



Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

Dissertação de Mestrado

PIRÓLISE DAS CASCAS DE GRÃOS DE GIRASSOL – UM ESTUDO SOBRE A
CINÉTICA DE REAÇÃO E SOBRE OS PRODUTOS GERADOS

Autor: Fernando Lucas Tibola

Orientadora: Profa. Dra. Cássia Regina Cardoso

Uberaba - MG

2019

Fernando Lucas Tibola

Pirólise das cascas de grãos de girassol – um estudo sobre a cinética de reação e sobre os produtos gerados

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, na área de concentração Química Ambiental, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Cássia Regina Cardoso

Coorientador: Prof. Dr. Daniel Alves Cerqueira

Uberaba - MG

2019

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

T431p Tibola, Fernando Lucas
Pirólise das cascas de grãos de girassol – um estudo sobre a cinética de
reação e sobre os produtos gerados / Fernando Lucas Tibola. -- 2019.
73 f. : il., fig., graf., tab.

Dissertação (Mestrado em Química) -- Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2019
Orientadora: Profa. Dra. Cássia Regina Cardoso
Coorientador: Prof. Dr. Daniel Alves Cerqueira

1. Resíduos agrícolas. 2. Biomassa. 3. Energia - Fontes alternativas. 4. Cascas - Combustão. 5. Girassol. I. Cardoso, Cássia Regina. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 62-665.9

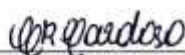
FERNANDO LUCAS TIBOLA

Pirólise das cascas de grãos de girassol – um estudo sobre a cinética de reação e sobre os produtos gerados

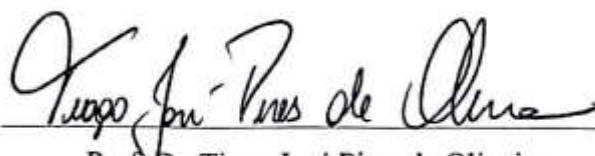
Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração Química Ambiental, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Química.

Uberaba, 08 de Março de 2019.

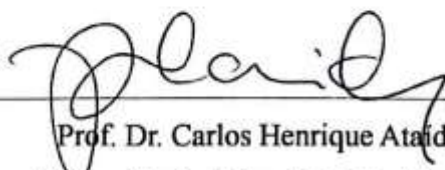
Banca examinadora:



Profa. Dra. Cássia Regina Cardoso
Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Prof. Dr. Tiago José Pires de Oliveira
Universidade Federal de Lavras



Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde
Universidade Federal de Uberlândia

RESUMO

A busca por fontes renováveis de energia apresenta a biomassa como uma alternativa para os combustíveis fósseis a partir da utilização de processos termoconversionais. A casca de semente de girassol é um resíduo oriundo da produção do óleo de girassol e é amplamente gerada no Brasil. O presente trabalho objetivou estudar a reação de pirólise para essa biomassa em atmosfera de hélio e de hidrogênio; buscou ainda estudar os parâmetros cinéticos da decomposição da casca de semente de girassol, utilizando modelos isoconversionais, de energia de ativação distribuída e de reações paralelas e independentes. A análise imediata foi realizada para caracterização química da biomassa e a partir dos resultados estimou-se o poder calorífico superior do material. Análises de micro pirólise convencional e da hidropirólise, a 600°C, foram realizadas em um micro pirolisador CDS 5200 acoplado a um cromatógrafo gasoso e um espectrômetro de massas (GC/MS QP 2010 plus, Shimadzu), visando verificar os principais produtos pirolíticos. As análises termogravimétricas foram realizadas de forma dinâmica em analisador termogravimétrico (TGA/DTA DTG-60H, Shimadzu), utilizando cinco taxas de aquecimento; 5, 10, 15, 20 e 25°C/min. O poder calorífico superior estimado foi de 18,54 MJ/kg. Os principais produtos identificados na pirólise convencional da casca de semente de girassol foram: ácido acético e ácido oleico; já para a hidropirólise foram: ácido acético, furfural, nonanal e oleato de metila. Os produtos obtidos podem ser utilizados na indústria alimentícia, farmacêutica, cosmética e química, evidenciando o alto valor agregado dos mesmos. Os valores de energia de ativação estimados pelos modelos isoconversionais variaram entre 104,7 a 179,8 kJ/mol. O modelo de Miura-Maki forneceu resultados entre 90,1 kJ/mol e 169,6 kJ/mol, já o modelo de energia de ativação distribuída com a curva Gaussiana forneceu resultado de 153,4 a 157,7 kJ/mol. O modelo de reações paralelas e independentes foi implementado para três pseudocomponentes e os valores de energia de ativação variaram entre 76,3 kJ/mol e 183,6 kJ/mol. Os resultados obtidos indicaram que a casca da semente de girassol apresenta parâmetros de decomposição semelhantes aos de outras biomassas. Os modelos isoconversionais forneceram uma estimativa inicial dos valores de energia de ativação, entretanto a aplicação dos mesmos não se mostrou adequada para altas conversões. Já para os modelos de energia de ativação distribuída, valores mais altos de conversão de massa foram considerados para os cálculos. Os modelos isoconversionais e os de energia de ativação distribuída facilitam a comparação dos valores de energia de ativação com outras biomassas, porém podem não representar bem a heterogeneidade da biomassa estudada. O modelo de reações paralelas e independentes é mais robusto e mais complexo de ser implementado que os outros modelos, representa melhor a heterogeneidade da biomassa, mas dificulta a comparação de valores de energia de ativação com os de outras biomassas. Os resultados obtidos no trabalho podem contribuir para o manejo e tratamento do resíduo de girassol, indicando opções para geração de combustíveis e de produtos de valor agregado.

Palavras-chave: Casca da semente de girassol, energia de ativação, pirólise analítica, hidropirólise.

ABSTRACT

The search for renewable sources of energy presents biomass as an alternative for fossil fuels by the use of thermoconversion processes. Sunflower seed husk is a residue derived from the production of sunflower oil and is widely generated in Brazil. The present work aimed to study the pyrolysis reaction for this biomass in nitrogen and hydrogen atmospheres; it also aimed to study the kinetic parameters of sunflower seed husk decomposition using models based on isoconversional, distributed activation energy and parallel and independent reactions. The proximate analysis was performed and the chemical composition of the biomass was determined; considering these results, the value of gross calorific value was estimated. Analysis of conventional micro pyrolysis and hydrolysis, at 600 °C, were performed in a CDS 5200 micro pyrolyzer coupled to a gas chromatograph and a mass spectrometer (GC/MS QP 2010 Plus Shimadzu), in order to verify the main pyrolytic products. The thermogravimetric analyses were performed dynamically, using five heating rates; 5, 10, 15, 20 and 25 °C/min. The estimated gross calorific value was 18.54 MJ/kg. The main products identified in the conventional pyrolysis of the sunflower seed husk were: acetic acid and oleic acid; for the hydrolysis were: acetic acid, furfural, nonanal and methyl oleate. The products obtained can be used in the food, pharmaceutical, cosmetic and chemical industries, suggesting their high added value. The activation energy values estimated by the isoconversional models ranged from 104.7 to 179.8 kJ/mol. The results of the Miura-Maki model varied between 90.1 kJ/mol and 169.6 kJ/mol; whereas the distributed activation energy model, with the Gaussian curve, presented result from 153.4 to 157.7 kJ/mol. On the parallel and independent reaction model, it was considered the presence of for three pseudocomponents and the activation energy values ranged from 76.3 kJ/mol to 183.6 kJ/mol. The results indicated that the sunflower seed husk presents similar decomposition parameters as other biomasses. The isoconversional models provided an initial estimate of the activation energy values, however their application were not adequate for high conversion values. For the distributed activation energy models, higher mass conversion values were considered for the calculations. The isoconversional models and distributed activation energy facilitates the comparison of the activation energy values with other biomass, but may not result in a good representation for the biomasses heterogeneity. The model of parallel and independent reactions is more robust and more complex for calculation than the other models, but considers the heterogeneity of the biomass. From this model, it is difficult to compare activation energy values with those of other biomasses. The results obtained in this work can contribute to the management and treatment of the sunflower residue, indicating options for fuel generation and for the production of value-added products.

Key words: sunflower seed husk, activation energy, analytical pyrolysis, hydrolysis.

AGRADECIMENTOS

À minha esposa, Talita Silva Alves Tibola, pelo amor e paciência dedicados nesses anos.

Agradeço aos meus pais, Emerson Tibola e Vanusa dos Santos Tibola, às minhas irmãs, Fernanda Tainá Tibola e Fabiane Mirella Tibola, e toda a minha família pelo apoio durante esses anos.

Aos meus orientadores, Cássia Regina Cardoso e Daniel Alves Cerqueira, por todo o tempo e conhecimento dedicados à minha orientação e ao desenvolvimento desse trabalho.

Ao Prof. Carlos Henrique Ataíde, da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, pela disponibilidade e auxílio na realização de análises do trabalho.

À Profa. Nádia Guimarães Sousa pelo auxílio no desenvolvimento dos algoritmos empregados no trabalho.

À empresa Parecis AS pelo fornecimento da amostra utilizada no trabalho.

À Universidade Federal do Triângulo Mineiro e à Rede Mineira de Química pelo curso oferecido.

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais, FAPEMIG (APQ-02058-14), pelo incentivo para a realização do trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquemas de reatores para combustão com dois tipos de leito.....	14
Figura 2. Três tipos de reatores para gaseificação.....	14
Figura 3. Reatores de pirólises esquematizados	15
Figura 4. Esquema de uma unidade de pirólise	16
Figura 5. Degradação da lignina, celulose e hemicelulose.....	20
Figura 6. Casca de semente de girassol "in natura"	27
Figura 7. Casca de semente de girassol moída	28
Figura 8. Tubo capilar de quartzo.....	30
Figura 9. Micropirolisador acoplado ao cromatógrafo gasoso/espectrômetro de massa.....	31
Figura 10. Cromatograma dos produtos da micropirólise	35
Figura 11. Cromatograma dos produtos da hidropirólise	36
Figura 12. Comparação dos produtos entre micropirólise e hidropirólise	38
Figura 13. Curvas experimentais de perda de massa.....	39
Figura 14. Curvas experimentais para a derivada da perda de massa	40
Figura 15. Resultado do modelo de Kissinger.....	41
Figura 16. Resultado do modelo KAS.....	42
Figura 17. Resultado do modelo de Friedman.....	43
Figura 18. Resultado do modelo Miura-Maki	44
Figura 19. Curva Conversão x Energia de ativação do modelo Miura-Maki.....	45
Figura 20. Função da Energia de Ativação distribuída do modelo Miura-Maki.....	46
Figura 21. Resultado do DAEM para 5 K/min.....	47
Figura 22. Resultado do DAEM para 20 K/min.....	48
Figura 23. Resultado da TG do MRPI para 5 K/min.....	50
Figura 24. Resultado da DTG do MRPI para 5 K/min.....	50
Figura 25. Resultado da TG do MRPI para 15 K/min.....	51
Figura 26. Resultado da DTG do MRPI para 15 K/min.....	52
Figura 27. Resultado da TG do MRPI para 25 K/min.....	52
Figura 28. Resultado da DTG do MRPI para 25 K/min.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise imediata da casca de girassol.....	33
Tabela 2. Análise imediata de diversas biomassas	34
Tabela 3. Principais produtos da micropirólise	35
Tabela 4. Grupos funcionais no produto da micropirólise	35
Tabela 5. Principais produtos da hidropirólise	37
Tabela 6. Grupos funcionais no produto da hidropirólise	37
Tabela 7. Resultado do modelo KAS	42
Tabela 8. Resultados do modelo de Friedman.....	43
Tabela 9. Resultado do modelo Miura-Maki.....	45
Tabela 10. Resultados do DAEM.....	48
Tabela 11. Ajustes e desvios obtidos no DAEM.....	49
Tabela 12. Resultados do MRPI.....	54
Tabela 13. Ajustes e desvios para o MRPI.....	54

LISTA DE SIMBOLOS

k	Constante de reação [depende da ordem da reação].
α	Conversão de massa [g].
t	Tempo [s].
T	Temperatura [K].
m_i	Massa inicial [g].
m_f	Massa final [g].
m_a	Massa para uma dada conversão [g].
n	Ordem da reação [-].
A	Fator pré-exponencial da Equação de Arrhenius [depende da ordem da reação].
R	Constante universal dos gases [J.mol ⁻¹ K ⁻¹].
E_a	Energia de ativação da Equação de Arrhenius [kJ.mol ⁻¹].
β	Taxa de aquecimento da análise termogravimétrica [K.s ⁻¹].
T_{max}	Temperatura do maior pico [K].
σ	Desvio padrão da curva de Gauss [kJ.mol ⁻¹].
$\overline{E_a}$	Energia de ativação média da curva de Gauss [kJ.mol ⁻¹].
S	Somatório de mínimos quadrados [-].
m_{calc}	Massa calculada [g].
m_{obs}	Massa observada experimentalmente [g].
TU	Teor de umidade [%].
CZ	Teor de cinzas [%].
m_{cr}	Massa do cadinho mais o residuo [g].
m_{am}	Massa da amostra [g].
m_c	Massa do cadinho [g].
MV	Teor de materiais voláteis [g].
m_{co}	Massa do cadinho mais a massa inicial da amostra [g].
m_{cf}	Massa do cadinho mais a massa final da amostra [g].
CF	Teor de carbono fixo [%].
PCS	Poder calorífico superior [%].

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. REVISÃO TEÓRICA.....	13
2.1. <i>Casca do grão de girassol</i>	13
2.2. <i>Processos termoconversionais</i>	13
2.3. <i>Aspectos sobre a caracterização da biomassa.....</i>	17
2.4. <i>Pirólise Analítica</i>	17
2.5. <i>Hidropirólise</i>	18
2.6. <i>Análise Termogravimétrica</i>	19
3. MATERIAL E MÉTODOS	27
3.1. <i>Material</i>	27
3.2. <i>Análise Imediata</i>	28
3.3. <i>Pirólise Analítica</i>	29
3.4. <i>Análise Termogravimétrica</i>	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1. <i>Análise imediata.....</i>	33
4.2. <i>Pirólise analítica</i>	34
4.3. <i>Análise termogravimétrica</i>	39
5. CONCLUSÃO.....	56
5.1. <i>Análise Imediata</i>	56
5.2. <i>Pirólise Analítica</i>	56

5.3. <i>Análise Termogravimétrica</i>	57
5.4. <i>Sugestões para trabalhos futuros</i>	57
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
7. APÊNDICES	64
7.1. <i>Cromatogramas</i>	64
7.2. <i>Figuras DAEM</i>	70
7.3. <i>Figuras MRPI</i>	71

1. INTRODUÇÃO

A maioria dos países buscam reduzir o uso das fontes de energia derivadas de combustíveis fósseis, conseqüentemente, ocorre um aumento da busca por fontes renováveis, dentre elas, destaca-se a biomassa residual^[1].

Alguns tipos de biomassa são acumulados devido a processos agrícolas intensos e trazem riscos ao equilíbrio ecológico^[2]. Como exemplo, a casca de girassol que é intensamente produzida como resíduo a partir da produção e do processamento de sua semente. Segundo a Conab (2018)^[3], a produção de semente de girassol no Brasil foi de 142,2 mil toneladas entre 2017 e 2018. Assim, uma alternativa seria o uso desta biomassa como fonte de energia através de processos termoconversionais.

A pirólise é um processo termoconversional que produz sólidos, líquidos e gases para aproveitamento energético, sendo uma alternativa de aproveitamento de resíduos agrícolas^[4]. O processo apresenta como principal produto o bio-óleo, sendo este o material de maior interesse, constituído por uma complexa mistura de compostos^[5].

Os produtos da pirólise podem ser estudados através da técnica de pirólise analítica que permite estudar os conteúdos e as quantidades dos compostos formados pelo processo, gerando assim um dado relevante para o estudo dos mesmos.

A pirólise analítica pode utilizar diferentes gases de arraste, sendo o mais comum o hélio. A hidropirólise surgiu como uma solução para maximizar o aproveitamento da energia da biomassa utilizando hidrogênio. A hidropirólise de biomassa consiste na reação da biomassa com hidrogênio empregando elevadas temperatura e pressão. O custo operacional da hidropirólise é mais elevado que o da pirólise convencional e é comparado a outras tecnologias de geração de biocombustíveis que envolvem altas pressões e grande consumo de hidrogênio.

O desenvolvimento dos processos termoconversionais também requer o estudo a respeito da influência da forma, do tamanho e da densidade das partículas na conversão de biomassa. Geralmente, em uma unidade de pirólise rápida, a biomassa a ser processada possui ampla faixa de tamanhos e formas^[6].

Outro importante fator para o desenvolvimento do processo de pirólise é a termogravimetria, que vem sendo empregada com frequência para estudar o processo^[7]. Considerando a avaliação sobre a degradação pirolítica da biomassa, a análise

termogravimétrica permite calcular parâmetros cinéticos de decomposição do material, o que torna a técnica adequada para compreender o comportamento térmico da biomassa durante o processo conversional^[8].

Assim, o objetivo do presente trabalho foi estudar a utilização da casca de semente de girassol, uma biomassa ainda pouco explorada, para o processo de pirólise rápida, estudando a cinética de decomposição e a composição dos vapores pirolíticos gerados a partir da mesma utilizando atmosfera inerte de hélio ou atmosfera de hidrogênio.

2. REVISÃO TEÓRICA

2.1. *Casca do grão de girassol*

A produção de óleos vegetais por processos industriais gera uma grande quantidade de resíduos, como as cascas das sementes utilizadas para produzir os óleos. A casca do grão de girassol pode ser usada diretamente como combustível de caldeira^[9].

Apesar da possibilidade de emprego como combustível, a casca do grão de girassol apresenta elevado custo no transporte devido à sua baixa densidade, sendo assim, uma alternativa para o tratamento desses resíduos é o processo de pirólise, que aumenta a densidade da fonte energética, diminuindo os custos com transporte e gerando produtos de valor agregado^[10].

Segundo a Conab (2018)^[3], a região brasileira com maior produção de semente de girassol é o Centro-Oeste, sendo o estado do Mato Grosso o responsável pela produção de 101,9 mil toneladas em 2017/2018; destacando-se a região de Chapada do Parecis, que é a principal produtora do estado.

O beneficiamento da semente do girassol produz cerca de 40% de óleo, 35% de torta e 25% de casca; assim cada tonelada de semente de girassol produz 250 kg de casca^[11]. A partir da produção de 2017/2018, estima-se uma geração de 35,6 mil toneladas de casca de girassol para o referido período.

A casca de girassol é uma biomassa ainda pouco investigada em processos termoconversionais, o que torna válido o estudo relativo aos produtos pirolíticos, assim como à cinética de reação de decomposição^[12].

