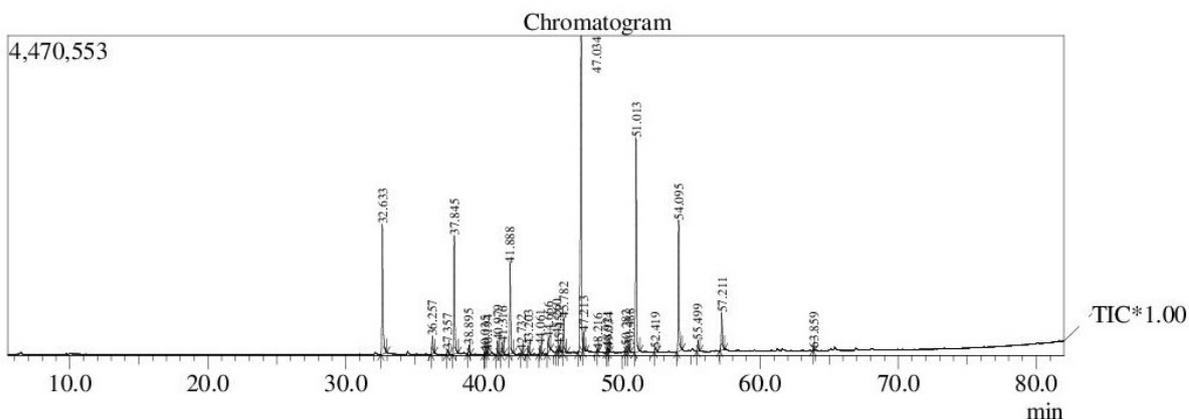
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	6.456	114078	0.12	Silane, dimethoxydimethyl-
2	32.599	9467315	10.28	Phenol, 2-methoxy-
3	36.225	1082386	1.18	Phenol, 2-methoxy-3-methyl-
4	37.324	253512	0.28	Creosol
5	37.810	8271127	8.98	Creosol
6	38.862	494772	0.54	3,4-Dimethoxytoluene
7	40.160	167726	0.18	3,5-Dimethoxytoluene
8	40.944	765255	0.83	2,3-Dimethoxytoluene
9	41.281	794287	0.86	Phenol, 2,6-dimethoxy-
10	41.850	5923479	6.43	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
11	42.696	183204	0.20	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethoxy-
12	43.165	556104	0.60	1,2,3-Trimethoxybenzene
13	44.023	491434	0.53	1,4-Dimethoxy-2,3-dimethylbenzene
14	44.630	971006	1.05	1,4-Dimethoxy-2,3-dimethylbenzene
15	45.220	122568	0.13	m-Guaiacol
16	45.413	350111	0.38	1,2,4-Trimethoxybenzene
17	45.745	2015253	2.19	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-
18	46.804	130209	0.14	
19	46.989	27483796	29.85	Phenol, 2,6-dimethoxy-
20	47.174	1241613	1.35	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
21	48.884	318327	0.35	3-Methoxy-5-methylphenol
22	49.004	210962	0.23	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
23	50.241	322644	0.35	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-
24	50.449	444709	0.48	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (Z)-
25	50.969	15803116	17.16	3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene
26	52.393	366708	0.40	1-Cyclohexene-1-carboxaldehyde, 2,6,6-trimethyl-
27	54.054	9635305	10.46	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
28	55.458	703797	0.76	4-Acetyl-2,6-dimethoxyphenyl acetate
29	56.727	301670	0.33	Diethyl Phthalate
30	57.170	3090774	3.36	Homosyringaldehyde
		92077247	100.00	

Teste 2: composição do bio-óleo da pirólise rápida da lignina torrificada a 573 K.



Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	32.601	11294640	10.65	Phenol, 2-methoxy-
2	34.430	204735	0.19	Benzene, 1,2-dimethoxy-
3	36.224	1338342	1.26	Phenol, 2-methoxy-3-methyl-
4	37.323	353756	0.33	2-Methoxy-5-methylphenol
5	37.811	9757220	9.20	Creosol
6	38.862	595730	0.56	3,4-Dimethoxytoluene
7	40.159	197787	0.19	3,5-Dimethoxytoluene
8	40.505	168100	0.16	Phenol, 4-ethyl-
9	40.943	919051	0.87	2,3-Dimethoxytoluene
10	41.282	973021	0.92	Phenol, 2,6-dimethoxy-
11	41.853	7024595	6.62	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
12	42.698	217392	0.20	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethoxy-
13	43.166	645889	0.61	1,2,3-Trimethoxybenzene
14	44.024	593888	0.56	1,4-Dimethoxy-2,3-dimethylbenzene
15	44.630	1234610	1.16	1,4-Dimethoxy-2,3-dimethylbenzene
16	45.228	165075	0.16	m-Guaiacol
17	45.415	410751	0.39	1,2,4-Trimethoxybenzene
18	45.745	2284790	2.15	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-
19	46.997	30692321	28.93	Phenol, 2,6-dimethoxy-
20	47.176	1440869	1.36	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
21	48.181	138618	0.13	benzoic acid, 4-hydroxy-3-propyl-
22	48.881	397210	0.37	3-Methoxy-5-methylphenol
23	49.012	251049	0.24	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
24	50.244	389823	0.37	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-
25	50.448	541973	0.51	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (Z)-
26	50.973	17731457	16.71	3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene
27	52.377	462803	0.44	2,4,6-Trimethoxytoluene
28	54.055	11347854	10.70	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
29	55.458	815817	0.77	4-Acetyl-2,6-dimethoxyphenyl acetate
30	57.172	3495426	3.29	Homosyringaldehyde
		106084592	100.00	

Testes 3: composição do bio-óleo da pirólise rápida da lignina torrificada a 573 K.



Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	32.633	10593861	10.77	Phenol, 2-methoxy-
2	36.257	1286518	1.31	Phenol, 2-methoxy-3-methyl-
3	37.357	316507	0.32	2-Methoxy-5-methylphenol
4	37.845	9075013	9.22	Creosol
5	38.895	569611	0.58	3,4-Dimethoxytoluene
6	40.035	120761	0.12	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
7	40.194	195117	0.20	3,5-Dimethoxytoluene
8	40.979	866470	0.88	2,3-Dimethoxytoluene
9	41.316	900043	0.91	Phenol, 2,6-dimethoxy-
10	41.888	6519924	6.63	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
11	42.732	217928	0.22	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethoxy-
12	43.203	612725	0.62	1,2,3-Trimethoxybenzene
13	44.061	575316	0.58	1,4-Dimethoxy-2,3-dimethylbenzene
14	44.666	1233791	1.25	1,4-Dimethoxy-2,3-dimethylbenzene
15	45.260	146457	0.15	m-Guaiacol
16	45.452	386179	0.39	1,2,4-Trimethoxybenzene
17	45.782	2246214	2.28	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-
18	47.034	28456854	28.92	Phenol, 2,6-dimethoxy-
19	47.213	1401683	1.42	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
20	48.216	116344	0.12	benzoic acid, 4-hydroxy-3-propyl-
21	48.921	393329	0.40	3-Methoxy-5-methylphenol
22	49.034	237522	0.24	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
23	50.282	360631	0.37	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-
24	50.488	498775	0.51	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (Z)-
25	51.013	16479401	16.75	3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene
26	52.419	374127	0.38	4-Hydroxy-2,6,6-trimethyl-3-oxocyclohexa-1,4-dienecarbalde
27	54.095	10150382	10.32	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
28	55.499	745187	0.76	4-Acetyl-2,6-dimethoxyphenyl acetate
29	57.211	3214515	3.27	Homosyringaldehyde
30	63.859	98841	0.10	Hexadecanoic acid, methyl ester
		98390026	100.00	