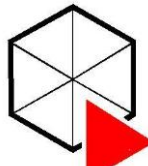




Universidade Federal do Triângulo Mineiro



PPGMQ-MG

Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

Dissertação de Mestrado

ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA E PIRÓLISE DA FIBRA DE COCO E DA CASCA DE CEBOLA

Autor (a): Adjentina Benigna de Lima Spirandeli

Orientador (a): Kássia Graciele dos Santos

Uberaba

2021

Adjentina Benigna de Lima Spirandeli

Análise físico-química e pirólise da fibra de coco e da casca de cebola

Qualificação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, na Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para à obtenção de título de Mestre em Química.

Orientadora: Dra. Kássia Graciele dos Santos

Coorientador: Dr. Mário Sérgio da Luz

Uberaba

2021

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

S743a Spirandeli, Adjentina Benigna de Lima
Análise físico-química e pirólise da fibra de coco e da casca de
cebola / Adjentina Benigna de Lima Spirandeli. -- 2021.
117 f. : il., graf., tab.

Dissertação (Mestrado Multicêntrico em Química de Minas
Gerais) -- Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG,
2021
Orientadora: Profa. Dra. Kássia Graciele dos Santos
Coorientadora: Dr. Mário Sérgio da Luz

1. Termoquímica. 2. Método de decomposição. 3. Biomassa.
4. Cebola. 5. Coco. 6. Modelos matemáticos. I. Santos, Kássia Graciele
dos. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 544.33:620.95

ADJENTINA BENIGNA DE LIMA SPIRANDELI

Análise físico-química e pirólise da fibra de coco e da casca de cebola

Qualificação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, na Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para à obtenção de título de Mestre em Química.
Orientadora: Dra. Kássia Graciele dos Santos
Coorientador: Dr. Mário Sérgio da Luz

10 de junho de 2021

Banca Examinadora:



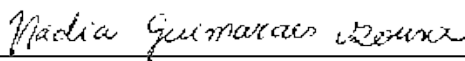
Profª Dra. Kássia Graciele dos Santos – Orientadora
Universidade Federal do Triângulo Mineiro - UFTM



Prof. Dr. Mário Sérgio da Luz – Coorientador
Universidade Federal do Triângulo Mineiro - UFTM



Profª. Dra. Taisa Shimosakai de Lira
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES



Profª. Dra. Nádia Guimarães Sousa
Universidade Federal do Triângulo Mineiro - UFTM

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que sempre iluminou minhas decisões, me fortaleceu, protegeu e se mostrou presente de inúmeras formas nessa trajetória.

À minha família – minha mãe Marta Eliana, meu pai Luiz e minha irmã Adelina – pelo apoio, compreensão, por sempre lutarem comigo e por mim. Agradeço a minha sobrinha Ágatha Beatriz, que mesmo ainda da barriga da mamãe, já ajudava tanto a titia. Essa conquista é nossa!

À minha orientadora Prof.^a Dr.^a Kássia Graciele dos Santos e meu coorientador Dr. Mário Sergio da Luz por todo apoio, dedicação e compreensão durante a realização deste trabalho.

Às professoras Dr.^a Nádia Guimarães Sousa e Dr.^a Taisa Shimosakai de Lira pelo apoio, correções e sugestões enriquecedoras para este trabalho.

Aos professores que colaboram com minha formação e me ofereceram suporte para conclusão desta etapa. Notadamente, à professora Dr.^a Sandra Cristina Dantas por colaborar no aprimoramento deste trabalho, ao professor Dr. Davi Leonardo de Souza pela ajuda com o controlador e ao professor Dr. Rogério Gelamo.

Aos técnicos, seguranças e todos os funcionários da UFTM que colaboraram em minha formação. Principalmente, ao Sr. Luiz, Alexandre e a Dani que cuidaram de mim durante a pandemia.

Aos meus colegas pelo apoio e companheirismo durante esta empreitada.

Aos *dogs* da UFTM que me fizeram companhia e alegraram meus dias.

À Capes pelo apoio financeiro por meio da bolsa de mestrado.

À todos que de alguma forma se fizeram presentes com sugestões, palavras de apoio, compartilhamento de conhecimentos e das demais diversas formas de colaboração.

Gratidão!

RESUMO

A biomassa lignocelulósica representa uma fonte de matéria-prima abundante e de baixo custo para produção de energia renovável e diversos materiais. Ela é composta de uma mistura complexa de celulose, hemicelulose, lignina, além de extrativos e cinzas. A pirólise é um processo termoquímico para exploração da biomassa, no qual ocorre a sua decomposição química, pelo calor, na ausência total ou parcial de oxigênio, produzindo bio-óleo, bio-gás e bio-carvão. Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi realizar a caracterização química e física da fibra de coco e da casca de cebola e estudar a pirólise de ambas as biomassas analisando o efeito da temperatura pirolítica e da adição de cloreto de magnésio ($MgCl_2$) nos produtos pirolíticos. As propriedades físicas e químicas da fibra de coco e casca de cebola foram avaliadas através de distribuição granulométrica, análise de forma da partícula, densidade, além de análises: imediata, de composição lignocelulósica, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e termogravimétrica. As cinéticas de degradação térmica das biomassas foram avaliadas utilizando o modelo de Reação Global Reparametrizado (RGR) a partir dos dados experimentais das análises termogravimétricas para as taxas de aquecimento de 20, 30, 40 e 50 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$. Cada biomassa foi submetida a seis experimentos de pirólise em leito fixo através de um planejamento experimental 2^2 com duas réplicas no ponto central, a fim de avaliar os efeitos da temperatura de pirólise (350, 400 e 450 $^{\circ}C$) e da adição de $MgCl_2$ (0, 5 e 10 %) no rendimento dos produtos líquidos, bio-carvão e bio-gás. Para ambas as biomassas observou-se que o rendimento dos produtos líquidos é favorecido pelo aumento da temperatura de pirólise e baixas concentrações do sal; já para o bio-carvão observou-se que quanto maior a concentração de $MgCl_2$ e menor a temperatura de pirólise, maior será seu rendimento; quanto ao bio-gás o maior rendimento observado foi para altas temperaturas e baixas concentrações do sal. Pela análise dos espectros de FTIR dos produtos pirolíticos das biomassas obteve-se com principais estruturas químicas presentes na fase aquosa o alongamento O-H, ligações aromáticas C=C e C-H; já nos bio-carvões identificou-se a presença de alongamentos O-H, ligações C-H_n, C=C aromáticas, CH₂, C-O, C-O-C e C-H aromáticas.

Palavras-chave: Pirólise; Lignocelulose; Modelo de Reação Global Reparametrizado; Cloreto de Magnésio; FTIR.