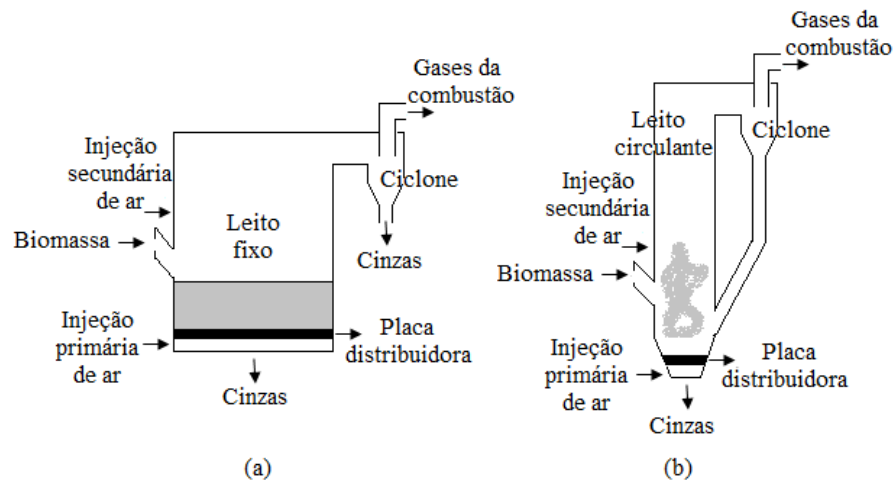
2.2. *Processos termoconversionais*

Para conversão de biomassa em produtos, alguns processos termoconversionais são utilizados, dentre eles, combustão, gaseificação e pirólise.

A combustão de biomassa é o processo de queima da mesma, gerando energia na forma de calor, caracterizando-se como processo termoconversional. A combustão direta da biomassa

pode ser utilizada para gerar energia^[13]. Na figura 1 estão representados dois reatores para combustão com leito fixo (a) e leito circulante (b).

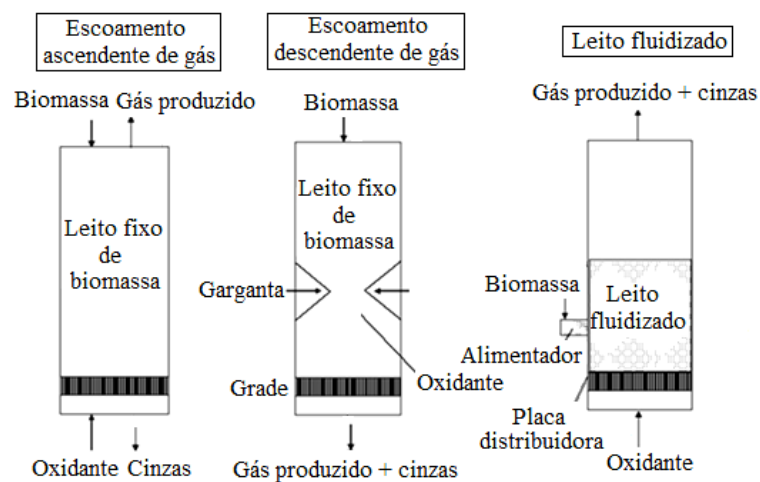
Figura 1. Esquemas de reatores para combustão com dois tipos de leito



Fonte: Mahallawy e Habik, 2002^[14], adaptado por Cardoso, C. R; 2012^[15].

A gaseificação de biomassa trata de um processo onde os produtos formados são gases, como gás de síntese. Ocorre pela decomposição térmica de cadeias poliméricas e posterior oxidação do carbono resultante da decomposição. O processo inicia-se em torno de 300°C onde ocorre a evaporação dos compostos voláteis^[16]. A figura 2 apresenta os três tipos de gaseificadores.

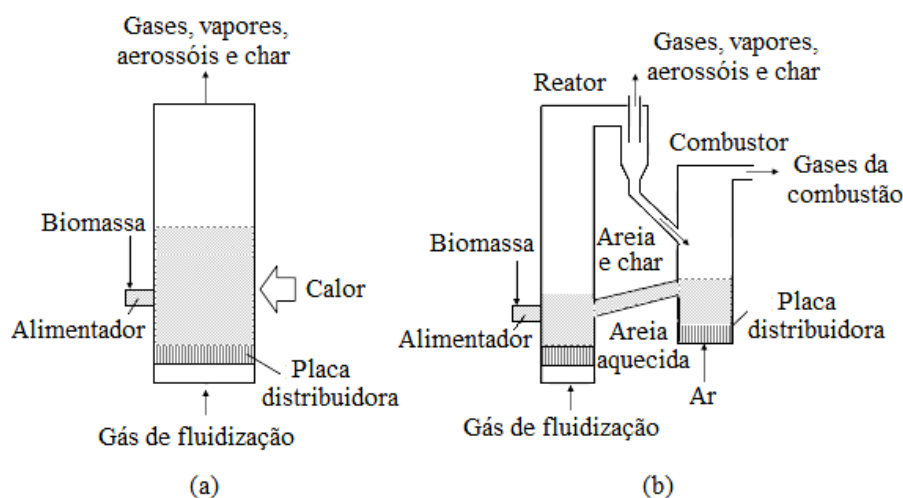
Figura 2. Três tipos de reatores para gaseificação



Fonte: Brown, 2009^[17], adaptado por Cardoso, C. R; 2012^[15].

A pirólise é caracterizada pela degradação térmica do combustível sólido, que pode ser realizada na ausência total do agente oxidante ou em uma quantidade tal que a combustão não ocorra extensivamente. O processo de pirólise pode produzir óleo para aproveitamento energético, carvão que pode ser usado como fonte de energia e gases que podem atuar como combustíveis^[16]. Na figura 3 estão os esquemas de reatores de pirólise com leito fluidizado borbulhante (a) e com leito fluidizado circulante (b).

Figura 3. Reatores de pirólises esquematizados



Fonte: Brown e Holmgren, 2009^[18], adaptado por Cardoso, C. R; 2012^[15].

O principal produto obtido pela pirólise rápida de biomassa, o bio-óleo, além de ser um combustível renovável, pode ser usado para produzir substâncias químicas de valor agregado^[19]. Outra característica importante é a maior densidade energética do bio-óleo, quando comparado com a biomassa *in-natura*, isso reduz os custos com transporte e manuseio^[20].

Diferentes formas e tamanhos de partículas resultam em áreas superficiais e volumes distintos, características que influenciam diretamente os fenômenos de transferência de calor e massa, e as reações de oxidação e volatilização^[21].

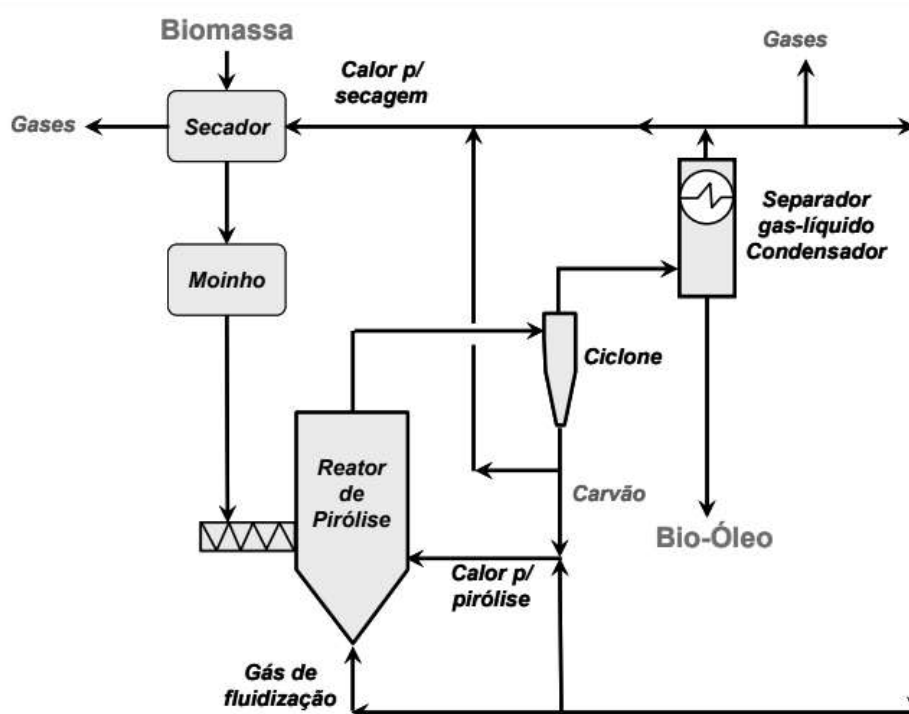
No processo da pirólise rápida em leito fluidizado, visa-se obter maior quantidade de bio-óleo, para isso o processo deve ser caracterizado por baixos tempos de residência da partícula de biomassa no reator, altos coeficientes de transferência de calor e de massa no interior da partícula e na interface de contato com o fluido^[22]. Assim, para garantir os altos

coeficientes de transferência de calor e de massa no interior da partícula, o tamanho da mesma deve ser adequado a fim de se minimizar a resistência interna^[23]. Segundo Klass^[16], os parâmetros comuns para o processo de pirólise rápida são: temperaturas entre 400 e 600°C e tempos de residência entre 0,1 e 2,0 s; com altas taxas de aquecimento; e formação principal de produto líquido.

A figura 4 apresenta um esquema para uma unidade de pirólise, onde a biomassa passa pelos processos de secagem e moagem para reduzir a umidade e a granulometria em um pré-tratamento^[24]. Em seguida ocorre o processo de pirólise no reator fluidizado a parte sólida produzida no reator é conhecida como carvão e é removida no ciclone, após o mesmo, os vapores condensáveis são separados em um condensador, onde é formado o bio-óleo, já os vapores restantes formam o gás produto da pirólise^[25].

O uso de material inerte, como areia, nos processos de pirólise em leito fluidizado, visa aumentar o coeficiente de transferência de calor e melhorar a qualidade da fluidização, influenciando em fatores como densidade e distribuições de tamanho e forma das partículas, melhorando o comportamento fluidodinâmico da mistura^[26].

Figura 4. Esquema de uma unidade de pirólise



Fonte: Bridgwater, A. V.; Meier, D.; Radlein, D., 1999^[25], adaptado por Almeida, M. B. B.; 2008^[24].

Para estudar a reação pirolítica de biomassas, algumas análises de composição do material são importantes, dentre elas a análise imediata, pirólise analítica e análise termogravimétrica, as quais serão discutidas nas próximas seções.

2.3. Aspectos sobre a caracterização da biomassa

O potencial da biomassa como combustível pode ser avaliado através do teor de umidade e do poder calorífico^[27]. Pode-se utilizar a análise imediata para estimar o poder calorífico das amostras^[28]. A análise consiste em estimar o teor de umidade, teor de cinzas, teor de materiais voláteis e o teor de carbono fixo.

A umidade da biomassa juntamente com a água produzida nas reações de desidratação na pirólise pode prejudicar a qualidade do bio-óleo produzido, reduzindo seu poder calorífico e sua temperatura de chama, entretanto a umidade pode diminuir a viscosidade do bio-óleo^[19].

As cinzas presentes em combustíveis de biomassa causam problemas na ignição e na combustão, e cinzas com baixo ponto de fusão podem provocar problemas de incrustações e formação de escórias, já a presença de materiais voláteis e carbono fixo aumentam o poder calorífico do combustível de biomassa^[29].

O poder calorífico define a quantidade de energia que uma biomassa ou seu combustível possui, sendo uma das características mais importantes para o dimensionamento e simulação de processos termoconversionais. O mesmo pode ser apresentado de duas formas: poder calorífico superior (PCS) é a soma do calor gerado pela combustão e da energia gasta na vaporização da água, e o poder calorífico inferior (PCI) é somente o calor gerado na combustão^[30]. O PCS pode ser estimado a partir de correlações que utilizam dados experimentais da análise imediata.

2.4. Pirólise Analítica

A pirólise analítica é uma técnica utilizada para identificar os componentes principais produzidos por pirólise e verificar o efeito da variação da temperatura, da taxa de aquecimento, do uso de catalisadores na composição e concentração dos produtos^[31].

É uma técnica muito útil pela fácil interpretação dos dados, além de vantagens como baixa quantidade de amostra e altas taxas de aquecimento^[32].

Os produtos para análise são gerados no micropirólizador que é acoplado ao cromatógrafo gasoso e espectrômetro de massas (Py-GC/MS), onde são separados, identificados, e quantificados de acordo com o cromatograma gerado^[33].

A análise Py-GC/MS é uma valiosa técnica para determinações qualitativas dos produtos da micropirólise, entretanto os produtos não são coletados, assim não é possível obter um balanço de massa. Através do sistema GC/MS é possível obter a área de pico cromatográfica de cada composto, sendo que a mesma pode ser considerada proporcional à sua quantidade^[34].

A micropirólise analítica é realizada com temperaturas entre 500°C e 800°C com uma taxa de aquecimento alta, da ordem de 10.000 °C/s. Após atingir a temperatura final da pirólise, a temperatura é mantida constante (pirólise isotérmica)^[35].

A técnica pode fornecer informações úteis para melhorar as características do bio-óleo produzido, entretanto os vapores analisados são diferentes do bio-óleo produzido em reatores de leito fluidizado, uma vez que nesse processo ocorrem reações secundárias em maior escala. As reações secundárias em leito fluidizado ocorrem principalmente devido a fatores como tempo de residência, pressão parcial dos vapores, temperatura de reação e gradientes de temperatura no reator. As diferenças na composição do vapor da pirólise analítica e do bio-óleo produzido em leito fluidizado também são atribuídas às diferentes taxas de aquecimento empregadas nos dois processos^[36].

2.5. Hidropirólise

A hidropirólise rápida é a decomposição térmica em altas taxas de aquecimento com atmosfera de hidrogênio, sendo que a mesma pode ser realizada em reatores de leito fluidizado ou em sistemas de micropirólise (Py-GC/MS). O processo pode ser realizado somente com hidrogênio, ou pode ser diluído num gás inerte tal como nitrogênio^[37]. Com a utilização do processo de hidropirólise várias substâncias químicas úteis podem ser obtidas de maneira economicamente viável.

Segundo a literatura, a hidropirólise forma como produto um bio-óleo com melhor qualidade quando comparado ao produto formado com atmosfera inerte de gás hélio e com

qualidade relativamente próxima a de produtos gerados em atmosfera com baixa quantia de oxigênio, devido à redução na formação de hidrocarbonetos insaturados. Durante o processo há redução na formação de compostos indesejados como aromáticos polinucleares, olefinas, ou radicais livres. A grande diversidade de compostos orgânicos presentes na biomassa pode gerar um produto com espécies químicas de valor agregado^[38].

Assim, o bio-óleo formado na hidropirólise é diferente do qual é formado em atmosfera inerte^[38].

O processo de hidropirólise envolve o uso de gás hidrogênio que pode ser submetido a altas temperaturas e pressões, assim o processo exige um maior controle operacional visando a segurança^[39].

A maioria dos trabalhos referentes a hidropirólise até 2010 foram realizados em reatores de leito fluidizado operando em baixas taxas de aquecimento e longos tempos de residência. Recentemente, os trabalhos passaram a focar em sistemas que se assemelham a pirólise rápida, com altas taxas de aquecimento e pequenos tempos de residências^[37].

No processo da hidropirólise, o gás hidrogênio gera radicais de hidrogênio que reagem com os voláteis liberados pela biomassa, normalmente na presença de um catalisador, onde ocorre a remoção do oxigênio na forma de água, dióxido de carbono ou monóxido de carbono e produção de hidrocarbonetos^[37].

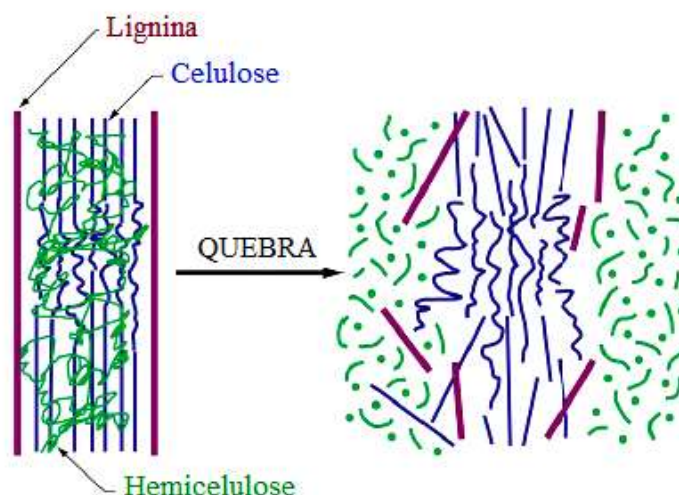
A hidropirólise mostrou-se economicamente atrativa, e favorável para a produção de combustível devido a sua capacidade de gerar hidrocarbonetos em uma única etapa, em pequena e larga escala^[40].

2.6. *Análise Termogravimétrica*

A pirólise rápida de biomassa é um processo constituído de várias reações devido à diversificada composição desse material. Essas reações sofrem influência de várias condições do processo, como taxa de aquecimento, temperatura, pressão, tempo de residência, tamanho das partículas, e outros. O conhecimento de modelos cinéticos de decomposição do material é importante para otimização do processo. Para compreender a decomposição na pirólise é usada a análise termogravimétrica^[41].

A figura 5 apresenta a degradação dos principais componentes da biomassa de origem vegetal.

Figura 5. Degradação da lignina, celulose e hemicelulose



Fonte: Kasparbauer, 2009^[42].

A análise pode ser conduzida de duas formas: uma forma dinâmica, na qual a amostra é aquecida a uma taxa constante, conhecendo-se a temperatura e a massa em cada instante; a outra forma é isotérmica, a amostra é aquecida até a temperatura da reação e mantida por um tempo determinado^[43].

Os diferentes tipos de biomassas apresentam características físico-químicas diferentes, portanto possuem diferentes comportamentos durante o processo de pirólise, assim, alguns modelos matemáticos podem ser utilizados para descrever o mesmo.

Os modelos cinéticos permitem a obtenção de parâmetros da equação de Arrhenius, como energia de ativação e fator pré-exponencial, que são de importância para o desenvolvimento de processos termoconversionais como a pirólise. O conceito desses parâmetros tem sua base na Teoria das Colisões, onde uma reação somente ocorre entre duas moléculas se a colisão possuir uma energia cinética mínima, conhecida como energia de ativação, E_a , que representa a energia mínima requerida para que ocorra a reação, além da energia, a teoria também engloba a frequência com que as colisões entre as moléculas ocorrem, sendo representada pelo fator pré-exponencial, A ^[44]. De forma prática, quanto menor a energia

de ativação de uma reação, menor é o gasto energético para desenvolver a mesma, e quanto maior o fator pré-exponencial, maior é a velocidade com que a reação ocorre.