ABSTRACT

Lignocellulosic biomass represents an abundant and low-cost source of raw material for the production of renewable energy and various materials. It is composed of a complex mixture of cellulose, hemicellulose, lignin, in addition to extracts and ashes. Pyrolysis is a thermochemical process for the exploration of biomass, in which its chemical decomposition occurs, by heat, in the absence of oxygen, producing bio-oil, bio-gas and bio-char. Thus, the objective of this work was to perform the chemical and physical characterization of coconut fiber and onion peel and to study a pyrolysis of both as biomasses by analyzing the effect of pyrolytic temperature and the addition of magnesium chloride (MgCl_2) on pyrolytic products. The physical and composite properties of coconut fiber and onion skin were evaluated through particle size distribution, particle shape analysis, density, in addition to analyzes: immediate, lignocellulosic composition, Infra-Red Spectroscopy with Fourier Transform (FTIR) and thermogravimetric. The kinetics of thermal degradation of the biomasses were evaluated using the Global Reaction Reparametrized model from the experimental data of the thermogravimetric analyzes for the heating rates of 20, 30, 40 and 50 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Each biomass was subjected to six fixed bed pyrolysis experiments through a 2^2 experimental design with two replicates at the central point, in order to evaluate the pyrolysis temperature effects (350, 400 and 450 $^\circ\text{C}$) and the addition of MgCl_2 (0, 5 and 10%) in the yield of liquid products, bio-coal and bio-gas. For both as biomasses it was observed that the yield of liquid products is favored by the increase in the temperature of pyrolysis and lowering of the salt; for bio-char, it is observed that the higher the concentration of MgCl_2 and the lower the pyrolysis temperature, the greater its yield; as for bio-gas, the highest yield observed for high rates and low lows of salt. By analyzing the FTIR spectra of the pyrolytic products of the biomasses obtained with the main structures present in the aqueous phase, the O-H elongation, aromatic bonds C = C and C-H; in the bio-chars, the presence of O-H elongations, CH_n , C = C aromatic bonds, CH_2 , C-O, C-O-C and C-H aromatics was identified.

Keywords: Global reparametrized reaction model; magnesium chloride; lignocellulose; FTIR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do coco	17
Figura 2 – Cascas de cebola.....	19
Figura 3 – Composição da Biomassa lignocelulósica	21
Figura 4 – Estrutura química da molécula de celulose.....	23
Figura 5 – Etapas de degradação térmica da celulose.	23
Figura 6 – Principais componentes da hemicelulose.	24
Figura 7 - Unidades monoméricas presentes na lignina	25
Figura 8 – Esquema simplificado do processo de pirólise de biomassa	28
Figura 9 – Sistema de extração.....	45
Figura 10 – Sistema de extração de holocelulose.....	47
Figura 12 – Sistema de pirólise: (1) rotâmetro, (2) forno/reator de leito fixo, (3) sistema de condensação e (4) controlador.	54
Figura 13 – Sistema de condensação	55
Figura 14 – Representação dos Modelos GGS, RRB e Sigmóide para fibra de coco (a) e para casca de cebola (b).....	59
Figura 15 – Distribuição de frequência da esfericidade da fibra de coco (a) e da casca de cebola (b).	60
Figura 16– Espectros da fibra de coco <i>in natura</i> , de suas cinzas e das amostras para determinação dos teores de celulose, lignina, holocelulose e extrativos.	64
Figura 17– Espectros da casca de cebola <i>in natura</i> , de suas cinzas e das amostras para determinação dos teores de celulose, lignina, holocelulose e extrativos.	65
Figura 18 – Curva experimental da derivada da conversão da fibra de coco em função da temperatura, para diferentes taxas de aquecimento.....	67
Figura 19 – Curva experimental da derivada da conversão da casca de cebola em função da temperatura, para diferentes taxas de aquecimento.....	67
Figura 20 – Conversão (a) e taxa de perda de massa pela curva DTG (b) em função da temperatura, em diferentes taxas de aquecimento para fibra de coco.....	68
Figura 21 – Conversão (a) e da taxa de perda de massa pela curva DTG (b) em função da temperatura, em diferentes taxas de aquecimento para casca de cebola.	70
Figura 22- Efeito da adição de MgCl ₂ sobre a TG e DTG da fibra de coco.....	72

Figura 23- Efeito da adição de $MgCl_2$ sobre a TG e DTG da casca de cebola.....	73
Figura 24 – Comparação dos dados experimentais e simulados para fibra de coco através do modelo de reação global para taxa de aquecimento de $20K.min^{-1}$	76
Figura 25 – Comparação dos dados experimentais e simulados para casca de cebola através do modelo de reação global para taxa de aquecimento de $20K.min^{-1}$	78
Figura 26- Gráficos TG (a) e DTG (b) experimentais e simulados pelo modelo RGR para fibra de coco com 0% $MgCl_2$	79
Figura 27- Gráficos TG (a) e DTG (b) experimentais e simulados pelo modelo RGR para fibra de coco com 5% $MgCl_2$	80
Figura 28- Resultados de TG (a) e DTG (b) experimentais e simulados pelo modelo RGR, para casca de cebola impregnada com: 0, 5 e 10 % de $MgCl_2$	81
Figura 29- Contorno (a) e superfícies de resposta (b) para produção de líquidos da na pirólise da fibra de coco.....	85
Figura 30 - Contorno (a) e superfícies de resposta (b) para produção de bio-carvão na pirólise da fibra de coco.....	87
Figura 31 - Contorno (a) e superfícies de resposta (b) para produção de bio-gás na pirólise da fibra de coco.	88
Figura 32- Contorno (a) e superfícies de resposta (b) para produção de líquidos na pirólise da casca de cebola.	89
Figura 33 - Contorno (a) e superfícies de resposta (b) para produção de bio-carvão na pirólise da casca de cebola.	90
Figura 34 - Contorno (a) e superfícies de resposta (b) para produção de bio-gás na pirólise da casca de cebola.	91
Figura 35– Espectro FTIR da fase aquosa dos produtos líquidos da fibra de coco. .	94
Figura 36 – Espectro FTIR da fase aquosa da casca de cebola.....	94
Figura 37– Espectro FTIR dos bio-carvões pirolíticos da fibra de coco.	95
Figura 38 – Espectro FTIR dos bio-carvões pirolíticos da casca de cebola.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas da fibra branca longa de coco.	18
Tabela 2 – Proporção da composição de diferentes materiais lignocelulósicos.....	21
Tabela 3 – Composição elementar de diferentes biomassas	22
Tabela 4 – Proporções de produtos obtidos por diferentes processos de pirólise. ...	34
Tabela 5 – Modelos estatísticos de distribuição granulométrica.	40
Tabela 6 – Níveis das variáveis analisadas	53
Tabela 7 – Matriz de planejamento dos experimentos de pirólise.....	53
Tabela 9 – Parâmetros ajustados para os modelos de distribuição de granulométrica.	58
Tabela 10 – Densidades bulk, aparente e real das biomassas.	60
Tabela 11 – Análise imediata das biomassas comparada a resultados da literatura.	61
Tabela 12 – Composição lignocelulósica da fibra de coco comparada à literatura. ..	63
Tabela 13 – Parâmetros cinéticos da fibra de coco determinados pelo modelo de reação global reparametrizado.....	75
Tabela 14 – Parâmetros cinéticos da casca de cebola determinadas pelo modelo de reação global reparametrizado.....	77
Tabela 15 – Parâmetros cinéticos determinadas pelo modelo de reação global reparametrizado para a fibra de coco com diferentes teores (m/m) de $MgCl_2$	79
Tabela 16 – Parâmetros cinéticos determinadas pelo modelo de reação global reparametrizado para a casca de cebola com diferentes teores (m/m) de $MgCl_2$	80
Tabela 17 – Rendimento dos produtos da pirólise da fibra de coco e da casca de cebola em relação à temperatura e concentração de $MgCl_2$	82
Tabela 18 – Rendimento dos produtos da pirólise da casca de cebola em relação à temperatura e concentração de $MgCl_2$	83
Tabela 19 – Efeitos das biomassas, temperaturas de pirólise (T) e concentração mássica de $MgCl_2$ (C) sobre o rendimento dos produtos pirolíticos.	83
Tabela 20 – Avaliação dos efeitos da temperatura de pirólise (T) e da concentração de $MgCl_2$ (C) nos rendimentos dos produtos líquidos.	85
Tabela 21 – Avaliação dos efeitos da temperatura de pirólise (T) e da concentração mássica de $MgCl_2$ (C) nos rendimentos dos bio-carvões.	86