Os parâmetros cinéticos obtidos a partir dos modelos podem ser usados para o desenvolvimento de projetos de gaseificadores e reatores de pirólise, assim como a modelagem e otimização dos mesmos^[45].

A decomposição térmica da biomassa pode ser descrita pela equação 1 que representa a taxa de conversão.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (1)$$

sendo α a conversão em massa, a constante da reação k é descrita pela equação de Arrhenius, e $f(\alpha)$ é uma função da conversão. A conversão pode ser calculada pela equação 2.

$$\alpha = \frac{m_i - m_a}{m_i - m_f} \quad (2)$$

sendo m_i a massa inicial, m_f é a massa final e m_a é a massa no ponto no qual é dado a conversão.

Considerando um modelo para reação de ordem n , como descrito pela equação 3.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (3)$$

Combinando as equações (1), (2) e (3) com a equação de Arrhenius, tem-se a equação 4.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A (1 - \alpha)^n e^{-E_a/RT} \quad (4)$$

na qual A representa o fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação da equação de Arrhenius; pode-se ainda substituir $\beta = dT/dt$, modificando o equacionamento da taxa de aquecimento da análise. Tal modificação leva à equação 5.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} (1 - \alpha)^n e^{-E_a/RT} \quad (5)$$

Alguns métodos para análise de dados de termogravimetria são os modelos de reações isoconversionais como Kissinger^[46], Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)^[47] e Friedman^[48], modelos de energia de ativação distribuída, como de Miura-Maki^[49], e o modelo de reações paralelas e independentes (MRPI).

O modelo de Kissinger é obtido a partir da regressão linear de $\ln(\beta/T_{max}^2)$ por $1/T_{max}$, sendo T_{max} a temperatura do maior pico na curva da derivada da perda de massa (DTG) para cada taxa de aquecimento, assim obtém-se um único valor de energia de ativação dado pela regressão linear da equação 6.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{T}\right) - \ln[g(\alpha)] - \left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T_{max}}\right) \quad (6)$$

Proposto por Akahira e Sunose^[47], em 1971, o modelo Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) é obtido adotando-se valores para a conversão, e fazendo a regressão linear para $\ln(\beta/T^2)$ por $1/T$, representado na equação 7, onde T é a temperatura na dada conversão para cada taxa de aquecimento, portanto para cada conversão adotada tem-se uma equação linear, e assim um valor de energia de ativação.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)}\right) - \left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (7)$$

O modelo proposto por Friedman, 1964, é um modelo diferencial no qual a regressão linear é descrita pela equação 8.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(g(\alpha)) + \ln(A) - \left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (8)$$

Na equação 8, a derivada e a temperatura são observadas para cada conversão adotada em cada uma das taxas de aquecimento, dessa forma calcula-se a energia de ativação em cada conversão adotada.

Os modelos descritos pelas equações 6, 7 e 8 levam em consideração uma reação global de ordem unitária para o seu desenvolvimento.

O Modelo de Miura-Maki^[49] foi desenvolvido a partir da equação geral para reações paralelas e de 1ª ordem, com a energia de ativação distribuída de forma a considerar a complexidade do processo de decomposição da biomassa, que ocorre por diversas reações paralelas. A equação geral é representada pela equação 9, sendo uma correlação entre o fator pré-exponencial e a energia de ativação.

$$1 - \alpha = \int_0^{\infty} \exp\left(-A \int_0^t e^{-\frac{E_a}{RT}} dt\right) f(E_a) dE_a \quad (9)$$

A equação 10 descreve o modelo, onde é obtido uma equação linear para cada conversão adotada utilizando os valores de cada taxa de aquecimento.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) + 0,6075 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (10)$$

O método consiste em construir o gráfico de $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ por $1/T$ para os diferentes valores de α adotados a partir da equação 10. Obtendo os valores de energia de ativação e o fator pré-exponencial para cada conversão.

Simplificando o modelo de distribuição de energia de ativação da equação 11 de acordo com as considerações de Miura-Maki, obtém-se a equação 12.

$$1 - \alpha = \int_{E_a}^{\infty} f(E_a) dE_a \quad (11)$$

$$\alpha = 1 - \int_{E_a}^{\infty} f(E_a) dE_a = \int_0^{E_a} f(E_a) dE_a \quad (12)$$

A partir da equação 12, tem-se a equação 13, que representa a função da energia de ativação obtida pela diferenciação.

$$f(E_a) = \frac{d(\alpha)}{dE_a} \quad (13)$$

O DAEM (modelo de energia de ativação distribuída) é considerado um modelo versátil para descrever o processo de pirólise^[50].

O DAEM foi desenvolvido considerando infinitas reações paralelas de ordem n , e considerando a distribuição de energia de ativação como uma curva Gaussiana^[51]. Entretanto, o modelo apresenta duas limitações: a consideração do fator pré-exponencial como constante para todas as reações, assim como o modelo de Miura-Maki, e a consideração de distribuição de energia de ativação como uma curva Gaussiana, o que nem sempre representa bem a cinética de reação para um material heterogêneo^[52].

O modelo foi desenvolvido a partir da equação geral para reações paralelas de ordem n com energia de ativação distribuída, representada pela equação 14.

$$1 - \alpha = \int_0^\infty \left\{ 1 + (1 - n) \left(\int_0^t A e^{-\frac{E_a}{RT}} dt \right) \right\}^{\frac{1}{1-n}} f(E_a) dE_a \quad (14)$$

Considerando que a função da energia de ativação tem a forma de uma curva Gaussiana, tem-se a equação 15.

$$1 - \alpha = \int_0^\infty \left\{ 1 + (1 - n) \int_0^t A e^{-\frac{E_a}{RT}} dt \right\}^{\frac{1}{1-n}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(E_a - \bar{E}_a)^2}{2\sigma^2}\right) \right\} dE_a \quad (15)$$

sendo $\bar{E}_a$ é a energia de ativação média e σ é o desvio padrão da distribuição de Gauss. Simplificando a equação 15, adota-se a função Z dependente da energia de ativação e da temperatura, representada na equação 16.

$$Z(E_a, T) = \left\{ 1 + (1 - n) \int_0^T \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \right\}^{\frac{1}{1-n}} \quad (16)$$

Utilizando uma aproximação assintótica $E_a/R \rightarrow \infty$, obtém-se uma solução analítica apresentada na equação 17.

$$Z(E_a, T) = \left\{ 1 + (1 - n) \left[-\frac{ART^2}{\beta E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}} \right] \right\}^{\frac{1}{1-n}} \quad (17)$$

Assim o DAEM consiste em solucionar a expressão da equação 17 para os valores experimentais, de forma que é possível obter o valor de energia de ativação médio, desvio padrão para a mesma, a ordem da reação e o fator pré-exponencial.

A biomassa é um material heterogêneo com diversos componentes, assim, a descrição de reações com parâmetros cinéticos distintos pode ser realizada pelo modelo de reações paralelas e independentes, considerando a presença de pseudocomponentes^[15].

O modelo de reações paralelas e independentes (MRPI) considera a cinética da reação de cada pseudocomponente, como descrita pela equação 18^[31].

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = k_i(T) f(\alpha_i) \quad (18)$$

sendo α_i a conversão em massa, a constante da reação k_i é descrita pela Equação de Arrhenius, e f é uma função da conversão, as equações 19, 20 e 21 descrevem esses parâmetros.

$$\alpha_i = \frac{m_i - m_a}{m_i - m_f} \quad (19)$$

$$k_i = A_i e^{-E_{a,i}/RT} \quad (20)$$

$$f(\alpha_i) = (1 - \alpha_i)^{n_i} \quad (21)$$

sendo A_i o fator pré-exponencial, $E_{a,i}$ a energia de ativação, n_i a ordem da reação em relação ao componente.

Assim, substituindo as equações anteriores na equação 18 e somando as taxas de cada componente para obter a taxa global para z componentes, tem-se a equação 22.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{i=1}^z A_i e^{-E_{a,i}/RT} (1 - \alpha_i)^{n_i} \quad (22)$$

Então, com a equação 22 da taxa global pode-se calcular a variação de massa total, obtendo a equação 23.

$$\frac{dm_{calc}}{dt} = (m_i - m_f) \sum_{i=1}^z A_i e^{-E_{a,i}/RT} (1 - \alpha_i)^{n_i} \quad (23)$$

O MRPI permite calcular parâmetros cinéticos como energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem da reação para cada pseudocomponente.

A adequação do modelo pode ser verificada pelo ajuste de mínimos quadrados da curva DTG, minimizando o somatório, tem-se a equação 24.

$$S = \sum_{j=1}^n \left[\left(\frac{dm_{calc}}{dt} \right)_j - \left(\frac{dm_{obs}}{dt} \right)_j \right]^2 \quad (24)$$

na qual n é o número de dados, dm_{calc}/dt são obtidos pela Equação 24, e dm_{obs}/dt são os dados obtidos experimentalmente.

A avaliação dos parâmetros cinéticos da decomposição térmica da biomassa pode ser realizada por diversos modelos cinéticos, iniciando em modelos mais simples que fornecem uma estimativa inicial e resultados de fácil comparação até modelos mais complexos que contemplam a estrutura heterogênea da biomassa e seu processo de decomposição. Através dessa comparação é possível avaliar as vantagens e as desvantagens da utilização de cada modelo, assim como as limitações de cada um.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. *Material*

A amostra de casca de semente de girassol foi fornecida pela empresa Parecis SA de Campo Novo do Parecis –MT, como na figura 6. A empresa é produtora de óleo de girassol e farelo de girassol.

Figura 6. Casca de semente de girassol "in natura"



Fonte: o autor.

Posteriormente, a amostra foi moída em um moinho de facas e peneirada de acordo com a análise a ser realizada, a figura 7 apresenta a casca de girassol moída.

Figura 7. Casca de semente de girassol moída



Fonte: o autor.

3.2. *Análise Imediata*

A análise imediata foi realizada segundo a norma ABNT NBR 8112 (1986), a amostra utilizada foi passante pela peneira de 65 mesh e retida na peneira de 100 mesh. As análises foram realizadas em trélicas.

O teor de umidade foi obtido utilizando uma estufa a 105°C onde a amostra foi mantida em temperatura constante até que sua massa permanecesse constante. Após ser resfriada em um dessecador, então foi medida a sua massa final e calculado o teor de umidade pela equação 25.

$$TU = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (25)$$

sendo TU o teor de umidade em porcentagem, m_i massa inicial e m_f a massa final.

O teor de cinzas foi determinado com uma amostra inserida em um cadinho e tratada na mufla a 700°C até sua total queima, após tal procedimento, a amostra foi resfriada em um dessecador e sua massa final foi mensurada, o valor foi obtido pela equação 26.

$$CZ = \frac{m_{cr} - m_c}{m_{am}} \cdot 100 \quad (26)$$

sendo CZ o teor de cinzas em porcentagem, m_{cr} a massa do cadinho e resíduo, m_{am} a massa da amostra e m_c a massa do cadinho.

O teor de materiais voláteis foi obtido pela equação 27 a partir da amostra levada à porta da mufla previamente aquecida a 900°C por 3 minutos, e posteriormente por 7 minutos dentro da mufla com a porta fechada, e então resfriada no dessecador e sua massa medida.

$$MV = \frac{m_{co} - m_{cf}}{m_{am}} \cdot 100 \quad (27)$$

sendo MV o teor de materiais voláteis em porcentagem, m_{co} a massa do cadinho e massa inicial da amostra, m_{cf} a massa final do cadinho e amostra e m_{am} a massa da amostra.

O teor de carbono fixo (CF) foi calculado indiretamente utilizando-se os teores de cinzas e materiais voláteis com a equação 28.

$$CF = 100 - (CZ + MV) \quad (28)$$

O poder calorífico superior (PCS) da amostra foi estimado a partir da correlação proposta por Yin (2011)^[53] utilizando os valores obtidos na análise imediata e representada pela equação 29.

$$PCS = 0,1905 MV + 0,2521 CF \quad (29)$$

3.3. Pirólise Analítica

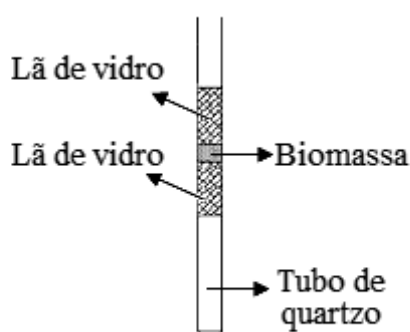
A pirólise analítica consiste em aquecer uma amostra no micropirolisador, onde são gerados os vapores, esses são então separados no cromatógrafo gasoso e posteriormente identificados no espectrômetro de massas.

As análises foram realizadas em amostras passantes pela peneira de 100 mesh, a fim de se reduzir a resistência térmica para transferência de calor e massa no interior da amostra.

A pirólise analítica foi realizada em um micropirolisador *CDS 5200* composto por um resistor de platina que pode ser aquecido até 1200 °C com taxas de aquecimento de 20 °C/ms. A amostra de casca de girassol foi inserida em pequena quantidade em um tubo capilar de quartzo com lã de vidro. Foram utilizados gás hélio e gás hidrogênio para comparação dos resultados obtidos. A temperatura de reação foi de 600 °C. As análises foram realizadas em triplicata para verificar a reprodutibilidade dos resultados. A figura 8 mostra o tubo capilar de quartzo.

Os vapores obtidos foram analisados em um cromatógrafo gasoso/espectrômetro de massa acoplado *Shimadzu QP2010 Plus*, onde os componentes do vapor foram separados por uma coluna capilar *Rtx-Wax* com 30 cm de comprimento; 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura do filme, durante as análises, a temperatura do injetor foi mantida em 240°C. A razão de separação usada foi de 1:200.

Figura 8. Tubo capilar de quartzo



Fonte: Lu et al, 2011^[54].

A temperatura no cromatógrafo seguiu de forma que: inicialmente, 40 °C por 2 minutos, com aumento para 230 °C com taxa de 10 °C/min, a temperatura de 230 °C foi mantida por 10 minutos. A figura 9 mostra o micropirolisador acoplado ao cromatógrafo gasoso/espectrômetro de massa.

A análise realizada fornece informações qualitativas acerca do produto. A quantificação das substâncias encontradas no produto da pirólise torna-se inviável pelo fator econômico, uma vez que o mesmo é composto por substâncias complexas, e seria necessário adquirir padrões para todas as substâncias encontradas, elevando substancialmente o custo da análise. Entretanto, considera-se uma relação linear entre o valor absoluto de área do pico cromatográfico e a quantidade da substância, e entre a porcentagem da área de pico e o seu conteúdo^[55].

As análises de micro pirólise foram realizadas na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Figura 9. Micropirolisador acoplado ao cromatógrafo gasoso/espectrômetro de massa



Fonte: Cardoso, C. R; 2012^[15].

3.4. Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento *TGA/DTA DTG-60H*, marca *Shimadzu* com uma atmosfera inerte de nitrogênio como gás de purga. As análises foram realizadas em amostras passantes pela peneira de 100 mesh. As amostras foram pesadas inicialmente.

As análises foram realizadas de forma dinâmica com taxa de aquecimento constante, nos primeiros 30 minutos o material foi aquecido até 100 °C com uma taxa de 50 °C/min para realizar a secagem da amostra. Após a secagem, o material foi aquecido até 900 °C com cinco diferentes taxas 5, 10, 15, 20 e 25 °C/min. Todas as análises foram realizadas em triplicatas. O

equipamento possui uma balança analítica com sensibilidade de 10^{-6} g e um medidor de temperatura com sensibilidade de 0,1 K.

Os dados obtidos nos primeiros 30 minutos foram desconsiderados por serem devidos à perda de água, os dados obtidos foram de tempo, massa e temperatura durante todo o tempo da análise.

O tratamento de dados dos modelos Kissinger, KAS, Friedman e do modelo de Miura-Maki foram realizados por regressão linear através do *software Microsoft Excel*. O DAEM e o RPI foram realizados utilizando algoritmos desenvolvidos no *software Scilab 5.5.2* e a etapa de otimização foi realizada utilizando-se o método de evolução diferencial. Diferentes taxas de aquecimento foram empregadas na tentativa de minimizar efeitos de transferência de calor e massa nos cálculos de parâmetros cinéticos. As análises termogravimétricas foram realizadas na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. *Análise imediata*

Os resultados obtidos na análise imediata são descritos na tabela 1.

Tabela 1. Análise imediata da casca de girassol

Análise Imediata (%)	Média	Desvio
Umidade	09,42	0,10
Materiais Voláteis(*)	78,15	0,62
Cinzas(*)	07,35	0,12
Carbono Fixo(*)	14,49	0,50

Fonte: o autor. *Base seca

Os valores obtidos são comuns para biomassa do tipo casca, como obtido em [56] para a casca de café. Com os resultados encontrados na literatura para a casca de girassol, e outras cascas como soja, arroz e café, e o bagaço de cana-de-açúcar; observa-se que os teores de materiais voláteis, de carbono fixo e de cinzas estão próximos aos presentes na literatura.

As cinzas presentes em combustíveis de biomassa causam problemas na ignição e na combustão, e cinzas com baixo ponto de fusão podem provocar problemas de incrustações e formação de escórias, já a presença de materiais voláteis e carbono fixo aumentam o poder calorífico do combustível de biomassa^[29].

Os valores obtidos na literatura são descritos na tabela 2. As pequenas diferenças encontradas na literatura podem ser atribuídas às diferentes condições e locais de plantio, e à adubação.

O poder calorífico da casca de girassol foi estimado a partir dos resultados da análise imediata utilizando a equação 29. O valor obtido foi de $18,54 \pm 0,01$ MJ/kg que está próximo ao encontrado em Yin (2011)^[53] de 17,60 MJ/kg, e de outras biomassas presentes na mesma referência, como o bagaço de cana 17,70 MJ/kg e a casca de arroz 14,69 MJ/kg.

Tabela 2. Análise imediata de diversas biomassas

Biomassa	Análise Imediata (%)		
	Materiais Voláteis	Cinzas	Carbono Fixo
Casca de girassol*	78,15	7,35	14,49
Casca de girassol	84,70	3,60	11,70
Bagaço de cana-de-açúcar	81,50	5,20	13,30
Casca de café	78,50	2,40	19,10
Casca de arroz	61,81	21,24	16,95

Fonte: Yin, 2011^[53], *Valor obtido no presente trabalho.

4.2. Pirólise analítica

A partir da pirólise analítica foi possível identificar os principais compostos presentes no vapor pirolítico gerado como produto. A micropirólise realizada em atmosfera de gás hélio apresentou o cromatograma, conforme figura 10.