Tabela 22 – Avaliação dos efeitos da temperatura de pirólise (T) e da concentração mássica de $MgCl_2$ (C) no rendimento do bio-gás da fibra de coco.....	87
Tabela 23 – Avaliação dos efeitos da temperatura de pirólise (T) e da concentração mássica de $MgCl_2$ (C) no rendimento dos produtos líquidos.....	89
Tabela 24 – Avaliação dos efeitos da temperatura de pirólise (T) e da concentração de $MgCl_2$ (C) nos rendimentos dos bio-carvões.....	90
Tabela 25 – Avaliação dos efeitos da temperatura de pirólise (T) e da concentração de $MgCl_2$ (C) no rendimentos de bio-gás da casca de cebola.....	91

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 JUSTIFICATIVA.....	14
1.2 OBJETIVOS	15
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	16
2.1 COCO.....	16
2.1.1 <i>Fibra de coco</i>	16
2.2 CEBOLA.....	18
2.2.1 <i>Casca de cebola</i>	19
2.3 BIOMASSA	20
2.3.1 <i>Celulose</i>	22
2.3.2 <i>Hemicelulose</i>	24
2.3.3 <i>Lignina</i>	25
2.3.4 <i>Extrativos</i>	26
2.3.5 <i>Cinzas</i>	26
2.4 PIRÓLISE DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	27
2.4.1 <i>Produtos gerados e aplicações</i>	29
2.4.1.1 <i>Bio-óleo e fase aquosa</i>	29
2.4.1.2 <i>Bio-gás</i>	30
2.4.1.3 <i>Bio-carvão</i>	31
2.4.2 <i>Fatores que influenciam na pirólise</i>	31
2.4.3 <i>Tipos de pirólise</i>	33
2.5 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA	35
2.5.1 <i>Termogravimetria</i>	36
2.5.2 <i>Modelo de reação global</i>	37
2.6 PIRÓLISE COM ADIÇÃO DE CLORETO DE MAGÉSIUM	37
3 METODOLOGIA.....	39
3.1 PREPARO DAS BIOMASSAS	39
3.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA	39
3.2.1 <i>Análise granulométrica e de forma</i>	39
3.2.2 <i>Densidade bulk</i>	41
3.2.3 <i>Densidade real</i>	41
3.2.4 <i>Densidade aparente</i>	42
3.2.5 <i>Análise imediata</i>	43
3.2.5.1 <i>Teor de umidade</i>	43
3.2.5.2 <i>Teor de cinzas</i>	43
3.2.5.3 <i>Teor de voláteis</i>	44
3.2.5.4 <i>Teor de carbono fixo</i>	44
3.2.6 <i>Composição lignocelulósica</i>	44
3.2.6.1 <i>Teor de extrativos</i>	44

3.2.6.2	Teor de lignina.....	46
3.2.6.3	Teor de celulose.....	46
3.2.6.4	Teor de hemicelulose.....	48
3.2.7	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho das biomassas e produtos das extrações.....</i>	48
3.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	49
3.4	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO	50
3.4.1	<i>Modelo de Reação Global Reparametrizado (RGR).....</i>	51
3.5	PIRÓLISE EM REATOR DE LEITO FIXO	52
3.6	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS PIROLÍTICOS	56
3.6.1	<i>Fracionamento dos componentes dos produtos líquidos</i>	56
3.6.2	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho dos produtos pirolíticos.....</i>	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS.....	58
4.1.1	<i>Análises granulométrica e de forma e densidade</i>	58
4.1.2	<i>Análise imediata.....</i>	61
4.1.3	<i>Composição lignocelulósica</i>	62
4.1.4	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho</i>	64
4.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	66
4.2.1	<i>Taxa de aquecimento.....</i>	66
4.2.2	<i>Teor de cloreto de magnésio</i>	71
4.3	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO A PARTIR DO MODELO RGR	75
4.3.1	<i>Efeitos da taxa de aquecimento na cinética de degradação</i>	75
4.3.1	<i>Efeitos do teor de MgCl₂ na cinética de degradação.....</i>	78
4.4	PIRÓLISE DA FIBRA DE COCO E DA CASCA DE CEBOLA	82
4.4.1	<i>Efeitos nos rendimentos dos produtos pirolíticos da fibra de coco</i>	84
4.4.1.1	<i>Líquidos</i>	84
4.4.1.2	<i>Bio-carvão</i>	86
4.4.1.3	<i>Bio-gás.....</i>	87
4.4.2	<i>Efeitos nos rendimentos dos produtos pirolíticos da casca de cebola.....</i>	88
4.4.2.1	<i>Líquidos</i>	88
4.4.2.2	<i>Bio-carvão</i>	89
4.4.2.3	<i>Bio-gás.....</i>	90
4.4.2.3	<i>Fonte: Da autora, 2021.</i>	90
4.4.3	<i>Considerações sobre os efeitos da temperatura e concentração de MgCl₂.....</i>	92
4.5	CARACTERIZAÇÃO DAS FASES AQUOSAS E BIO-CARVÕES POR FTIR	93
4.5.1	<i>Caracterização da fase aquosa das biomassas.....</i>	93
4.5.2	<i>Caracterização dos bio-carvões das biomassas</i>	95
5	CONCLUSÕES.....	98
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

1 INTRODUÇÃO

As atividades econômicas humanas resultam no consumo excessivo de materiais de origem fóssil, notadamente, carvão e petróleo. Desde a revolução industrial essas matérias-primas são exploradas de maneira desregrada, isso, combinado as flutuações de seus preços e às anomalias climáticas, tornam a descoberta de fontes alternativas de matéria-prima e de energia limpa uma importante área de pesquisa nos últimos anos. Sendo assim, vários países tem estimulado o desenvolvimento tecnológico visando à aplicação da biomassa como fonte energética e de insumo para diversos produtos (YANG, WU e WU; 2014).

Desde a crise energética na década de 1970, a utilização de energia a partir de recursos de biomassa tem auferido destaque. A biomassa caracteriza-se como uma fonte de energia renovável e seu beneficiamento não acarreta acúmulo de dióxido de carbono na atmosfera, em contraste com os combustíveis fósseis. Devido ao menor teor de enxofre e nitrogênio na biomassa, sua utilização também proporciona menor poluição ambiental e riscos para a saúde em comparação a matéria orgânica fossilizada (TSAI, LEE e CHANG; 2007).

A biomassa pode ser definida como todo recurso renovável que provém da matéria orgânica recente, não fossilizada, e biodegradável, gerada através de processos naturais ou oriunda da atividade humana. Inclui elementos derivados de vegetais que por definição utilizam a energia do sol para se desenvolverem, logo, além de plantas, animais e microrganismos, engloba também produtos e subprodutos da fotossíntese, resíduos agrícolas e florestais, e rejeitos industriais e urbanos (PACIONI, 2013). Dentre as fontes de biomassa encontram-se a fibra de coco e a casca de cebola.

Mundialmente são produzidas mais de 61 milhões de toneladas de coco por ano, sendo o Brasil responsável pela produção de mais de 2,7 milhões de toneladas, que após seu processamento geram toneladas de resíduo de difícil decomposição no território brasileiro (ALMEIDA, 2013 e FAOSTAT, 2018). A maior parcela desse resíduo é constituída pela fibra de coco, que apresenta um grande potencial para ser reaproveitada através de diversos processos gerando produtos e combustíveis renováveis; agregando, então, novamente valor a esse resíduo (BÓREL, 2018).

Já a cebola é a quarta hortaliça de maior importância econômica no Brasil, com uma produção superior a 1,6 milhões de toneladas em 2018 (IBGE, 2019).

Associada à sua elevada produção, o consumo de cebola no Brasil é alto, sendo um dos maiores consumidores mundiais dessa hortaliça, comercializada principalmente na forma processada ou de temperos (SCHIMITT, 2011). Decorrente de sua alta produção e não aproveitamento integral da hortaliça durante seu processamento tem-se um elevado descarte das partes não utilizadas da cebola na indústria alimentícia e nas plantações, destacando-se como resíduo a casca da cebola (BENÍTEZ *et al.*, 2011). Sendo assim, estudos sobre o reaproveitamento deste resíduo são necessários, porém, trabalhos sobre o processamento dessa biomassa são raros.

Existem diversas rotas para a produção de energia e materiais através de biomassas como a fibra de coco e a casca de cebola. Dentre os processos térmicos destaca-se a pirólise, por ser economicamente viável e originar biocombustíveis e produtos químicos de maior valor agregado (DEMIRBAS, 2011; BAHNG *et al.*, 2009).

A pirólise consiste na decomposição química da biomassa, pelo calor, na ausência total ou parcial de oxigênio. Durante esse processo ocorre uma série de reações químicas complexas, nas quais a estrutura molecular da biomassa é fracionada pelo calor, liberando compostos de carbono na forma de vapores condensáveis, originando o bio-óleo e extratos ácidos; de vapores não condensáveis, denominado bio-gás e de resíduo sólido, conhecido como bio-carvão (DINIZ, 2005).

A pirólise é vista como um método promissor para exploração energética da biomassa como fonte de energia limpa (BAHNG *et al.*, 2009), uma vez que permite diferentes combinações entre as variáveis do processo, e conseqüentemente o direcionamento para a formação do produto desejado. Esses produtos podem ser destinados para diferentes finalidades, destacando-se como insumos químicos para diversas aplicações ou combustíveis (KIM *et al.*, 2013; XAVIER, 2014).

1.1 JUSTIFICATIVA

Em virtude da significativa disponibilidade de biomassa, sua utilização como fonte energética sustentável para obtenção de produtos de maior valor agregado torna-se atraente e lucrativo. Sendo assim, a pirólise surge como processo

promissor para obtenção de produtos líquidos, sólidos e gasosos que podem atuar como insumos para produção diversos materiais.

1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal à caracterização físico-química da fibra de coco e da casca de cebola, o estudo experimental do processo de pirólise das biomassas utilizando um reator pirolítico de leito fixo com adição de cloreto de magnésio e a posterior análise dos produtos obtidos.

Este trabalho possui os seguintes objetivos específicos:

- avaliar a composição química e lignocelulósica da fibra de coco e da casca de cebola;
- analisar a degradação térmica das biomassas;
- realizar a pirólise catalítica de ambas as biomassas em reator de leito fixo;
- avaliar os efeitos da temperatura e do teor de cloreto de magnésio no rendimento dos produtos pirolíticos obtidos;
- estudar as composições químicas dos produtos gerados no processo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 COCO

Pertencente à ordem *Monocotyledoneae*, família *Palmae* e gênero *Cocos*, o coqueiro é caracterizado como uma cultura tropical, originária do sudeste asiático (PURSEGLOVE, 1968 e VALE *et al.*, 2004). Atualmente é cultivado em cerca de 90 países, estendendo-se em 12,3 milhões de hectares, sendo distribuído ao longo da faixa costeira entre os trópicos de Câncer e Capricórnio, notadamente na Ásia, África, América Latina e região do Pacífico (FAOSTAT, 2018; ARAGÃO, SANTOS e ARAGÃO, 2005).

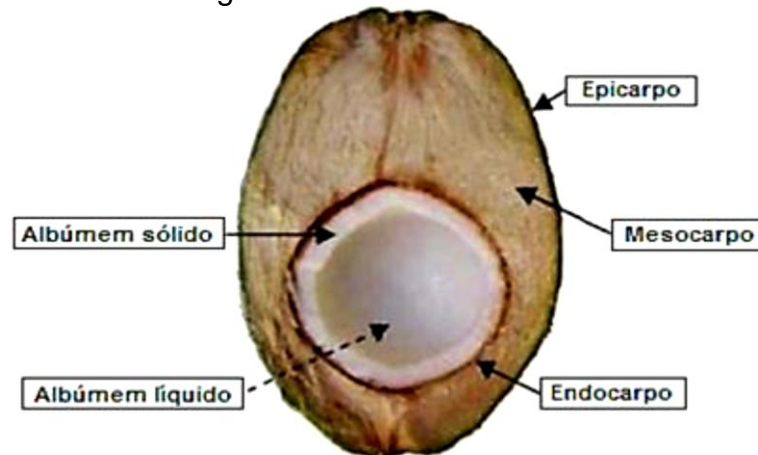
O Brasil em 2017 alcançou a quinta posição mundial na produção de cocos, representando 4,5 % da produção mundial (FAOSTAT, 2018). No território brasileiro, o Gênero *Cocos* é cultivado majoritariamente na espécie *Cocos nucifera* Linn, com uma área de plantio equivalente a 57 mil hectares (EMBRAPA 2004). Seu fruto é destinado, principalmente, à produção de coco seco *in natura*, leite de coco, óleo de coco, coco ralado e água de coco. O Nordeste brasileiro destaca-se como a principal região produtora de coco, representando atualmente cerca de 82,9 % da área de plantio e 74,0 % da produção nacional. Porém, com a crescente demanda pela água de coco nas últimas décadas, o aumento da produção de coco em outras regiões é evidente (ARAGÃO, SANTOS, ARAGÃO; 2005 e BRAINER, 2018).

Entretanto, esse aumento no consumo produz, a cada ano, mais de 2,2 milhões de toneladas de resíduos oriundos da produção e consumo de coco, acarretando um significativo impacto ambiental. Cerca de 70 % do lixo gerado nas praias do Nordeste é composto por resíduos de coco verde, material de difícil degradação e foco para proliferação de doenças, diminuindo a vida útil de aterros sanitários e lixões (EMBRAPA, 2004).

2.1.1 Fibra de coco

O coco pode ser estruturado em cinco partes: epicarpo, mesocarpo, endocarpo, albúmens sólido e líquido, como ilustrado na figura 1 (BARCELOS, 2016).

Figura 1 – Estrutura do coco



Fonte: Adaptado de BARCELOS, 2016.

De acordo com Ferreira *et al.* (1998), ele é formado por uma epiderme lisa denominada epicarpo, que envolve um mesocarpo espesso e fibroso, que por sua vez circunda uma camada fina, dura (pétrea) e marrom, o endocarpo. Mais internamente, encontra-se o albúmen sólido, uma camada carnosa, branca e muito oleosa, que forma uma grande cavidade contendo a água de coco, também denominada como albúmen líquido (FERREIRA *et al.*, 1998).

O coco é classificado quimicamente como um material lignocelulósico, sendo constituído basicamente por lignina, celulose e hemicelulose (FIGUEIREDO, 2011). A fibra do coco se encontra no mesocarpo e geralmente é a camada mais desenvolvida do fruto, sendo abundante em lignina e celulose de lenta biodegradação, levando de oito a doze anos para se decompor na natureza (VALE *et al.*, 2004). Porém, conforme a região de cultivo, tipo de solo, a época do ano e a quantidade de chuva, sua composição é variável (FIGUEIREDO, 2011).

A fibra de coco verde, presente nos frutos de 7 a 8 meses de idade, é classificada como fibra branca longa e apresenta as características físico-químicas dispostas na tabela 1.