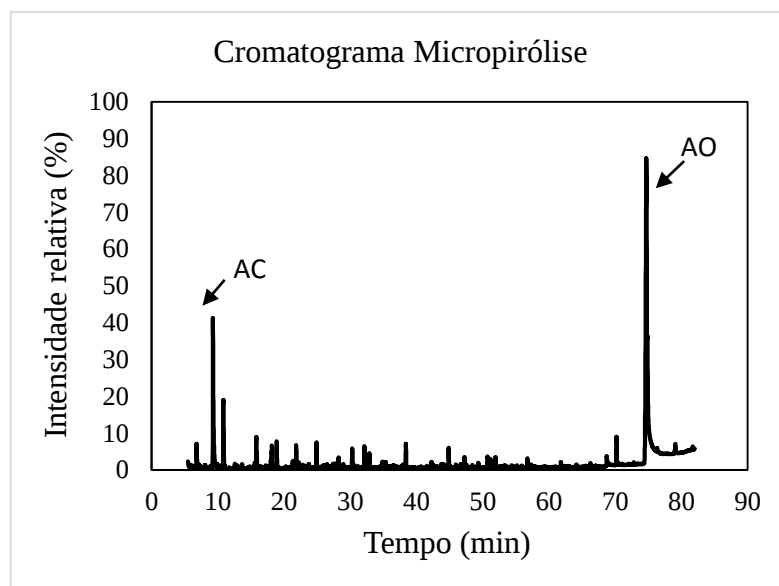
No cromatograma identifica-se a presença de ácido acético (AC) e ácido oleico (AO) como principais produtos. As porcentagens de área de pico são descritos na tabela 3 com os respectivos desvios.

Observa-se que o ácido oleico corresponde à maior porcentagem de área de pico cromatográfico. O ácido acético pode ser usado na produção de ésteres como o acetato de vinila e acetato de etila, na produção de ácido tereftálico purificado, na síntese de anidrido acético e na síntese de ácido cloroacético^[57], o que evidencia seu alto valor agregado.

O ácido oleico possui diversas aplicações na alimentação, na indústria farmacêutica, na produção de sabões, e na produção de ácidos carboxílicos^[58].

Os produtos identificados na pirólise analítica foram classificados em 7 grupos de acordo com a função orgânica presente no composto, onde o grupo “outros” representa os álcoois, fenóis e nitrilas, o resultado está na tabela 4.

Figura 10. Cromatograma dos produtos da micropirólise



Fonte: o autor.

Tabela 3. Principais produtos da micropirólise

Micropirólise		
<i>Compostos</i>	<i>Área de Pico (%)</i>	<i>Desvio</i>
Ácido acético	10,40	2,1
Ácido oleico	61,71	1,6

Fonte: o autor.

Tabela 4. Grupos funcionais no produto da micropirólise

Micropirólise		
<i>Grupos funcionais</i>	<i>Área de Pico (%)</i>	<i>Desvio</i>
Hidrocarbonetos	1,52	1,0
Ácidos carboxílicos	75,51	0,7
Aldeídos	1,99	0,3
Cetonas	11,97	0,4
Éteres	0,84	0,0
Ésteres	2,37	0,3
Outros	5,85	0,5

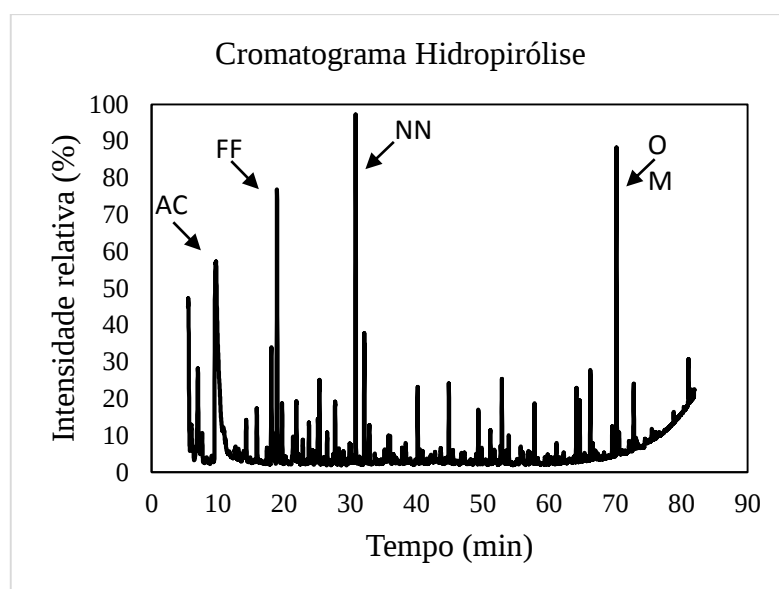
Fonte: o autor.

O principal grupo funcional encontrado nos produtos da pirólise são os ácidos que incluem os dois principais compostos identificados, ácido acético e ácido oleico.

Nos grupos funcionais identificados, destaca-se ainda os seguintes compostos: 1-hidroxi-2-propanona com 3,96% de porcentagem área de pico no grupo das cetonas, e o furfural com 1,35% de porcentagem área de pico no grupo dos aldeídos.

A micropirólise também foi realizada com atmosfera de hidrogênio, buscando-se comparar os produtos gerados nos dois processos. O cromatograma obtido é apresentado na figura 11.

Figura 11. Cromatograma dos produtos da hidropirólise



Fonte: o autor.

Os principais produtos identificados na análise são ácido acético, furfural (FF), nonanal (NN) e oleato de metila (OM).

A porcentagem de área de pico desses compostos está na tabela 5.

O furfural pode ser utilizado como solvente orgânico, na produção de medicamentos, de resinas, de aditivos alimentícios, e de combustíveis aditivados^[54].

Oleato de metila pode ser usado como detergente, emulsificante, estabilizante, umectante, e também pode ser usado em pesticidas, apresentando um destaque na indústria química^[59].

Tabela 5. Principais produtos da hidropirólise

Hidropirólise		
<i>Compostos</i>	<i>Área de Pico (%)</i>	<i>Desvio</i>
Ácido acético	26,03	2,6
Furfural	8,29	0,9
Nonanal	7,56	1,1
Oleato de metila	8,74	1,8

Fonte: o autor.

Os aldeídos de cadeias longas são usados como aromatizantes na fabricação de perfumes. O nonanal é usado na produção de perfumes florais para compor o odor de rosas^[60].

Comparando com os resultados obtidos na micropirólise com atmosfera de gás hélio, percebe-se a presença de vários compostos com porcentagens de áreas de pico similares e relevantes e que a porcentagem área de pico do ácido oleico foi drasticamente reduzida.

Os produtos da hidropirólise foram classificados em grupos funcionais com os respectivos resultados na tabela 6.

Os principais compostos de cada grupo encontrados na hidropirólise para os ácidos, aldeídos e ésteres estão citados na tabela 5, além destes pode-se destacar: a 2,3 – butanodiona com 3,66% de área de pico no grupo das cetonas, e o fenol com 3,15% de área de pico.

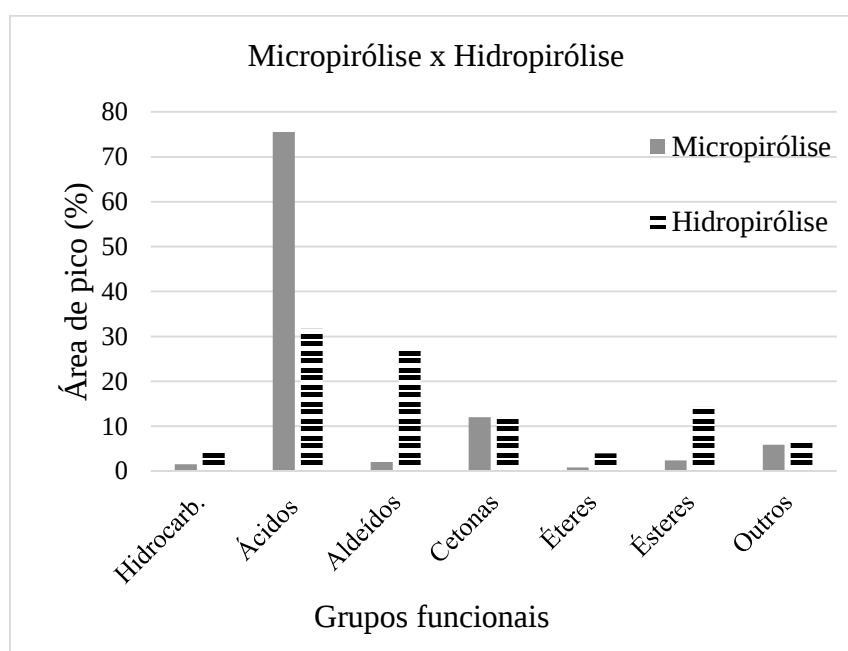
Tabela 6. Grupos funcionais no produto da hidropirólise

Hidropirólise		
<i>Grupos funcionais</i>	<i>Área de Pico (%)</i>	<i>Desvio</i>
Hidrocarbonetos	4,38	0,8
Ácidos carboxílicos	31,72	7,4
Aldeídos	27,55	3,4
Cetonas	12,21	2,5
Éteres	3,95	2,4
Ésteres	14,26	0,6
Outros	6,53	4,4

Fonte: o autor.

Realizando novamente uma comparação entre a hidropirólise e a micropirólise (em atmosfera inerte de gás hélio), observa-se que a presença de ácidos é reduzida, e a presença de aldeídos aumenta quando utilizada atmosfera de hidrogênio, a porcentagem de área de pico dos ésteres também apresenta um aumento, como exemplos o ácido oleico e oleato de metila, o primeiro aparece majoritariamente na micropirólise com gás hélio, e o segundo aparece na hidropirólise.

Figura 12. Comparação dos produtos entre micropirólise e hidropirólise



Fonte: o autor.

A presença de ácidos orgânicos no bio-óleo podem resultar em um pH de 2 a 3, o que torna esse produto mais corrosivo, principalmente em altas temperaturas e na presença de água^[61]. Assim espera-se que o produto da hidropirólise seja menos ácido e corrosivo que o produto da pirólise convencional.

Segundo Balagurumurthy e Bhaskar (2013)^[38], a presença do H₂ aumenta a quebra da estrutura macromolecular da biomassa, e facilita a remoção de heteroátomos, além de reduzir a produção de hidrocarbonetos insaturados. Assim, acredita-se que a presença do hidrogênio na pirólise provoca um processo de hidrogenação, conforme relatado por Balagurumurthy (2015)^[62], resultando na redução do ácido oleico que é um ácido graxo insaturado e aparece

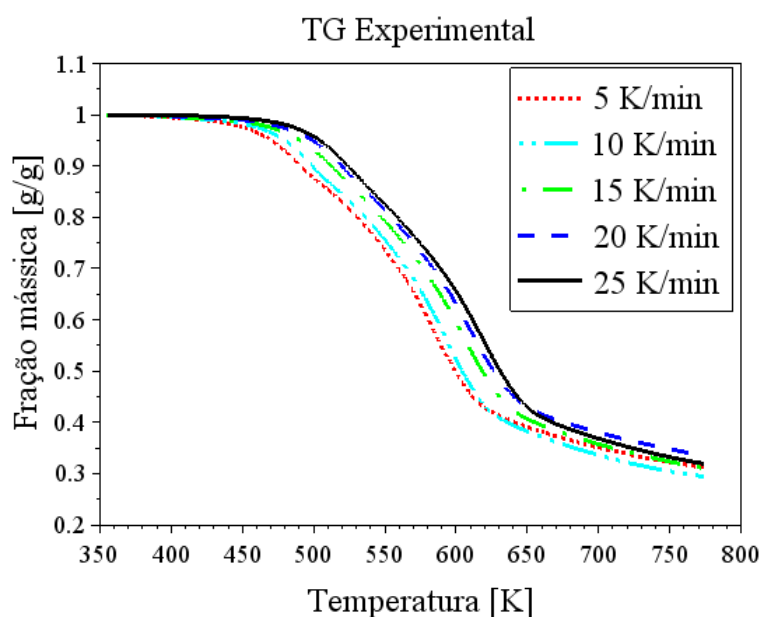
extensamente no produto da micropirólise convencional, e não ocorre não produto da hidropirólise.

4.3. Análise termogravimétrica

Os dados experimentais obtidos de fração mássica pela temperatura (TG) na análise termogravimétrica estão representados na figura 13.

Observa-se que com o aumento da taxa de aquecimento as curvas deslocam-se para a direita conforme esperado, assim em uma dada fração mássica a temperatura atingida é crescente. Na figura 14, são apresentadas as curvas da derivada da perda de massa (DTG) pela temperatura.

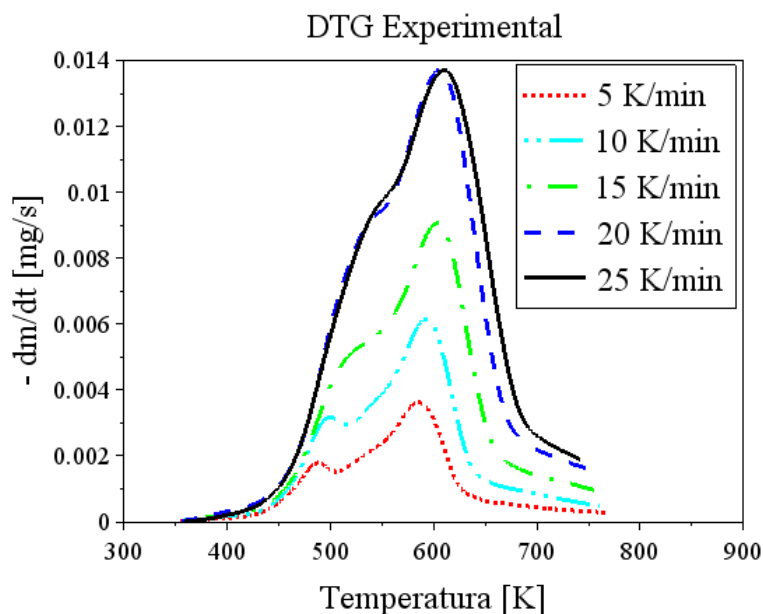
Figura 13. Curvas experimentais de perda de massa



Fonte: o autor.

Como era esperado, ao aumentar a taxa de aquecimento, aumenta-se a taxa de perda de massa, mantendo o aspecto semelhante entre as curvas. As curvas relativas às taxas de aquecimento 20 K/min e 25 K/min praticamente se sobrepõem, resultado de uma possível combinação entre reações de decomposição.

Figura 14. Curvas experimentais para a derivada da perda de massa



Fonte: o autor.

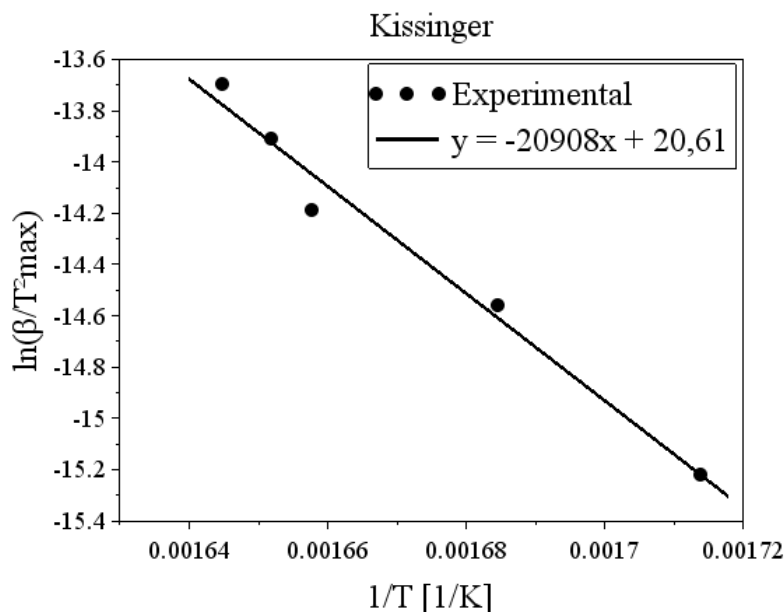
As réplicas não apresentaram diferenças significativas nas curvas TG e DTG experimentais, assim foi descartada a possibilidade de interferências causadas pela heterogeneidade da biomassa.

Os parâmetros da modelagem cinética como energia de ativação e o fator pré-exponencial representam a energia necessária para que uma reação tenha início e a rapidez com que ela ocorre, respectivamente. Assim, quanto menor a energia de ativação e maior o fator pré-exponencial, mais rápido será o desenvolvimento da reação^[63].

Foram utilizados três modelos de reação global para estimar parâmetros cinéticos, o modelo de Kissinger está representado na figura 15.

A equação linear obtida a partir da equação 6 para o modelo foi $y = -20908x + 20,61$ com ajuste $R^2 = 0,979$; considerando a equação, a energia de ativação é de 179,8 kJ/mol.

Figura 15. Resultado do modelo de Kissinger

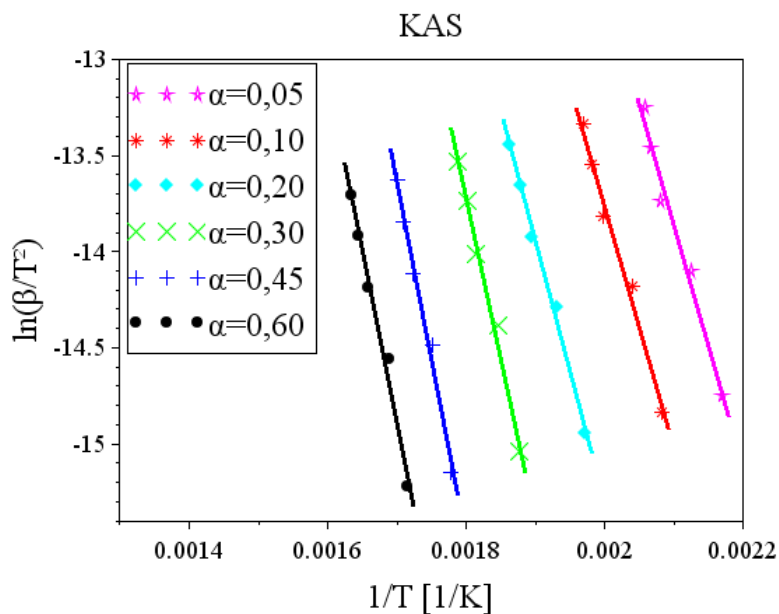


Fonte: o autor.

O modelo de Kissinger-Akahira-Sunose foi equacionado adotando-se os valores de conversão de 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,45; 0,6. A maior conversão adotada foi de 60%, pois a partir dessa os valores de energia de ativação aumentam bruscamente e a qualidade do ajuste decai de mesma forma. A explicação para essa limitação está baseada em que conversões mais altas ocorrem reações secundárias ou reações mais complexas que podem não serem representadas pelo modelo^[64].

Os resultados foram obtidos a partir dos dados de conversão e temperatura da análise termogravimétrica utilizando a equação 7. A representação gráfica das retas calculadas e os dados experimentais estão na figura 16.

Figura 16. Resultado do modelo KAS



Fonte: o autor.

A tabela 7 contém as equações ajustadas do modelo KAS com os respectivos ajustes, e a energia de ativação resultado de cada uma. Os valores encontrados para a energia de ativação variam de 104,7 a 154,1 kJ/mol.

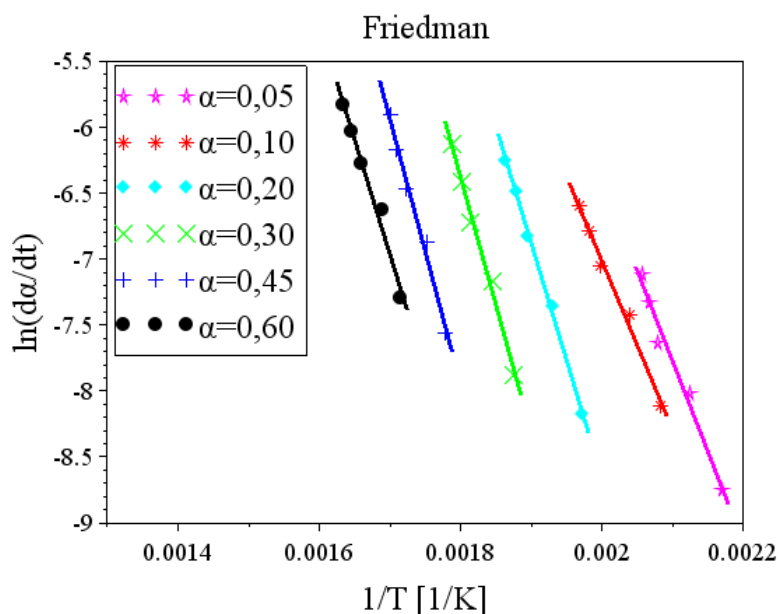
Tabela 7. Resultado do modelo KAS

KAS			
α	Linearização	R^2	Ea (kJ/mol)
0,05	$y = -12588x + 12,57$	0,981	104,7
0,10	$y = -12537x + 11,31$	0,989	104,2
0,20	$y = -13583x + 11,86$	0,995	112,9
0,30	$y = -16729x + 16,39$	0,988	139,1
0,45	$y = -18536x + 17,87$	0,984	154,1
0,60	$y = -17987x + 15,68$	0,982	149,6

Fonte: o autor.

Da mesma forma que o modelo KAS, foram adotados os mesmos valores de conversão para o modelo de Friedman. Os resultados foram obtidos a partir da equação 8. A representação está na figura 17.

Figura 17. Resultado do modelo de Friedman



Fonte: o autor.

A tabela 8 contém as equações obtidas, onde os valores de energia de ativação variam de 106,4 a 167,0 kJ/mol.

Tabela 8. Resultados do modelo de Friedman

Friedman			
α	Linearização	R^2	Ea (kJ/mol)
0,05	$y = -13720x + 21,04$	0,981	114,1
0,10	$y = -12794x + 18,57$	0,989	106,4
0,20	$y = -17740x + 26,82$	0,997	147,5
0,30	$y = -19368x + 28,48$	0,991	161,0
0,45	$y = -20090x + 28,21$	0,985	167,0
0,60	$y = -17399x + 22,61$	0,979	144,7

Fonte: o autor.

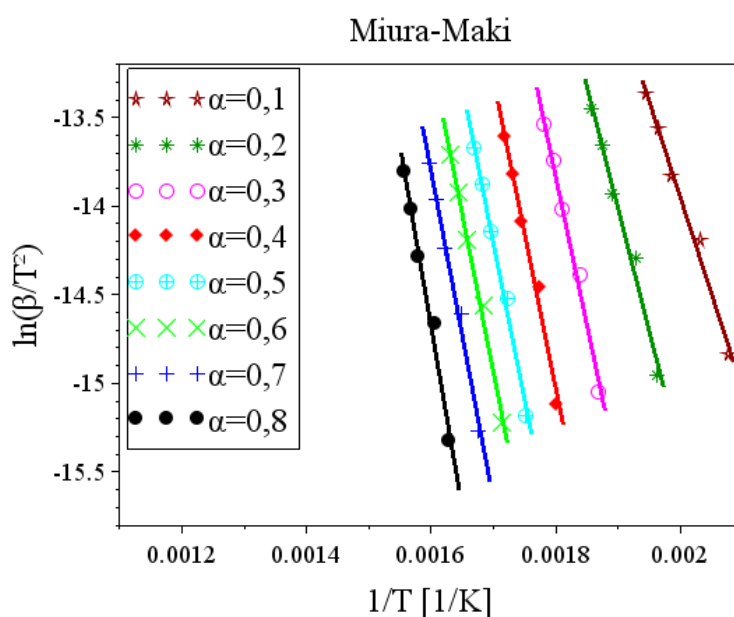
Na literatura foram encontrados valores de energia de ativação média para diferentes biomassas calculados a partir do modelo de Friedman, como pinheiro, casca de arroz e bambu em conversões de 0,05 e 0,8 sendo 164,04 kJ/mol para o pinheiro; 193,72 kJ/mol para a casca de arroz e 179,78 kJ/mol para o bambu^[65]. Comparando com a casca da semente de girassol,

percebe-se que os valores de energia de ativação são levemente menores que os das biomassas citadas.

As retas obtidas nos modelos isoconversionais devem ser paralelas, pois esses modelos levam em consideração a ocorrência de uma única reação. Quando os resultados não apresentam retas paralelas, é um indicativo de que o processo ocorre com mais de uma reação química, o modelo proposto por Miura-Maki considera múltiplas reações de primeira ordem ocorrendo no processo^[49].

O modelo de energia de ativação distribuída de Miura-Maki foi utilizado para o tratamento dos dados experimentais. Foram adotadas conversões entre 0,1 e 0,8, pois abaixo ou acima desses valores, os valores de R^2 diminuem significativamente e a energia de ativação aumenta consideravelmente. A figura 18 apresenta as retas obtidas pelo modelo.

Figura 18. Resultado do modelo Miura-Maki



Fonte: o autor.

As equações obtidas pela linearização do modelo para as conversões entre 0,1 e 0,8 estão na tabela 9; juntamente com os valores de Ea , A e R^2 para conversão.

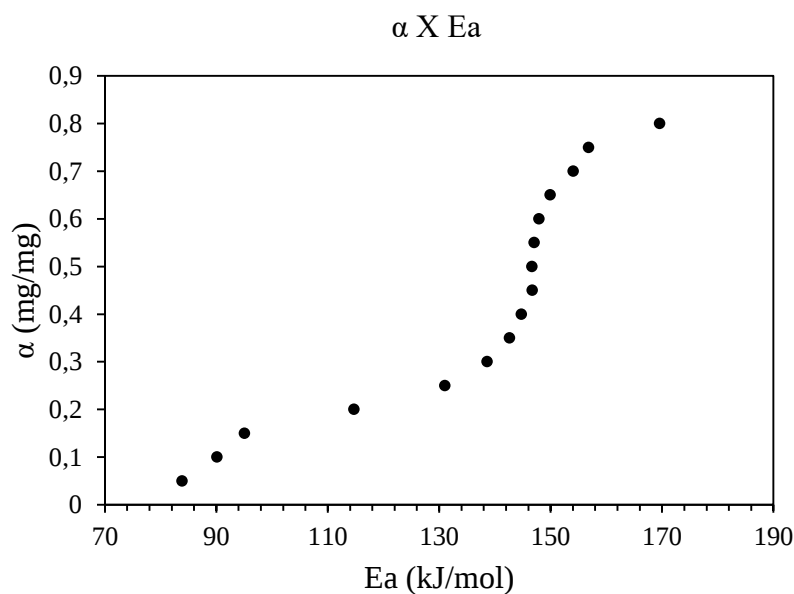
Tabela 9. Resultado do modelo Miura-Maki

Conversão	Equação linear	R ²	Ea (kJ/mol)	A
0,1	y = -10839,6x + 7,73	0,987	90,1	1,34 . 10 ⁸
0,2	y = -13795,4x + 12,20	0,987	114,7	1,49 . 10 ⁹
0,3	y = -16674,4x + 16,18	0,989	138,6	9,69 . 10 ¹⁰
0,4	y = -17414,1x + 16,32	0,990	144,8	1,16 . 10 ¹¹
0,5	y = -17640,7x + 15,78	0,989	146,7	6,84 . 10 ¹⁰
0,6	y = -17792,3x + 15,31	0,988	147,9	4,32 . 10 ¹⁰
0,7	y = -18528,3x + 15,84	0,987	154,0	7,66 . 10 ¹⁰
0,8	y = -20394,1x + 17,95	0,985	169,6	6,96 . 10 ¹¹

Fonte: o autor.

Observa-se que a energia de ativação varia de 90,1 a 169,6 kJ/mol; e o fator pré-exponencial varia de $1,34 \cdot 10^8$ a $6,96 \cdot 10^{11}$. A figura 19 representa a conversão em função da energia de ativação.

Figura 19. Curva Conversão x Energia de ativação do modelo Miura-Maki

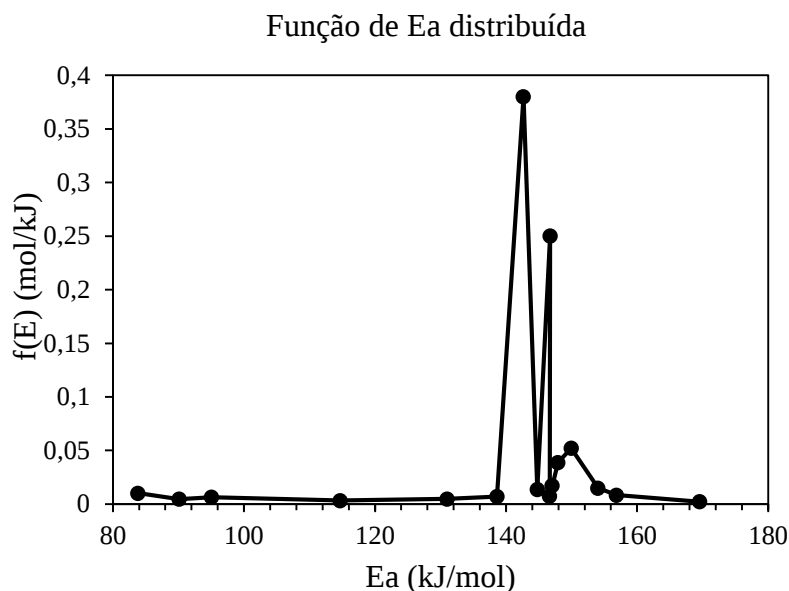


Fonte: o autor.

A figura 19 evidencia que a decomposição entre 0,35 e 0,75 de conversão ocorre em uma faixa estreita de energia de ativação de 142,6 a 156,8 kJ/mol, assim espera-se que um valor

representativo da energia de ativação esteja nessa faixa. A figura 20 apresenta o gráfico de função de energia de ativação.

Figura 20. Função da Energia de Ativação distribuída do modelo Miura-Maki



Fonte: o autor.

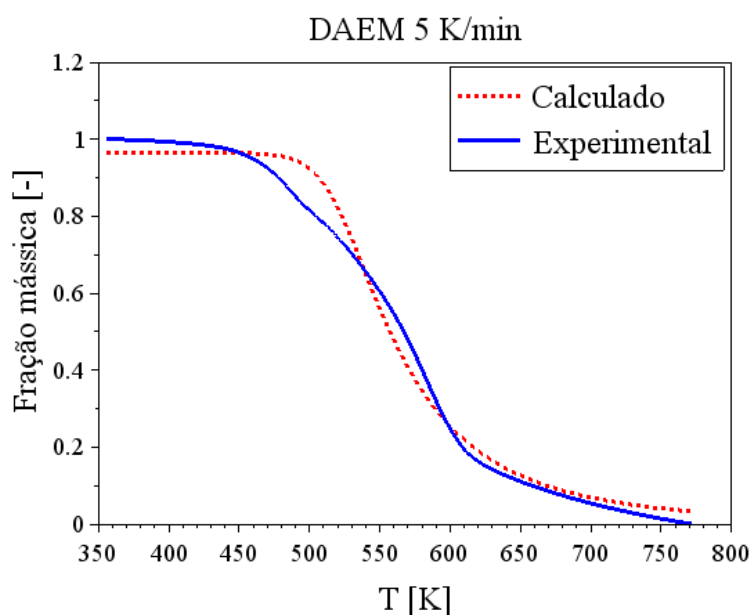
Observa-se que a função apresenta 3 picos entre 138,6 kJ/mol e 154,0 kJ/mol; valores semelhantes aos encontrados nos modelos isoconversionais. Estudo semelhante com palha de arroz, casca de arroz, espiga de milho e celulose apresentou valores de energia de ativação de 120 a 250 kJ/mol utilizando o modelo de Miura-Maki^[66]. No presente trabalho o valor obtido foi de 138,3 kJ/mol; o que mostra que o valor encontrado está próximo ao de outras biomassas encontradas na literatura.

O modelo de energia de ativação distribuída baseado na distribuição Gaussiana foi desenvolvido considerando um modelo de reação com possibilidade de estimativa de ordem, diferenciando-o do modelo de Miura-Maki.

A utilização do DAEM possibilita a obtenção de parâmetros cinéticos, como um valor médio para a energia de ativação, um valor para o fator pré-exponencial e uma ordem de reação.

O referido modelo foi utilizado para estimar os parâmetros cinéticos da decomposição da biomassa em estudo, os resultados obtidos estão descritos a seguir. A figura 21 contém a representação gráfica do resultado obtido para a taxa de 5 K/min.

Figura 21. Resultado do DAEM para 5 K/min

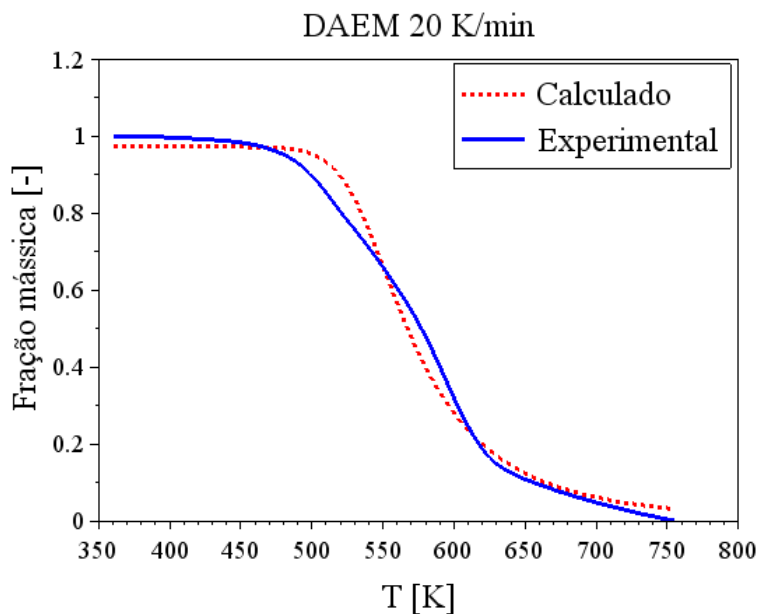


Fonte: o autor.

Observa-se que a curva calculada para a perda de massa aproxima-se da curva experimental, entretanto há desvios na representação principalmente próximo aos “ombros” da curva de perda de massa. A explicação para tal ocorrência pode ser atribuída à simetria imposta pela distribuição Gaussiana no modelo, sendo que a curva de variação de massa para a decomposição de uma biomassa heterogênea geralmente apresenta diferentes curvaturas, indicando a ocorrência de diferentes reações com parâmetros cinéticos distintos^[67].

O resultado apresentado anteriormente é também observado para as outras taxas, como representado na figura 22 para a taxa de 20 K/min.

Figura 22. Resultado do DAEM para 20 K/min



Os gráficos que representam os resultados desse modelo para as taxas de 10, 15 e 25 K/min estão no apêndice.

A tabela 10 contém os parâmetros obtidos para as diferentes taxas utilizadas no presente estudo.

Tabela 10. Resultados do DAEM

β (K/min)	Parâmetros DAEM			
	$\overline{Ea}$ (kJ/mol)	A	n	σ (kJ/mol)
5	157,31	7,88E+12	4,68	1,456
10	153,42	5,50E+12	4,63	0,726
15	154,56	5,97E+12	4,35	0,464
20	156,15	1,04E+13	4,12	0,347
25	157,70	1,19E+13	4,20	0,276

Fonte: o autor.

A energia de ativação média variou entre 153,42 e 157,7 kJ/mol considerando as 5 taxas; com desvios entre 0,276 e 1,456 kJ/mol e a ordem da reação variou entre 4,2 a 4,68. Os

resultados obtidos nessa análise aproximam-se dos resultados obtidos pelo modelo de Miura-Maki; no qual entre 0,35 e 0,75 de conversão os valores de energia de ativação variam entre 142,6 e 156,8 kJ/mol. A tabela 11 dispõe os ajustes e os desvios obtidos para cada taxa.

Tabela 11. Ajustes e desvios obtidos no DAEM

DAEM		
β (K/min)	R²	Desvio (%)
5	0,989	4,20
10	0,989	4,14
15	0,989	4,09
20	0,991	3,77
25	0,990	3,98

Fonte: o autor.

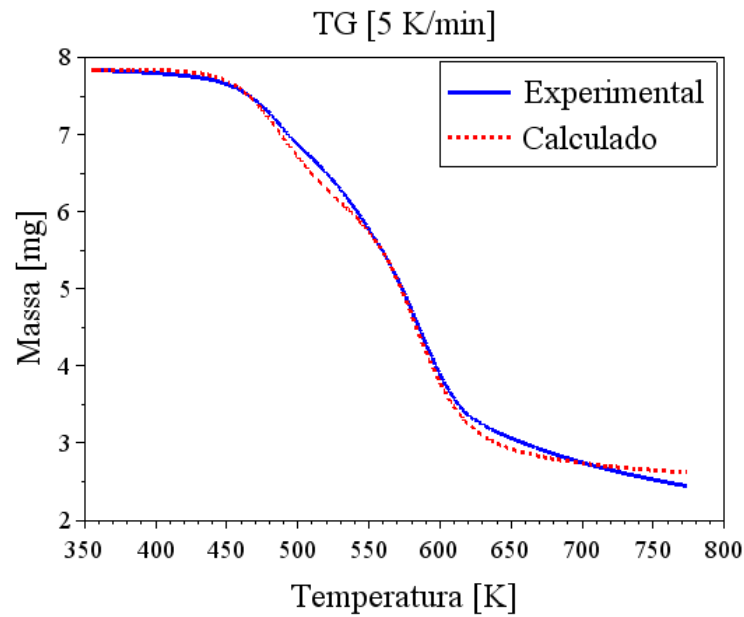
Percebe-se que os valores para o R² estão em torno de 0,99 e os desvios variam de 3,98% a 4,20%; assim pode-se afirmar que os dados experimentais se ajustam bem ao modelo proposto para as 5 taxas testadas.