A casca e as fibras do coco correspondem a cerca de 90 % do peso bruto do fruto e a sua umidade média é de 85 % (base úmida) devido a sua grande retenção de água (ROSA *et al.*, 2001).

A presença de lignina na fibra do coco confere a ela uma baixa flexibilidade e alta dureza, podendo resistir a temperaturas de até 200 °C, sem perda significativa

de suas principais propriedades (MOTHÉ, MIRANDA; 2009 e PANNIRSELVAM *et.al.*, 2005).

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas da fibra branca longa de coco.

Propriedades	Valores
pH	5,4
Condutividade	1,8 dS.m ⁻¹
Densidade	70 g.L ⁻¹
Porosidade Total	95,6%
Retenção de Água	538 ml.L ⁻¹
Relação C/N	132
Lignina	35 a 45 %
Celulose	23 a 43 %
Hemicelulose	3 a 12 %

Fonte: ARAGÃO *et. al.*, 2005 .

A fibra de coco pode ser classificada como uma biomassa lignocelulósica e atualmente vem apresentando grande potencial para aproveitamento energético (DOUMER *et. al.*, 2015).

2.2 CEBOLA

A cebola é considerada a hortaliça condimentar mais difundida mundialmente (KASSAB, 1994). É cultivada em diversos países e em diferentes condições climáticas (BLOCK, 2010), porém, há evidências históricas do seu plantio desde o antigo Egito, em 5000 a. C.

Pertencente à família *Aliacea* e ao gênero *Allium*, a cebola é descrita morfologicamente como uma planta herbácea, cuja parte comercial é um bulbo tunicado, apresentando variação em formato, pungência, cor, tamanho e conservação pós-colheita. Quanto à cor de sua pele ou casca pode ser classificada em cebola roxa, branca, amarela ou vermelha (EMBRAPA, 2007).

Devido aos baixos teores de proteína, carboidratos e ácidos graxos, a cebola não pode ser considerada como fonte nutricional, porém é apreciada devido a seu valor condimentar e medicinal. Em relação a outras hortaliças frescas, é relativamente rica em calorias, em cálcio e em riboflavina. É composta por diferentes

minerais, como cálcio, fósforo, ferro, magnésio, potássio, selênio e sódio, além de ser rica em vitaminas B1 (tiamina) e B2 (riboflavina), possuindo teores medianos de vitamina C (ácido ascórbico). Apresenta consumo crescente, de em média 7,2 kg/pessoa/ano, amplamente utilizada em diversos pratos e na medicina popular (EMBRAPA, 2007).

De acordo com dados da *Food and Agriculture Organization* (FAO, 2013), em 2013, a produção mundial de cebola foi de 85,7 milhões de toneladas. Destacando-se como principais produtores a China, com 26 % e Índia, com 22 %. Esses dois países juntos produziram 48 % da produção mundial. O Brasil é o 10º maior produtor mundial de cebolas, responsável por cerca de 2 % da produção global.

2.2.1 Casca de cebola

O aumento na produção de cebola ocorrido nos últimos anos acarretou em um grande acúmulo na quantidade de resíduos gerados. Normalmente, a casca desse vegetal é descartada durante o processamento, o que causa poluição do solo e acúmulo de resíduos (REDDY e RHIM, 2018).

As cascas da cebola (veja a figura 2) são camadas externas do bulbo da cebola que são retiradas e descartadas como resíduos agrícolas ou durante processamento na indústria alimentícia (BENÍTEZ *et al.*, 2011). As plantas de cebola adultas possuem cerca de 12 polegadas de altura e sua casca têm 50 a 100 µm de espessura (REDDY e RHIM, 2018). Somente na União Europeia, estima-se que aproximadamente 450.000 toneladas de resíduos de cebola sejam descartadas anualmente (FAO, 2013).

Figura 2 – Cascas de cebola



Fonte: Da autora, 2021.

Embora as cascas de cebola sejam ricas em ingredientes funcionais, incluindo fibras e compostos fenólicos, como quercetina e outros flavonoides (BENÍTEZ *et al.*, 2011), seu uso é bastante limitado como material para o uso industrial. Padma e Rakhi (2009) relatam que cascas de cebola têm sido utilizadas para tingir tecidos, algodão, papel e também produção de papel reciclável devido ao seu alto teor de celulose.

A casca de cebola é uma fonte de lignocelulose subutilizada, sendo abundantemente produzida na indústria de processamento de alimentos como um resíduo ou subproduto (BENÍTEZ *et al.*, 2011) e estudos sobre seu aproveitamento são necessários.

Assim como a fibra de coco, a casca de cebola pode ser classificada como uma biomassa lignocelulósica devido a sua origem vegetal. Além disso, devido as suas disponibilidades, uma vez que esses resíduos orgânicos são abundantes e de fácil acesso, essas biomassas apresentam grande potencial para aproveitamento energético e seu processamento pode gerar produtos de maior valor agregado, além de proporcionar um destino para esses resíduos, mitigando impactos ambientais (DOUMER *et al.*, 2015).

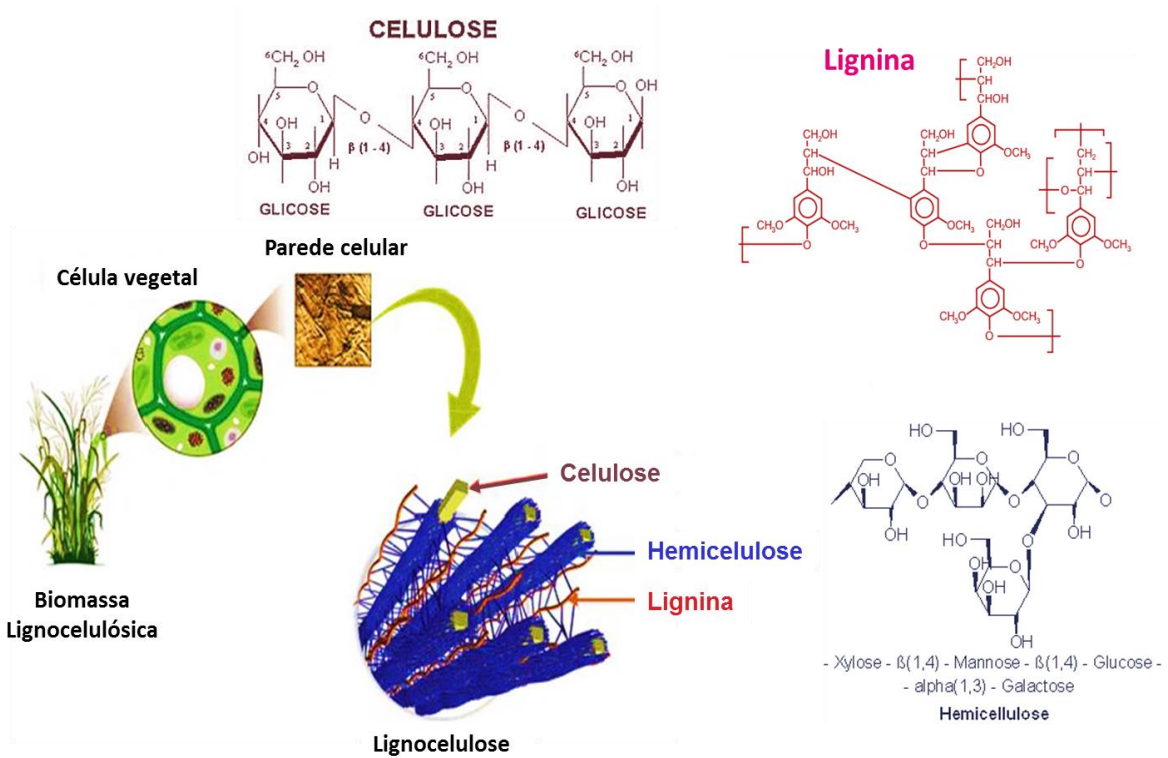
2.3 BIOMASSA

Biomassa pode ser definida como à matéria orgânica recente, não fossilizada e biodegradável, gerada através de processos naturais ou antropogênicos (oriundos de atividades humanas). Inclui todos os elementos derivados de vegetais que, por definição, utilizam a energia solar para se desenvolverem; ou seja, além de plantas, animais e microrganismos, envolvem também produtos e subprodutos da fotossíntese, resíduos agrícolas e florestais, rejeitos industriais e urbanos (PACIONI, 2013).