A metodologia do DAEM apresenta resultados de simples interpretação como do modelo de Miura-Maki e são independentes da consideração de ordem unitária para a decomposição do material, entretanto o tempo de processamento do algoritmo de otimização pode ser extenso, levando algumas semanas para a execução total nas taxas mais baixas.

Considerando a heterogeneidade da biomassa e as diferenças cinéticas dos componentes da biomassa estudada, o modelo de reações paralelas e independentes (MRPI) foi utilizado a fim de obter os parâmetros cinéticos considerando 3 pseudocomponentes, sendo os componentes principais hemicelulose, celulose e lignina; considerando composição da biomassa segundo literatura prévia^[68].

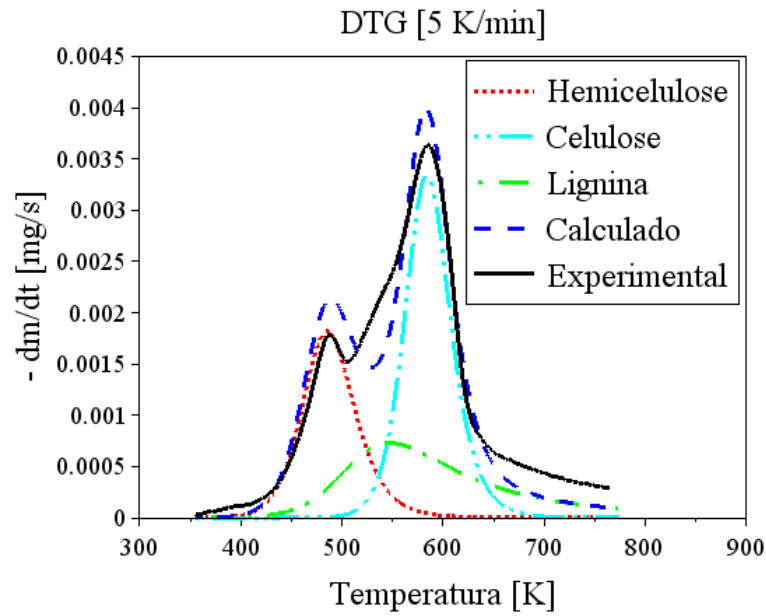
O ajuste foi realizado para as cinco taxas de aquecimento. Na figura 23, apresenta-se o modelo estimado para a curva TG na taxa de aquecimento 5 K/min, e na figura 24 para a curva DTG.

Figura 23. Resultado da TG do MRPI para 5 K/min



Fonte: o autor.

Figura 24. Resultado da DTG do MRPI para 5 K/min



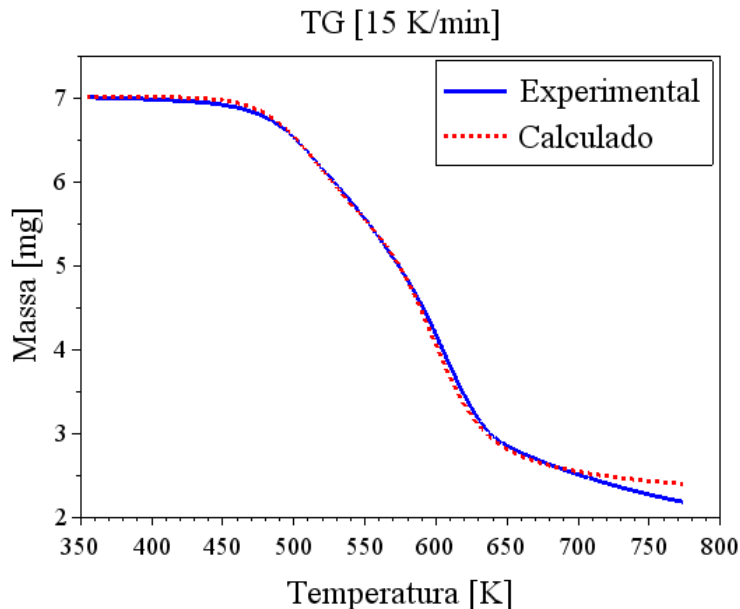
Fonte: o autor.

As curvas DTG experimentais apresentam dois picos, entretanto pode-se supor que exista um terceiro pico sobreposto pelos dois picos mais aparentes devido à curvatura existente entres esses picos mais aparentes.

Observa-se que o primeiro pico ocorre a baixas temperaturas, entre 450 K e 550 K, por isso foi atribuído a decomposição majoritária da hemicelulose (C1), já o segundo pico pode ser atribuído à celulose (C2) na faixa de decomposição de 550 K a 630 K, o terceiro pico, sobreposto pelos outros dois, pode ser atribuído a lignina (C3) devido a extensa faixa de decomposição, 450 K a 700 K, e a forma da curva achatada, conforme citado em literatura prévia^[69].

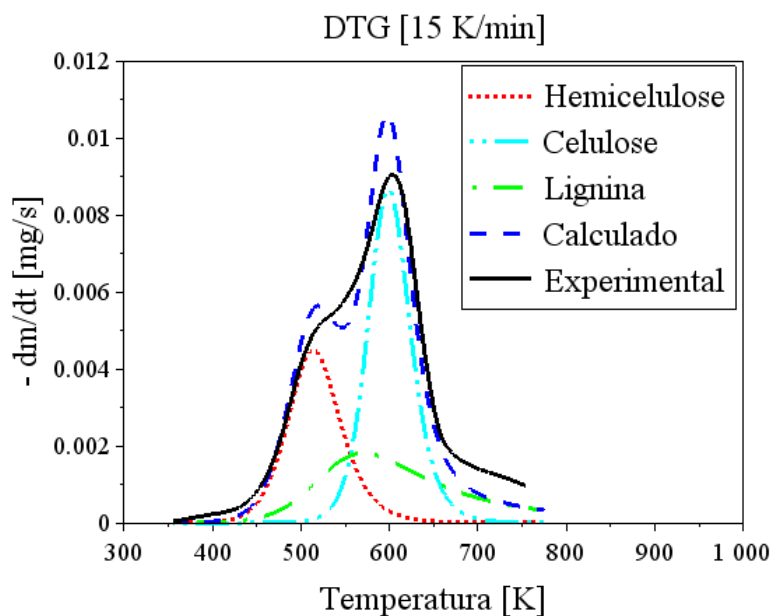
As figuras 25 e 26 são as curvas TG e DTG para a taxa de aquecimento de 15 K/min, respectivamente.

Figura 25. Resultado da TG do MRPI para 15 K/min



Fonte: o autor.

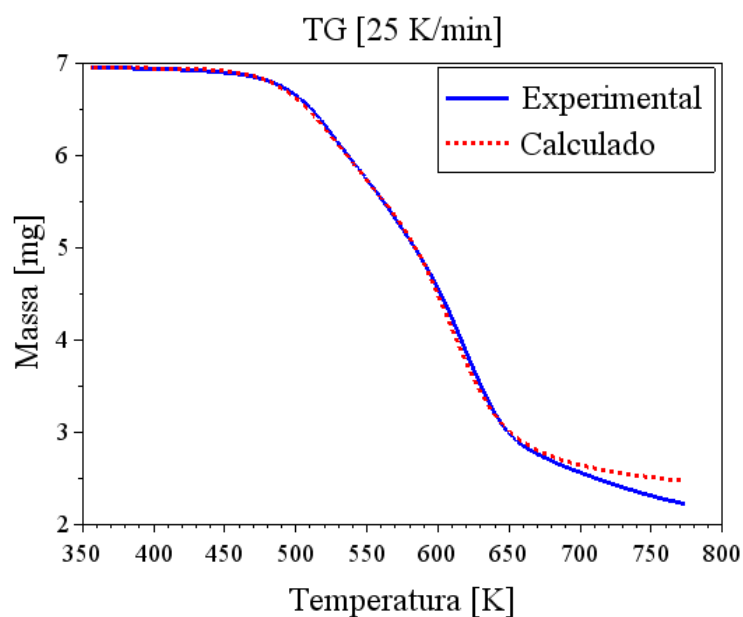
Figura 26. Resultado da DTG do MRPI para 15 K/min



Fonte: o autor.

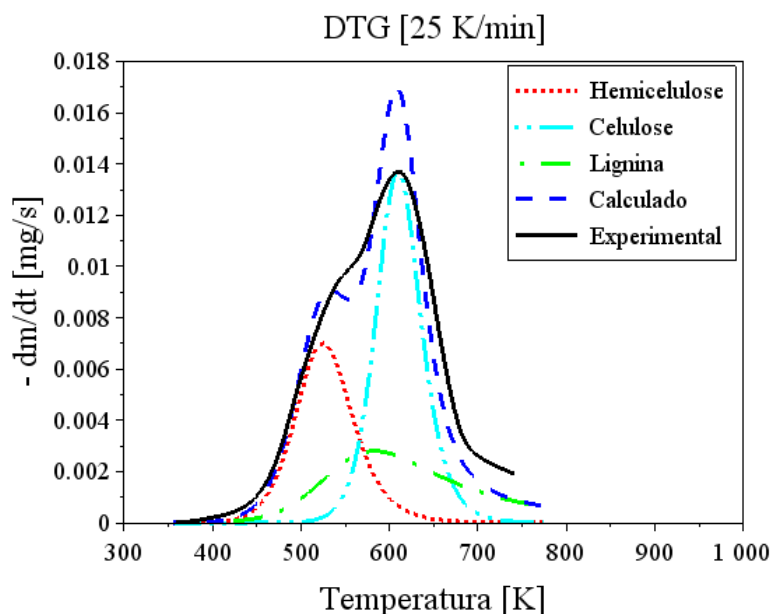
Nas figuras 27 e 28 estão representadas as curvas TG e DTG para a taxa de aquecimento de 25 K/min, pode-se observar que com o aumento da taxa de aquecimento, as reações iniciam mais rapidamente, resultando na aproximação dos picos que se sobrepõem.

Figura 27. Resultado da TG do MRPI para 25 K/min



Fonte: o autor.

Figura 28. Resultado da DTG do MRPI para 25 K/min



Fonte: o autor.

Os gráficos das curvas TG e DTG para as taxas de aquecimento de 10 K/min e 20 K/min estão no apêndice.

Anca-Couce, Berger e Zobel (2014)^[70] realizaram uma revisão sobre a pirólise de biomassas abordando a aplicação do modelo de reações paralelas e independentes para três pseudocomponentes, relatando os seguintes valores de energia de ativação: próximo de 150 kJ/mol para a hemicelulose; 200 kJ/mol para a celulose e menores que 100 kJ/mol para a lignina; variando de 75 a 220 kJ/mol para a hemicelulose; 190 a 260 kJ/mol para a celulose e 25 a 200 kJ/mol para a lignina.

Os resultados obtidos para a energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem de reação estão na tabela 12.

Observa-se que a energia de ativação para os diferentes pseudocomponentes entre as diferentes taxas de aquecimento apresenta pequenas variações, o que indica uma boa representação do modelo para a biomassa do estudo.

Assim, observa-se que os valores obtidos são menores, porém próximos aos encontrados na literatura. As diferenças podem ser atribuídas às diferentes composições dos pseudocomponentes analisados.

Tabela 12. Resultados do MRPI

Parâmetros		C1	C2	C3
β (°C/min)	n_i	1	1	2
5	<i>Ea</i> (kJ/mol)	109,5	183,6	80,0
	<i>A</i>	$2,5 \cdot 10^9$	$1,5 \cdot 10^{14}$	$9,0 \cdot 10^4$
10	<i>Ea</i> (kJ/mol)	108,0	180,6	79,9
	<i>A</i>	$2,5 \cdot 10^9$	$1,5 \cdot 10^{14}$	$9,0 \cdot 10^4$
15	<i>Ea</i> (kJ/mol)	108,6	180,3	77,2
	<i>A</i>	$2,0 \cdot 10^9$	$1,5 \cdot 10^{14}$	$8,8 \cdot 10^4$
20	<i>Ea</i> (kJ/mol)	107,9	179,4	76,3
	<i>A</i>	$2,0 \cdot 10^9$	$1,5 \cdot 10^{14}$	$8,8 \cdot 10^4$
25	<i>Ea</i> (kJ/mol)	110,0	180,0	76,3
	<i>A</i>	$2,0 \cdot 10^9$	$1,5 \cdot 10^{14}$	$8,8 \cdot 10^4$

Fonte: o autor.

A qualidade dos ajustes representada pelos coeficientes de regressão e os desvios estão na tabela 13.

Tabela 13. Ajustes e desvios para o MRPI

β (K/min)	TG		DTG	
	R²	Desvio (%)	R²	Desvio (%)
5	0,998	1,050	0,945	6,537
10	0,999	1,030	0,958	5,801
15	0,998	1,113	0,948	6,760
20	0,999	1,015	0,956	6,472
25	0,998	1,134	0,944	7,461

Fonte: o autor.

Observa-se que o melhor resultado para as curvas TG calculadas utilizando o modelo de reações paralelas e independentes foi para a taxa de 20 K/min com R² de 0,999 e desvio de 1,015%; já para as curvas DTG considerando o mesmo modelo foi de 10 K/min com R² de 0,958 e desvio de 5,801%. As curvas DTG apresentarem ajustes inferiores às curvas TG, o que se deve a maior complexidade da curva derivada. Os ajustes obtidos apresentam boa representatividade de dados experimentais para todas as taxas.

Segundo literatura prévia, os modelos isoconversionais consideram uma reação de primeira ordem, podendo gerar valores de energia de ativação subestimados para a pirólise da lignina.^[70] Os modelos isoconversionais fornecem uma estimativa inicial para a energia de ativação, e possuem fácil comparação com outras biomassas ou com a utilização de aditivos, entretanto são limitados para a representação da decomposição em altas conversões, onde geralmente ocorre a degradação de componentes com alta energia de ativação e reações secundárias.

O desenvolvimento do modelo de Miura-Maki não exige a adoção de uma forma para a curva da energia de ativação distribuída^[52], contudo o modelo considera a ocorrência de reações de primeira ordem, o que pode não representar a heterogeneidade da biomassa. Assim como os modelos isoconversionais, o modelo de Miura-Maki não requer cálculos complexos, mas ambos apresentam limitação quanto à representação da composição heterogênea da biomassa lignocelulósica.

O DAEM com uma curva Gaussiana para a energia de ativação é baseado em múltiplas reações de ordem n , considerando uma forma fixa para a distribuição da energia de ativação. O modelo considera uma curva Gaussiana simétrica, o que pode não representar adequadamente a decomposição de uma biomassa heterogênea, com tendência assimétrica para a distribuição de energias de ativação^[67].

Os resultados obtidos nos modelos isoconversionais e no Miura-Maki variam de 90,1 a 179,8 kJ/mol conforme aumenta a conversão e o valor máximo obtido foi no modelo de Kissinger, esses modelos apresentam valores intermediários ao MRPI.

A modelagem do comportamento da decomposição térmica através do modelo de reações paralelas e independentes mostrou-se mais robusta que pelos modelos isoconversionais, Miura-Maki e o DAEM, uma vez que considera a complexidade da biomassa utilizando várias reações para representar o processo^[64]; entretanto o MRPI possui uma resolução mais detalhada, o que dificulta a comparação com outras biomassas, uma vez que admite a existência de vários pseudocomponentes com energias de ativação variadas.

A casca de semente de girassol é um resíduo produzido em grandes proporções no Brasil, no entanto, ainda é pouco estudado quanto às suas características pirolíticas. Os resultados obtidos no trabalho podem contribuir para o manejo e tratamento do resíduo de girassol, indicando opções para geração de combustíveis e de produtos de valor agregado.

5. CONCLUSÃO

Diante do estudo realizado algumas conclusões sobre a pirólise da casca da semente de girassol foram tomadas e estão descritas a seguir.

5.1. *Análise Imediata*

Os valores obtidos da análise imediata, como materiais voláteis, carbono fixo e cinzas estão próximos dos valores encontrados para outras cascas, sendo a porcentagem de cinzas o que mais difere das outras biomassas. A presença de cinzas pode causar problemas na ignição e na combustão da biomassa. O poder calorífico superior estimado em 18,54 MJ/kg está próximo ao encontrado na literatura, e próximo aos valores encontrados para outras biomassas.

5.2. *Pirólise Analítica*

As análises de pirólise analítica indicaram a formação de produtos de valor agregado provenientes da biomassa estudada. A análise dos produtos obtidos na pirólise com hélio revelou a presença majoritária de compostos de alto valor agregado, ácido acético e ácido oleico, indicando várias possibilidades de utilização dos mesmos. Já a hidropirólise apresentou como principais compostos o ácido acético, oleato de metila, furfural e nonanal, também compostos de valor comercial. Acredita-se que a presença do hidrogênio pode promover a hidrogenação de compostos insaturados, o que teria resultado na diferença entre a presença majoritária do ácido oleico na pirólise com hélio e total ausência na pirólise com hidrogênio.

Comparando os grupos de produtos obtidos nas duas análises de pirólise, percebeu-se uma redução na quantidade de ácidos entre a pirólise com hélio e a hidropirólise, também ocorreu um aumento nos aldeídos e ésteres da hidropirólise em comparação com a pirólise com hélio.

5.3. *Análise Termogravimétrica*

Os modelos isoconversionais utilizados para tratar os dados da análise forneceram valores de 104,7 a 179,8 kJ/mol para a energia de ativação em diversas conversões. O modelo de Miura-Maki resultou em valores de 90,1 a 169,6 kJ/mol para a energia de ativação.

O DAEM apresentou resultados de 153,4 a 157,7 kJ/mol para média da energia de ativação nas diferentes taxas de aquecimento do experimento.

O modelo de reações paralelas e independentes foi ajustado com 3 pseudocomponentes, apresentando valores de energia de ativação de 76,3 a 80,0 kJ/mol para o pseudocomponente de lignina como componente majoritário; de 107,9 a 110,0 kJ/mol para o pseudocomponente de hemicelulose como majoritário e de 179,4 a 183,6 kJ/mol para o pseudocomponente de celulose como majoritário. Os valores de energia de ativação obtidos nos modelos isoconversionais, Miura-Maki e DAEM utilizando a curva gaussiana indicam valores médios considerando os valores obtidos do MRPI para três pseudocomponentes. Os dados experimentais apresentaram bons ajustes aos modelos, devido aos coeficientes de correlação próximos e aos baixos valores de desvio. O MRPI pode não favorecer a comparação com outras biomassas, uma vez que para outras biomassas pode-se identificar um número diferente de pseudocomponentes.