A biomassa lignocelulósica refere-se à matéria vegetal, que representa uma fonte abundante e de baixo custo para produção de energia renovável e de matéria-prima para obtenção de diversos produtos (DHYANI e BHASKAR, 2018). É composta por uma mistura complexa de polímeros naturais de carboidratos conhecidos como celulose, hemicelulose, lignina, além de pequenas quantidades de outras substâncias, como extrativos e cinzas (SANTOS, 2011). Os componentes

lignocelulósicos estão contidos na parede celular das plantas como ilustrado na figura 3.

Figura 3 – Composição da Biomassa lignocelulósica



Fonte: Adaptado de KONDO e NOJIRI, 1996.

Cada material exibe uma característica particular, devido às proporções dos componentes que a constitui (GOMÉZ, 2009). Ao observar a tabela 2, nota-se que cada tipo de biomassa apresenta composições lignocelulósicas características.

Tabela 2 – Proporção da composição de diferentes materiais lignocelulósicos.

Biomassa	Cellulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Bagaço de cana	41,3	22,64	18,26
Fibra de coco	47,7	25,9	17,8
Casca de coco	36,3	25,1	28,7
Sabugo de Milho	40,3	28,7	16,6
Resíduo de Algodão	77,8	16,0	0
Casca de Amendoim	35,7	18,7	30,2
Casca de Milho	33,3	26,9	14,0
Casca de Arroz	31,3	24,3	14,3
Madeira	39,7	24,0	24,7

Fonte: JENKINS, 1990 *apud* SANTOS, 2011.

As biomassas lignocelulósicas são compostas basicamente de carbono, oxigênio, hidrogênio, além de nitrogênio, enxofre e outros componentes em pequenas quantidades (YAMAN, 2004), como pode ser observado na tabela 3.

Tabela 3 – Composição elementar de diferentes biomassas

Biomassa	Composição Elementar (%)					
	C	H	O	N	S	Cinzas
Pinus	49,2	5,9	44,3	0,06	0,03	0,3
Eucalipto	49,0	5,8	43,9	0,03	0,01	0,72
Casca de Arroz	40,9	4,3	35,8	0,40	0,02	18,3
Bagaço de cana	44,8	5,3	42,3	0,38	0,01	1,5
Casca de coco	48,2	5,2	33,1	2,98	0,12	10,25
Sabugo de milho	46,5	5,8	45,4	0,47	0,01	1,40
Ramos de Algodão	47,0	5,3	40,7	0,65	0,21	5,89

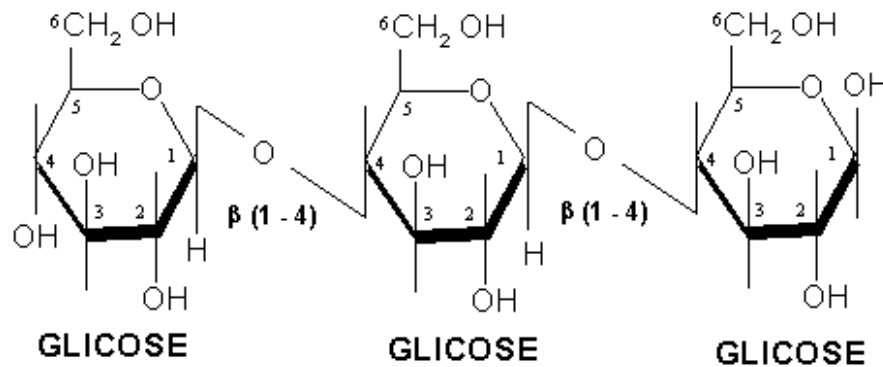
Fonte: BIZZO, 2018

2.3.1 Celulose

A celulose ($C_6H_{10}O_5)_n$ é o principal componente da parede celular da fibra vegetal e o composto orgânico mais abundante na natureza, representando cerca de 40 a 50% da composição total da biomassa (FENGEL e WEGENER, 1989). É um polímero de cadeia longa composto de um só monômero, a glicose, e por isso é classificado como homopolissacarídeo. Sua estrutura é constituída por moléculas de glicose unidas linearmente por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1-4)$, como representado na figura 4, resultando num polímero de alto peso molecular (YANG *et al.*, 2007).

Há uma forte interação entre os componentes da molécula de celulose devido ao grande número de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. As ligações intramoleculares conferem rigidez à cadeia de celulose, ao mesmo tempo em que as intermoleculares, entre as estruturas de glicose, são responsáveis pela formação de fibrilas, estruturas altamente ordenadas que associadas formam as fibras de celulose, mantendo as cadeias num arranjo firme e compacto (FERREIRA, 2014 e VÁSQUEZ *et al.*, 2007).

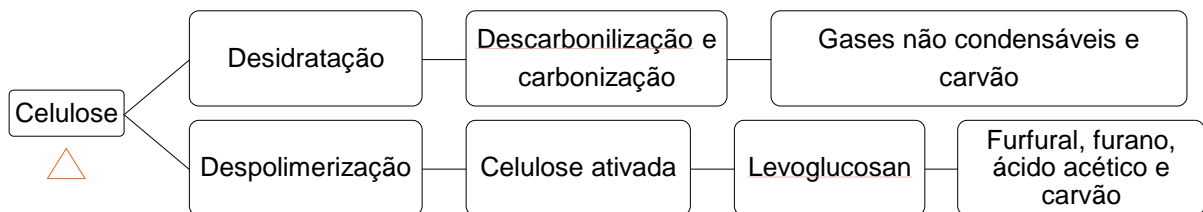
Figura 4 – Estrutura química da molécula de celulose



Fonte: Adaptado de BASU, 2010.

De acordo com Basu (2010), a degradação térmica da celulose ocorre através de duas reações paralelas, uma de desidratação e outra de despolimerização que ocorre a partir de um complexo ativado da celulose, como esquematizado através da figura 5.

Figura 5 – Etapas de degradação térmica da celulose.



Fonte: Adaptado de BASU, 2010.

Na rota de desidratação ocorre a formação de ligações insaturadas, a descarboxilação e a carbonização. Nessa etapa são produzidos carvão e gases não condensáveis como: dióxido de carbono e monóxido e vapor de água. As reações de desidratação são favorecidas em temperaturas menores que 573 K e por baixas taxas de aquecimento (BASU, 2010).