5.4. *Sugestões para trabalhos futuros*

Como sugestões para trabalhos futuros, apresentam-se:

- I) Realizar a extração de óleo possivelmente contido na casca, e realizar a pirólise analítica para gerar uma comparação com os produtos obtidos.
- II) Realizar a pirólise analítica (hélio e hidrogênio) da biomassa em outras temperaturas e utilizando catalisadores, a fim de se avaliar a influência desses parâmetros na geração de produtos.
- III) Estimar os parâmetros cinéticos dessa biomassa utilizando outros modelos de energia de ativação distribuída, adotando-se outras formas para a curva de energia de ativação, comparando assim as metodologias de cálculo e os resultados entre os possíveis modelos utilizados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CORTEZ, L. A. B., LORA, E. E. S., GÓMEZ, E. O.; **Biomassa para energia**. Campinas, São Paulo: Editora da UNICAMP, 2008.
- [2] GÓMEZ, E. O.; **Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão**. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Programa de Pós-graduação da Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, 2002.
- [3] CONAB, Acompanhamento da Safra Brasileira, v.5, n. 12. Brasília: Conab, 2018. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos>.
- [4] DEMIRBAS, A. Effect of temperature on pyrolysis products from four nut shells. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 76, p.285-289, 2005.
- [5] DAYTON, D.C., et al. Biomass hydrolysis in a fluidized bed reactor. **Energy Fuels**, v. 30, p. 4879 – 4887, 2016.
- [6] SHEN, J. WANG, X.S. GARCIA-PEREZ, M. MOURANT, D. RHODES, M.J. LI, C.Z. Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil malle woody biomass, **Fuel**. v. 88, p. 1810–1817, 2009.
- [7] RIEGEL, I.; MOURA, A.B.D.; MORISSO, F.D.P.; MELLO, F.S.; Análise termogravimétrica da pirólise da Acácia-Negra (*Acacia mearnsii* de Wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. **R. Árvore**, v.32, n.3, p.533-543, 2008.
- [8] SEYE, O., CORTEZ, L. A. B., GOMEZ, E. O.; Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. **Encontro de Energia no Meio Rural**. Campinas, 2000.
- [9] QUARANTA, N. et al. Ash from sunflower husk as raw material for ceramic products. **Ceramics International**, v. 37, p. 377-385, 2011.
- [10] CASONI, A.I. et al. Pyrolysis of sunflower seed hulls for obtaining bio-oils. **Bioresource Technology**, v. 177, p. 406-409, 2015.
- [11] OLIVEIRA, M. F. de; VIEIRA, O. V. Extração de óleo de girassol utilizando miniprensa. Londrina: **Embrapa Soja**, 2004.
- [12] SORGONÀ, A. et al. Characterization of biochar and syngas obtained from pellets of grape vine and sun flower husk using a pyrolysis system. **Procedia - Social and Behavioral Sciences**, v. 223, p. 871- 878, 2016.
- [13] REN, X., et al Hydrogen chloride emissions from combustion of raw and torrefied biomass. **Fuel**, v. 200, p. 37- 46, 2017.

- [14] MAHALLAWY, F.; HABIK, S. **Fundamentals and technology of combustion**. Londres: Elsevier, 2002.
- [15] CARDOSO, C.R.; **Efeito da temperatura e da adição de sais inorgânicos na pirólise analítica de resíduo de tabaco**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia-UFU, 2012.
- [16] KLASS, D.L. **Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals**, 1 ed., San Diego: Academic Press, 1998.
- [17] BROWN, R. C. Thermochemical options for biorefineries. **International Conference on renewable resources and biorefinery**. Ghent, 2009.
- [18] BROWN, C. R.; HOLMGREN, J. Fast pyrolysis and bio-oil upgrading. Disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/7141054>. Acesso em: 30 Mar. 2009.
- [19] CZERNIK, S., BRIDGWATER, A. V.; Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. **Energy Fuels**. v. 18, n. 2, p. 590-598, 2004.
- [20] BADGER, P. C.; FRANSHAM, P. Use of mobile fast pyrolysis plants to densify biomass and reduce biomass handling costs-A preliminary assessment. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 4, p. 321-325, 2006.
- [21] LU, H. IP, E. SCOTT, J., FOSTER, P., VICKERS, M., BAXTER, L.L. Effects of particle shape and size on devolatilization of biomass particles, **Fuel**. v. 89, p. 1156–1168, 2010.
- [22] SANTOS, K. G.; **Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia-UFU, 2011.
- [23] MESA-PÉREZ, J.M., **Testes em uma Planta de Pirólise Rápida de Biomassa em Leito Fluidizado: Critérios para sua Otimização**. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Programa de Pós-graduação da Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, 2004.
- [24] ALMEIDA, M. B. B.; **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2008.
- [25] BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D., An overview of fast pyrolysis of biomass. **Organic Geochemistry**, v. 30, n. 12, p. 1479-1493, 1999.
- [26] ZHANG, Y., JIN, B., ZHONG, W.; Experimental investigation on mixing and segregation behavior of biomass particle in fluidized bed. **Chemical Engineering and Processing**, v. 48, p. 745-754, 2009.

- [27] BRAND, M. A.; **Energia de biomassa florestal**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010.
- [28] FERREIRA, I. T. M., SCHIRMER, W. N., MACHADO, G. O., GUERI, M. V. D.; Estimativa do potencial energético de resíduos celulósicos de fabricação de papel através de análise imediata. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 3, p. 284-297, 2014.
- [29] SAIDUR, R.; ABDELAZIZ, E.A.; DEMIRBAS, A.; HOSSAIN, M.S.; MEKHILEF, S.; A review on biomass as a fuel for boilers. **Renewable Sustainable Energy Rev.** v. 15, p. 2262–2289, 2011.
- [30] SHENG, C.; AZEVEDO, J. L. T.; Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, p. 499-507, 2005.
- [31] CARVALHO, W.S., CUNHA, I.F., PEREIRA, M.S., ATAÍDE, C.H. Thermal decomposition profile and product selectivity of analytical pyrolysis of sweet sorghum bagasse: Effect of addition of inorganic salts. **Industrial Crops and Products**. v. 74, p. 372-380, 2015.
- [32] 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.
- [33] 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, p. 392-400, 2011.
- [34] MELLIGAN, F.; HAYES, M. H. B.; KWAPINSKI, W.; LEAHY, J. J.; Hydro-Pyrolysis of Biomass and Online Catalytic Vapor Upgrading with Ni-ZSM-5 and Ni-MCM-41. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 10, p. 6080–6090, 2012.
- [35] MOLDOVEANU, S. C. (ED.). Chapter 3 Review of analytical pyrolysis instrumentation. In: **Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry**. Analytical Pyrolysis of Synthetic Organic Polymers. Elsevier, 2005, v. 25, p. 109–143.
- [36] 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.
- [37] RESENDE, F. L. P.; Recent advances on fast hydrolysis of biomass. **Catalysis Today**, v. 269, p. 148–155, 2016.
- [38] BALAGURUMURTHY, B., BHASKAR, T.; Hydrolysis of lignocellulosic biomass: state of the art review. **Biomass conversion and biorefinery**, v. 4, p. 67 – 75, 2014.
- [39] SANTANA JUNIOR, J. A.; **Efeito catalítico de zeólita ZSM-5 e ácido níobico HY-340 na pirólise e hidropirólise de ligninas kraft industriais**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia-UFU, 2018.

- [40] VENKATAKRISHNAN, V. K.; DELGASS, W. N.; RIBEIRO, F. H.; AGRAWAL, R.; Oxygen removal from intact biomass to produce liquid fuel range hydrocarbons via fast-hydropyrolysis and vapor-phase catalytic hydrodeoxygenation. **Green Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 178–183, 2014.
- [41] SLOPIECKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F.; Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis, **Applied Energy**. v. 97, p. 491-497, 2012.
- [42] KASPARBAUER, R.D. **The effects of biomass pretreatments on the products of fast pyrolysis**. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Iowa, 2009.
- [43] ÓRFÃO, J.J.M.; FIGUEIREDO, J.L. Asimplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments. **Thermochimica Acta**, v.380, p.67-78, 2001.
- [44] ATKINS, P.; JONES, L.; **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed.; Porto Alegre: Bookman, 2012.
- [45] EL-SAYED, S.A.; MOSTAFA, M.E.; Kinetic Parameters Determination of Biomass Pyrolysis Fuels Using TGA and DTA Techniques. **Waste and Biomass Valorization**, v. 6, n. 3, p. 401-415, 2015.
- [46] KISSINGER, H.E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 57, p. 217-221, 1956.
- [47] AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. Trans. joint convention of four electrical institutes. **Research Report, Chiba Institute of Technology**, v.246, p. 22-31, 1971.
- [48] FRIEDMAN, H.L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry application to phenolic plastic. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, v.6, p. 183-195, 1964.
- [49] MIURA, K., MAKI, T. A simple method for estimating $f(E)$ and $k_0(E)$ in the distributed activation energy model. **Energy & Fuels**, v. 12, p. 864-869, 1998.
- [50] CAO, H., XIN, Y., WANG, D., YUAN, Q.; Pyrolysis characteristics of cattle manures using a discrete distributed activation energy model. **Bioresource Technology**, v. 172, p. 219 – 225, 2014.
- [51] KIRTANIA, K., BHATTACHARYA, S., Application of the distributed activation energy model to the kinetic study of pyrolysis of the fresh water algae *Chlorococcum humicola*. **Bioresource Technology**, v. 107, p. 476 – 481, 2012.
- [52] MIURA, K.; A new and simple method to estimate $f(E)$ and $k_0(E)$ in the distributed activation energy model from three sets of experimental data. **Energy & Fuels**, v. 9, p. 302 - 307, 1995.
- [53] YIN, C-Y.; Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. **Fuel**, v.90, p. 1128-1132, 2011.

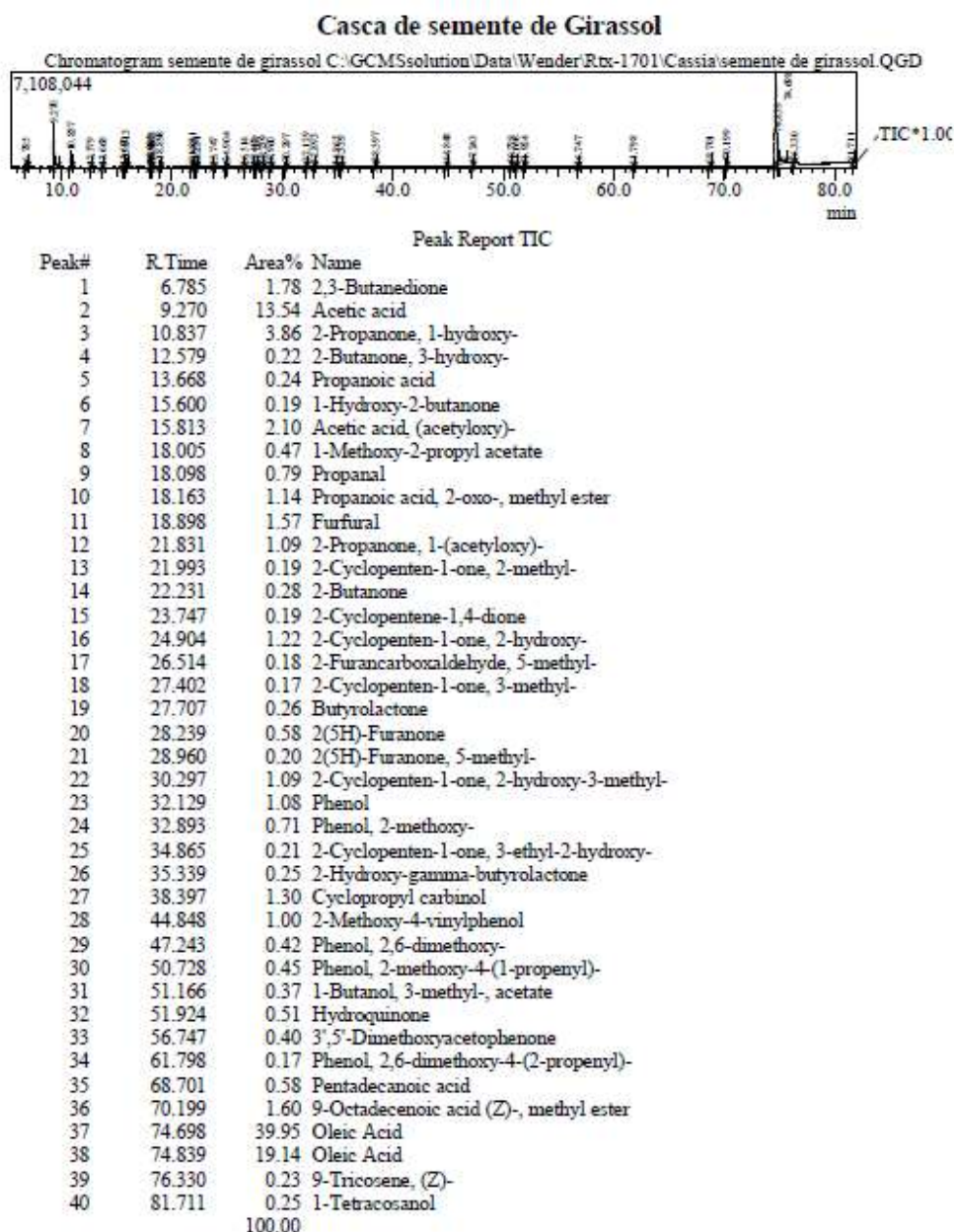
- [54] LU, Q., DONG, C., ZHANG, X., TIAN, H., YANG, Y., ZHU, X. Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl₂ to produce furfural: analytical Py-GC/MS study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 90, p. 204-212, 2011.
- [55] LU, Q., DONG, C., ZHANG, X., TIAN, H., YANG, Y., ZHU, X. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: analytical Py-GC/MS study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, p. 430-438, 2011.
- [56] TIBOLA, F. L.; OLIVEIRA, T. J. P.; CARVALHO, W. S.; ATAÍDE, C. H.; CARDOSO, C. R; Coffee Husks Characterization for the Fast Pyrolysis Process. **Materials Science Forum**, v. 899, p. 130-135, 2017.
- [57] SILVA, P.A.S; DUPIM, M.S.; CHAZIN, E.L. Métodos de preparação industrial de solventes e reagente químicos: Ácido acético. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 2647-2662, 2015.
- [58] KERENKAN, A.E; BELAND, F; DO, T.O; Chemically catalyzed oxidative cleavage of unsaturated fatty acids and their derivatives into valuable products for industrial applications: a review and perspective. **The Royal Society of Chemistry**, v.4, 2016.
- [59] LONG, X; JIAN, L; LINA, Y; JIALI, D; YUMENG, S; Study on synthesis of methyl oleate catalyzed by ceric ammonium sulfate. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, v.4, n. 9, p. 1909-1911, 2013.
- [60] OMONOV, T.S; KHARRAZ, E; FOLEY, P; CURTIS, J.M; The production of biobased nonanal by ozonolysis of fatty acids. **The Royal Society of Chemistry**, v.4, p. 53617- 53627, 2014.
- [61] BRIDGWATER, A.V.; Biomass fast pyrolysis. **Thermal Science**, v. 8, p. 21-49, 2004.
- [62] BALAGURUMURTHY, B.; SRIVASTAVA, S.; V.; KUMAR, J; BISWAS, B; SINGH, R; GUPTA, P.; KUMAR, K. L. N. S.; SINGH, R.; BHASKAR, T. Value addition to rice straw through pyrolysis in hydrogen and nitrogen environments. **Bioresource Technology**, v.188, p. 273-279, 2015.
- [63] LUANGKIATTIKHUN, P; TANGSATHITKULCHAI, C.; TANGSATHITKULCHAI, M. Non-isothermal thermogravimetric analysis of oil-palm solid wastes. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 986-997, 2008.
- [64] SIMÃO, B.L; SANTANA JÚNIOR, J.A; CHAGAS, B.M.E; CARDOSO, C.R; ATAÍDE, C.H. Pyrolysis of *Spirulina máxima*: Kinetic modeling and selectivity for aromatic hydrocarbons. **Algal Research**, v. 32, p. 221-232, 2018.
- [65] 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 Convers. Manag**, v.118, p. 1–11, 2016.

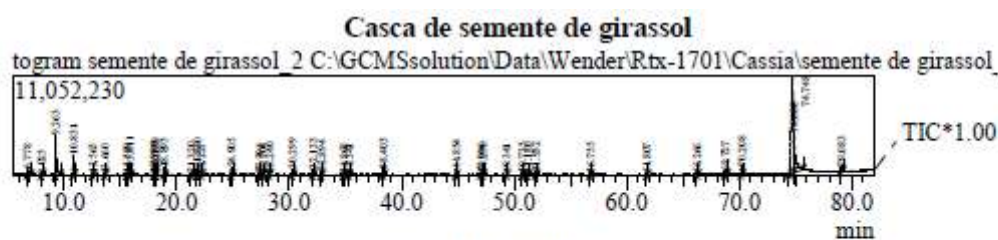
- [66] SONOBE, T; WORASUWANNARAK, N; Kinetic analyses of biomass pyrolysis using the distributed activation energy model, **Fuel**. v. 87, p. 414–421, 2008.
- [67] CAI, J; WU, W; LIU, R; An overview of distributed activation energy model and its application in the pyrolysis of lignocellulosic biomass, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 36, p. 236-246, 2014.
- [68] CARVALHO, A.L; SANTOS, S.S; VIEIRA, A.K.J; COSTA, D.S; FRANÇA, D.E.G; DUARTE, S.M; CHAVES, A.S; GERASEEV, L.C. Diferentes tipos de sacos para análise da digestibilidade in vitro do farelo de girassol. **Caderno de Ciências Agrárias**, v. 9, n. 3, p. 89–94, 2017.
- [69] VAMKUVA, D.; KAKARAS, E.; KASTANAKI, E.; RAMMELIS, P.; Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignine. **Fuel**. v. 83, p. 1949-1960, 20/03.
- [70] ANCA-COUCÉ, A.; BERGER, A.; ZOBEL, N. How to determine consistent biomass pyrolysis kinetics in a parallel reaction scheme. **Fuel**, v. 123, p. 230–240, 2014.

7. APÊNDICES

7.1. Cromatogramas

Cromatogramas obtidos na pirólise analítica convencional e na hidropirólise.

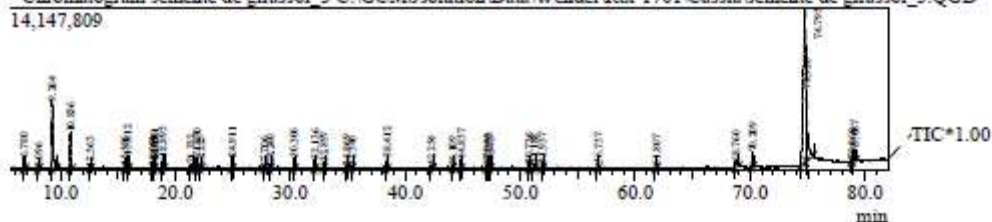




Peak Report TIC			
Peak#	R.Time	Area	Area% Name
1	6.778	4804680	1.75 2,3-Butanedione
2	8.025	817043	0.30 2-Amino-1,3-propanediol
3	9.263	28574145	10.40 Acetic acid
4	10.831	10728912	3.91 2-Propanone, 1-hydroxy-
5	12.565	619695	0.23 2-Butanone, 3-hydroxy-
6	13.660	518302	0.19 Propanoic acid
7	15.589	650105	0.24 1-Hydroxy-2-butanone
8	15.811	4783674	1.74 Acetic acid, (acetyloxy)-
9	17.998	954676	0.35 1-Methoxy-2-propyl acetate
10	18.095	1702164	0.62 Propanal
11	18.159	2763574	1.01 Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
12	18.895	3521345	1.28 Furfural
13	21.320	1523527	0.55 2-Furanmethanol
14	21.830	2526446	0.92 2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
15	22.227	697974	0.25 2-Butanone
16	24.905	3361185	1.22 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-
17	27.394	480656	0.18 2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-
18	27.704	543486	0.20 Butyrolactone
19	28.240	1325045	0.48 2(5H)-Furanone
20	30.299	3037401	1.11 1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
21	32.133	2501829	0.91 Phenol
22	32.894	1676399	0.61 Phenol, 2-methoxy-
23	34.868	737827	0.27 2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
24	35.341	691380	0.25 2-Hydroxy-gamma-butyrolactone
25	38.405	3345006	1.22 Cyclopropyl carbinol
26	44.854	2447350	0.89 2-Methoxy-4-vinylphenol
27	47.046	590207	0.21 1,2-Benzenediol
28	47.250	1302122	0.47 Phenol, 2,6-dimethoxy-
29	49.341	562528	0.20 5-Eicosene, (E)-
30	50.735	1277517	0.47 Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-
31	51.180	1474411	0.54 1-Butanol, 3-methyl-, acetate
32	51.932	1522405	0.55 Hydroquinone
33	56.755	1092515	0.40 3',5'-Dimethoxyacetophenone
34	61.807	593707	0.22 Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-
35	66.266	601474	0.22 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylp
36	68.727	2618691	0.95 Pentadecanoic acid
37	70.208	3726670	1.36 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester
38	74.748	123618738	45.01 Oleic Acid
39	74.880	46699659	17.00 Oleic Acid
40	79.083	3611627	1.32 Tetracontane
		274626097	100.00

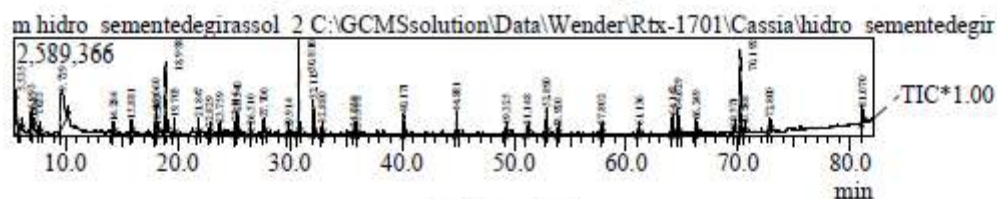
Casce de semente de girassol 3

Chromatogram semente de girassol_3 C:\GCMsolution\Data\Wender\Rx-1701\Cassia\semente de girassol_3.QGD
14,147,809



Peak#	R. Time	Area	Area%	Name
1	6.780	5632303	1.40	2,3-Butanedione
2	8.096	1144242	0.29	Butanal, 3-methyl-
3	9.264	38282259	9.54	Acetic acid
4	10.836	16520432	4.12	2-Propanone, 1-hydroxy-
5	12.563	891495	0.22	2-Butanone, 3-hydroxy-
6	15.586	1021975	0.25	1-Hydroxy-2-butanone
7	15.812	6376211	1.59	Acetic acid, (acetyloxy)-
8	18.001	838072	0.21	1-Methoxy-2-propyl acetate
9	18.096	1996121	0.50	Propanal
10	18.161	3506089	0.87	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
11	18.895	4798899	1.20	Furfural
12	21.332	2316004	0.58	2-Furanmethanol
13	21.830	3552312	0.89	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
14	22.225	1033600	0.26	2-Butanone
15	24.911	4652242	1.16	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-
16	27.706	866393	0.22	Butyrolactone
17	28.240	1678974	0.42	2(5H)-Furanone
18	30.306	4697066	1.17	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
19	32.136	3471915	0.87	Phenol
20	32.897	2348596	0.59	Phenol, 2-methoxy-
21	34.869	1234074	0.31	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
22	35.346	1034466	0.26	2-Hydroxy-gamma-butyrolactone
23	38.412	4594889	1.14	Cyclopropyl carbinol
24	42.254	1795224	0.45	4-Pyridinol
25	44.109	825366	0.21	1,3-Propanediol, 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-
26	44.857	3713252	0.93	2-Methoxy-4-vinylphenol
27	47.044	1389475	0.35	1,2-Benzenediol
28	47.253	2143216	0.53	Phenol, 2,6-dimethoxy-
29	47.373	845740	0.21	(S)-(+)-2',3'-Dideoxyribonolactone
30	50.736	2045533	0.51	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-
31	51.188	2411521	0.60	1-Butanol, 3-methyl-, acetate
32	51.937	2405483	0.60	Hydroquinone
33	56.757	1945652	0.48	3',5'-Dimethoxyacetophenone
34	61.807	1230669	0.31	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-
35	68.760	6126548	1.53	Eicosanoic acid
36	70.209	5439047	1.36	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester
37	74.795	188843834	47.05	Oleic Acid
38	74.920	58829264	14.66	Oleic Acid
39	78.860	1169805	0.29	Pentatriacontane
40	79.087	7708734	1.92	Tetracontane
		401356992	100.00	

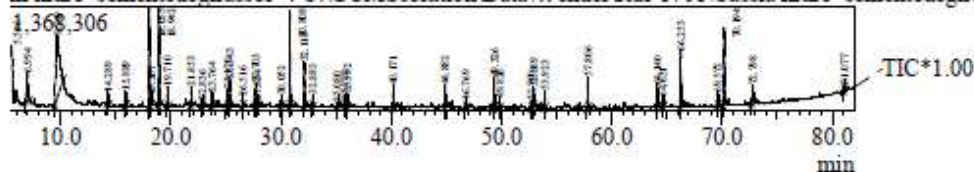
Hidropirólise Casca de semente de girassol - teste 2



Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	5.535	1497219	1.32	2-Propanone, 1-hydroxy-
2	6.004	1809722	1.59	Methyl isocyanide
3	6.993	5026042	4.42	2,3-Butanedione
4	7.633	984162	0.87	Benzene
5	9.729	24740542	21.77	Acetic acid
6	14.284	1483226	1.31	Hexanal
7	15.881	2052746	1.81	2-Propanone, 1-hydroxy-
8	18.060	2916636	2.57	1-Methoxy-2-propyl acetate
9	18.203	976507	0.86	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
10	18.938	9616652	8.46	Furfural
11	19.703	1817125	1.60	Heptanal
12	21.847	1691803	1.49	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
13	22.829	692220	0.61	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
14	23.759	1203926	1.06	2-Cyclopentene-1,4-dione
15	25.114	1339746	1.18	Benzaldehyde
16	25.340	2195573	1.93	Octanal
17	26.510	923995	0.81	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
18	27.700	1709197	1.50	Butyrolactone
19	29.914	809119	0.71	1-Octanol
20	30.810	9417999	8.29	Nonanal
21	32.115	3795843	3.34	Phenol
22	32.880	1253451	1.10	Phenol, 2-methoxy-
23	35.758	841745	0.74	6-Methyl-2-pyrazinylmethanol
24	35.992	609723	0.54	Decanal
25	40.171	2168464	1.91	2-Decenal, (Z)-
26	44.881	2515214	2.21	2-Undecenal
27	49.325	964151	0.85	1-Hexadecene
28	51.148	1333698	1.17	1-Butanol, 3-methyl-, acetate
29	52.890	2519435	2.22	1,13-Tetradecadiene
30	53.920	612472	0.54	Tetradecanal
31	57.802	992394	0.87	Tetradecanal
32	61.136	902802	0.79	7-Tetradecenal, (Z)-
33	64.142	2199750	1.94	Heptacosanoic acid, methyl ester
34	64.629	2969819	2.61	cis-9-Hexadecenal
35	66.249	1489857	1.31	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylp
36	69.571	620482	0.55	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl octyl est
37	70.192	10108068	8.89	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester
38	70.588	750530	0.66	Octadecanoic acid, methyl ester
39	72.800	2056282	1.81	Oleanitrile
40	81.070	2040110	1.80	1,3,12-Nonadecatriene
		113648447	100.00	

Hidropirólise Casca de semente de girassol - teste 4

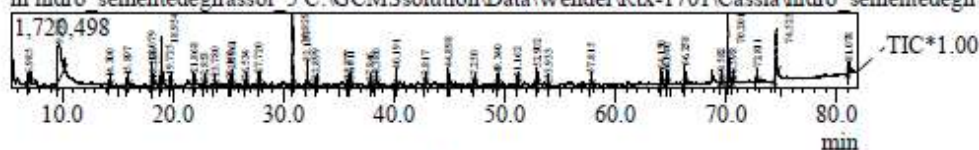
m hidro sementedegirassol 4 C:\GCMSsolution\Data\Wender\Rtx-1701\Cassia\hidro sementedegir



Peak#	R. Time	Area	Area%	Name
1	5.546	1307227	1.69	2-Propanone, 1-hydroxy-
2	6.994	3230732	4.17	2,3-Butanedione
3	9.749	20180773	26.03	Acetic acid
4	14.289	831475	1.07	Hexanal
5	15.889	1095786	1.41	2-Propanone, 1-hydroxy-
6	18.055	5734785	7.40	1-Methoxy-2-propyl acetate
7	18.207	607441	0.78	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
8	18.942	6428134	8.29	Furfural
9	19.710	1074480	1.39	Heptanal
10	21.853	1030563	1.33	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
11	22.836	366317	0.47	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
12	23.764	738182	0.95	2-Cyclopentene-1,4-dione
13	25.120	947983	1.22	Benzaldehyde
14	25.343	1426506	1.84	Octanal
15	26.516	514505	0.66	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
16	27.703	1441535	1.86	Butyrolactone
17	27.834	453809	0.59	Benzonitrile
18	30.052	515535	0.66	2-Butoxyethyl acetate
19	30.808	4752868	6.13	Nonanal
20	32.118	2518580	3.25	Phenol
21	32.883	682129	0.88	Phenol, 2-methoxy-
22	35.080	360753	0.47	Hexanoic acid, 2-ethyl-
23	35.772	379767	0.49	3,5-Dihydroxytoluene
24	35.992	647438	0.84	Decanal
25	40.171	1089788	1.41	2-Decenal, (Z)-
26	44.882	1206547	1.56	2-Undecenal
27	46.769	360228	0.46	Triacetin
28	49.326	1448432	1.87	3-Octadecene, (E)-
29	49.826	410480	0.53	Tridecanal
30	52.700	311041	0.40	Octane, 1,1'-oxybis-
31	52.889	945559	1.22	1,13-Tetradecadiene
32	53.923	872404	1.13	Tetradecanal
33	57.806	1620291	2.09	Tetradecanal
34	64.140	1221557	1.58	Hexadecanoic acid, methyl ester
35	64.631	471951	0.61	cis-9-Hexadecenal
36	66.253	3188722	4.11	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylp
37	69.572	861793	1.11	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl octyl est
38	70.194	4461336	5.75	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester
39	72.798	1484994	1.92	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diundecyl este
40	81.077	310928	0.40	1,3,12-Nonadecatriene
		77533354	100.00	

Hidropirólise Casca de semente de girassol - teste 5

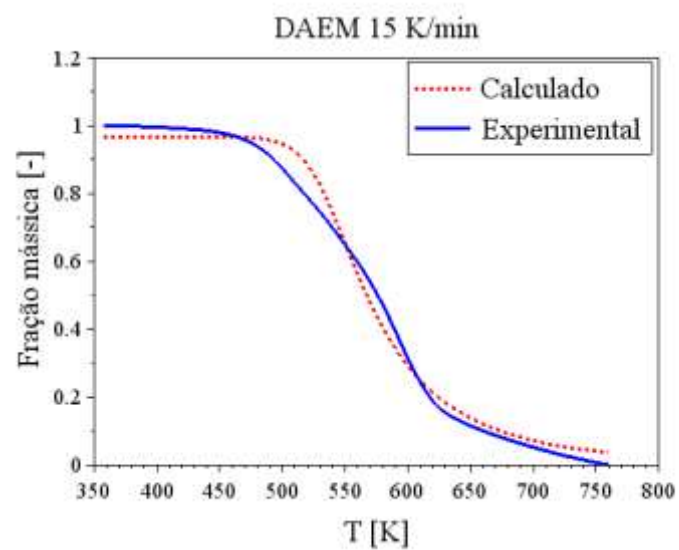
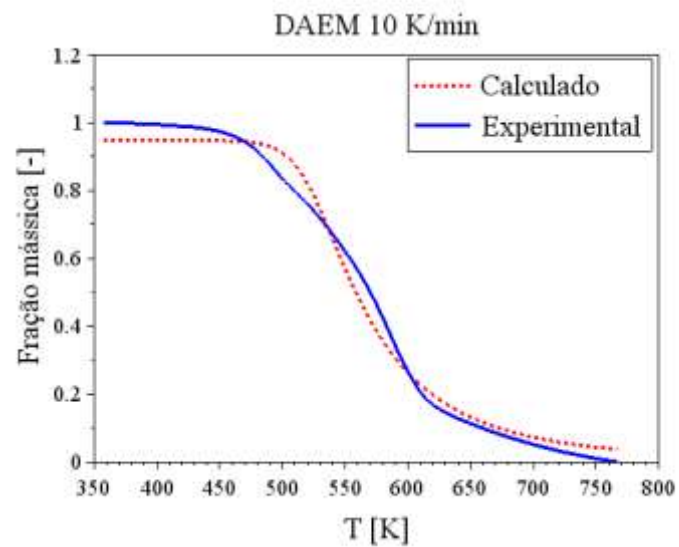
m hidro sementedegirassol 5 C:\GCMSsolution\Data\Wender\Rtx-1701\Cassia\hidro sementedegir

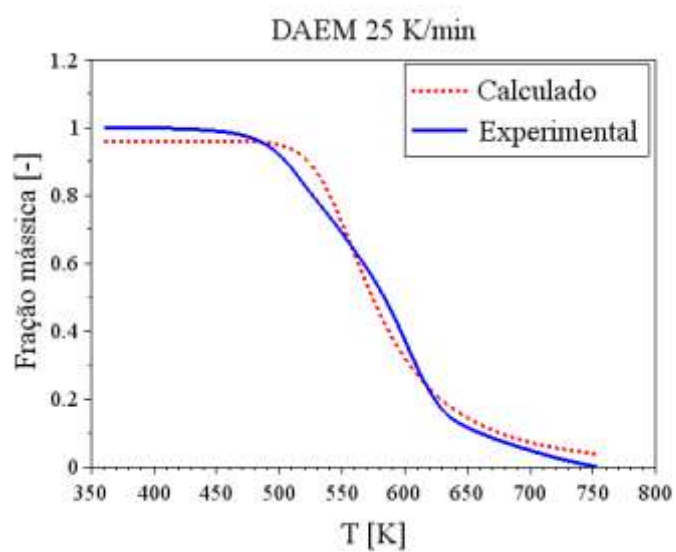


Peak#	R. Time	Area	Area%	Name
1	6.985	1899818	2.39	2,3-Butanedione
2	9.722	20941202	26.36	Acetic acid
3	14.300	586324	0.74	Hexanal
4	15.897	1118673	1.41	2-Propanone, 1-hydroxy-
5	18.079	2348952	2.96	1-Methoxy-2-propyl acetate
6	18.220	575015	0.72	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
7	18.954	5464153	6.88	Furfural
8	19.725	936530	1.18	Heptanal
9	21.868	1120809	1.41	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
10	22.853	262615	0.33	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
11	23.780	649763	0.82	2-Cyclopentene-1,4-dione
12	25.140	283616	0.36	Benzaldehyde
13	25.361	1295498	1.63	Octanal
14	26.534	422143	0.53	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
15	27.720	1228883	1.55	Butyrolactone
16	30.829	6006089	7.56	Nonanal
17	32.137	2281583	2.87	Phenol
18	32.899	564052	0.71	Phenol, 2-methoxy-
19	35.777	567402	0.71	6-Methyl-2-pyrazinylmethanol
20	36.011	706505	0.89	Decanal
21	37.846	245884	0.31	2-n-Octylfuran
22	38.380	531541	0.67	Octanoic Acid
23	40.191	1413018	1.78	2-Decenal, (Z)-
24	42.817	339517	0.43	Nonanoic acid
25	44.898	1650912	2.08	2-Undecenal
26	47.250	337498	0.42	Phenol, 2,6-dimethoxy-
27	49.340	896638	1.13	3-Octadecene, (E)-
28	51.162	790016	0.99	1-Butanol, 3-methyl-, acetate
29	52.902	1311765	1.65	1,13-Tetradecadiene
30	53.933	429508	0.54	Tetradecanal
31	57.815	1058117	1.33	Tetradecanal
32	64.150	1412066	1.78	Heptacosanoic acid, methyl ester
33	64.640	1133375	1.43	cis-9-Hexadecenal
34	66.258	1651649	2.08	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylp
35	69.582	467557	0.59	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl octyl est
36	70.201	6946154	8.74	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester
37	70.598	279928	0.35	Octadecanoic acid, methyl ester
38	72.811	1195399	1.50	Oleanitile
39	74.525	6970306	8.78	Oleic Acid
40	81.078	1110567	1.40	1,3,12-Nonadecatriene
		79431040	100.00	

7.2. Figuras DAEM

Figuras obtidas no Modelo de Energia de Ativação Distribuída para as taxas de aquecimento de 10, 15 e 25 K/min.





7.3. Figuras MRPI

Figuras obtidas no Modelo de Reações Paralelas e Independentes das curvas TG e DTG as taxas de aquecimento de 10 e 20 K/min.