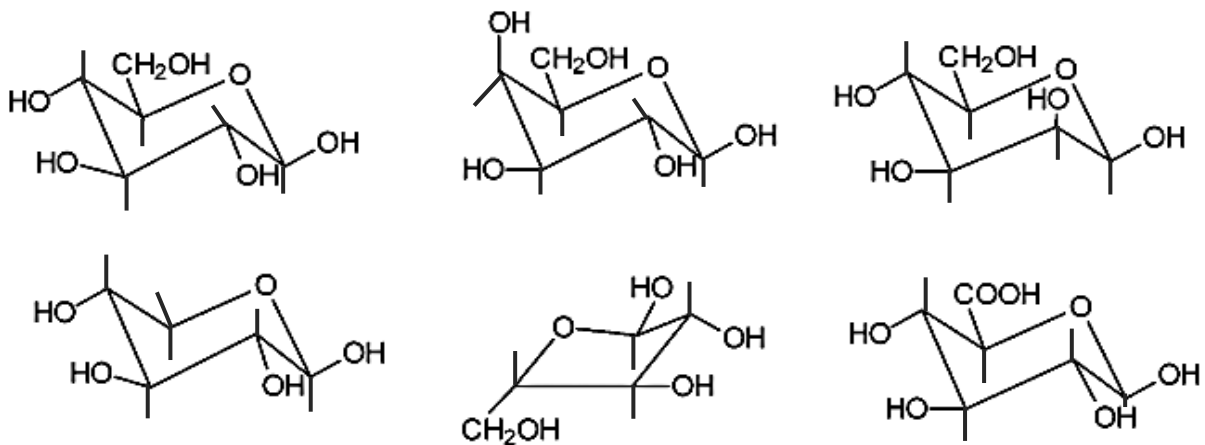
Na despolimerização, as cadeias celulósicas sofrem a quebra das ligações glicosídicas $\beta(1-4)$ originando anidrocelulose e em seguida levoglucosan, moléculas menores e com baixa massa molar (CHEN et. al., 2013). O levoglucosan (1,6-anidro- β -d-glucopiranosose) é o composto predominantemente formado, sendo um produto intermediário favorecido sob altas taxas de aquecimento e temperaturas na faixa de

573 a 803 K. Em seguida, ocorre a sua decomposição gerando produtos de baixo peso molecular, como: furfural, furano, ácido acético e carvão (BÓREL, 2018).

2.3.2 Hemicelulose

A hemicelulose é, em geral, o segundo componente mais abundante em vegetais, correspondendo a aproximadamente 25 a 30 % em peso do vegetal (PENG;WU, 2011). É constituída por um conjunto de polímeros ramificados e amorfos, com baixo grau de polimerização (50 a 300) e facilmente hidrolisáveis, sendo composta basicamente por monômeros, tais como: xilose, manose, glucose, arabinose, galactose, ácido galactourônico, ácido glucurônico e ácido metilglucourônico, como indicado na figura 6 (SANTOS, 2011). Dispõem-se intercalada às microfibrilas de celulose promovendo elasticidade e impedindo que elas se toquem (FERREIRA, 2009).

Figura 6 – Principais componentes da hemicelulose.



Fonte: Adaptado de MOHAN *et. al*, 2006.

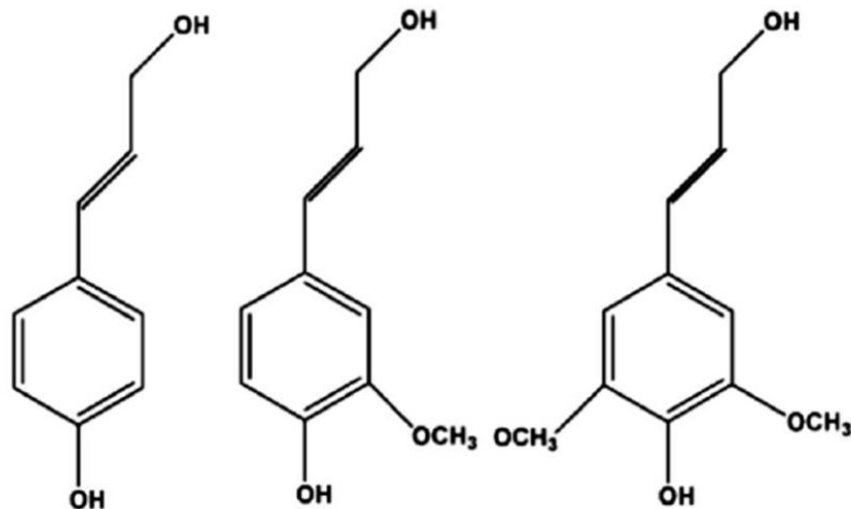
A pirólise da hemicelulose dá origem principalmente à formação de ácido acético e furfural, um aldeído heterocíclico, que devido à sua elevada instabilidade, que reage com compostos fenólicos em meio ácido dos líquidos pirolíticos, originando substâncias poliméricas viscosas e escuras, insolúveis em água, que irão compor o bio-óleo (MESA-PÉREZ, 2004 e SANTOS, 2011).

2.3.3 Lignina

O terceiro componente mais abundante nas biomassas é a lignina, a qual, geralmente, representa 16% a 25 % de sua massa (FERREIRA, 2010). A estrutura da lignina diverge de uma espécie vegetal para outra, mas de forma geral ela atua na cimentação dos tecidos vegetais, conferindo propriedades de elasticidade, resistência mecânica, impermeabilidade e proteção a ataques microbiológicos (SALIBA et. al., 2001).

A lignina está presente na parede celular da biomassa, com estrutura tridimensional, complexa e amorfa ligada a fibras adjacentes de celulose e hemicelulose formando então um complexo lignocelulósico. É constituída por unidades básicas chamadas fenilpropanóides, altamente ramificadas e apresentando grupos funcionais, tais como hidroxila, metoxila e carbonila, conferindo-a elevada polaridade (BASU, 2010; BALAT et. al., 2009). A figura 7 ilustra as unidades monoméricas geralmente encontradas na lignina.

Figura 7 - Unidades monoméricas presentes na lignina



Fonte: MOHAN et. al., 2006.

A pirólise da lignina da origem principalmente a fenóis e outros compostos aromáticos do bio-óleo (CORTEZ, 2008). Além disto, cerca de 30 a 50 % dos componentes que originam o carvão são oriundos da decomposição da lignina que também é responsável pela formação do metanol e parte do ácido acético (ALMEIDA, 2008; SANTOS, 2011; SHEN et al., 2015; MESA-PÉREZ, 2004).

2.3.4 Extrativos

Os extrativos são compostos que podem ser extraídos usando solventes polares (álcoois, água) ou apolares (hexano, tolueno) (MOHAN et al., 2006; ALMEIDA, 2008). Nessa categoria, incluem-se vários compostos de baixa ou de média massa molecular, como: alguns sais, açúcares e polissacarídeos (solúveis em água); ácidos ou ésteres graxos; alcalóides; álcoois de cadeia longa; ceras; gomas; resinas; esteróides; óleos essenciais e compostos fenólicos e glicosídeos (solúveis em solventes orgânicos) (PINO *et. al.*, 2007; SILVÉRIO *et. al.*, 2006; TAPPI, 1997 e RIBEIRO, 2015).

Os teores de extrativos podem variar de 2 % a 5 %, em materiais provenientes de madeiras e podem alcançar níveis de 15 % em algumas espécies tropicais (MIYAUCHI *et. al.*, 2005; ZHANG *et al.*, 2007). Vale ressaltar que sua composição e quantidade relativa dependem de diversos fatores, como espécie, idade e região de procedência, etc. (SANTOS 2011). Os extrativos são responsáveis por determinadas características da biomassa, como: acúmulo de nutrientes, cor, aroma, propriedades abrasivas, resistência natural ao apodrecimento e aos ataques de bactérias, fungos e cupins (MESA-PÉREZ, 2004).

2.3.5 Cinzas

As cinzas, em amostras vegetais de biomassas, representam os minerais presentes na amostra, porém também podem incluir resíduos de produtos usados durante o preparo da amostra e materiais metálicos com os quais ela entrou em contato (RAO, XIANG, 2009; STUTH, 2003 e TAPPI, 2002).

É constituída basicamente por óxidos de cálcio, potássio, sódio, magnésio, silício, ferro, fósforo, cobre, alumínio, manganês, dentre outros (PÉREZ, 2004; BARCELOS, 2016). Sendo que alguns destes elementos são essenciais ao crescimento da madeira, pois íons inorgânicos são absorvidos pelas raízes e transportados para outras partes da planta (ROCHA, 1977 e ALMEIDA, 2008)

Porém, as cinzas são consideradas indesejáveis nos processos industriais, pois em grandes concentrações podem diminuir o poder calorífico e ocasionar perdas energéticas. Vale ressaltar que o contato desse resíduo com partes

metálicas favorece a corrosão diminuindo a vida útil dos equipamentos (RICHARDSON *et. al.*, 2002 e BARCELOS, 2016).

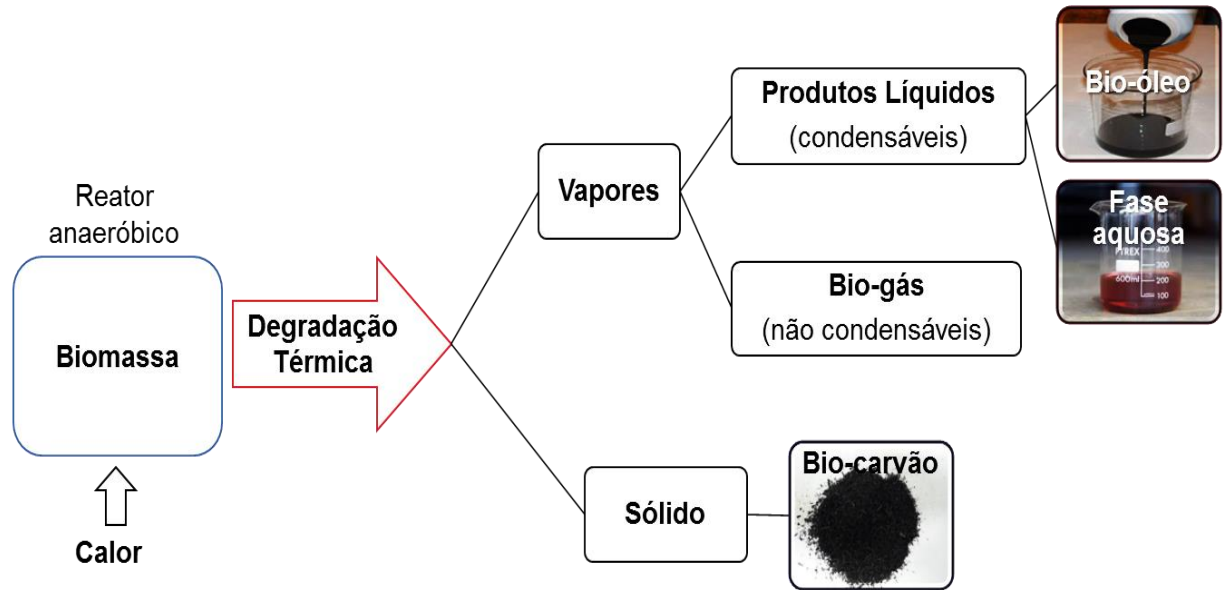
2.4 PIRÓLISE DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A quantidade elevada de constituintes orgânicos da biomassa (isto é, celulose, hemicelulose e lignina) a confere um alto conteúdo energético (YANG, WU e WU, 2014). Dessa forma, a energia solar armazenada em forma de energia química ou bioenergia, devido ao processo de fotossíntese das plantas, pode ser recuperada mediante diversos processos termoquímicos (MESA-PÉREZ, 2005). Dentre os processos mais relevantes, destaca-se a pirólise que é considerada uma das mais promissoras tecnologias de conversão térmica, visto que o processo permite ser direcionado para a produção de um ou outro subproduto (líquido, sólido ou gasoso). Além do que, a possibilidade de produzir insumos químicos, energia limpa e produtos com maior valor agregado, através de fontes renováveis, tornam o processo ainda mais atraente (SANTOS, 2011; GOMÉZ, 2009).

A pirólise consiste na decomposição química de biomassa, pelo calor, na ausência total ou em pequenas quantidades de oxigênio. É um processo constituído por uma série de reações complexas nas quais grandes moléculas decompõem-se em moléculas relativamente menores e mais simples, originando como produtos vapores condensáveis que constituem o bio-óleo e a fase aquosa; vapores não condensáveis, denominados bio-gás, como monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e gás hidrogênio; além de resíduo sólido, composto pelo bio-carvão e cinzas (DINIZ, 2005). Um esquema do processo de pirólise biomassa é apresentado na figura 8.

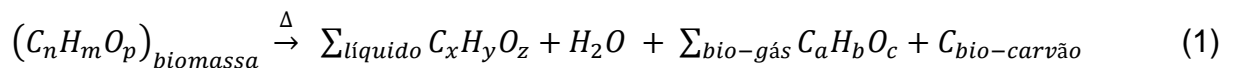
Os produtos líquidos são formados pelo bio-óleo, um líquido de coloração escura constituindo por uma mistura complexa de compostos oxigenados, e pela fase aquosa, com uma quantidade significativa de água, oriunda da umidade da biomassa e das reações (BRIDGWATER, 2003; BRIDGWATER, 2007). O bio-gás é constituído principalmente de monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, gás hidrogênio e hidrocarbonetos leves. Já resíduo sólido denominado o bio-carvão e constituído por carbono e outros materiais inertes (ALMEIDA, 2008; LESSA, 2008; ALVARENGA, 2013).

Figura 8 – Esquema simplificado do processo de pirólise de biomassa



Fonte: Da autora, 2021.

No processo de pirólise da biomassa, moléculas maiores e complexas são reduzidas a moléculas relativamente menores e simples. De acordo com Basu (2010), a equação química que descreve o processo de transformação global da biomassa em bio-carvão, líquidos pirolíticos (bio-óleo e extratos ácidos) e bio-gás é dada pela equação (1).



Durante esse processo ocorre a ruptura de ligações carbono-carbono e a formação de ligações carbono-hidrogênio, ou seja, a pirólise é um processo no qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono e outra parte é oxidada e hidrolisada, dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, que combinados entre si dão origem a moléculas mais complexas, como ésteres, produtos poliméricos, entre outros (MESA-PÉREZ, 2004; ORSINI, 2012).

O processo pirolítico pode ser dividido em cinco etapas, sendo: remoção de umidade (desidratação), além da decomposição dos extrativos, hemicelulose, celulose e lignina (MAZLAN et. al., 2015). Tais etapas ocorrem, em diferentes faixas de temperatura, mas com algumas sobreposições, como esquematizado a seguir (YAMAN, 2004 e YANG, et. al., 2007):

- **Remoção da umidade ou secagem:** temperaturas abaixo de 378 K (105 °C).
- **Decomposição dos extrativos:** na faixa de 373 a 523 K (100 a 250 °C).
- **Decomposição de hemicelulose:** em média na faixa de 523 a 623 K (250 a 350 °C). Decompõe-se mais facilmente do que a celulose ou a lignina, pois é constituída de estrutura amorfa e rica em ramificações que são facilmente removidos da cadeia principal. Sua decomposição produz cetonas e furanos.
- **Decomposição de celulose:** principalmente na faixa de 623 a 773 K (350 a 500 °C), devida a sua estrutura cristalina em uma ordem rígida e com uma estabilidade térmica elevada. Sendo ácidos e aldeídos os principais compostos produzidos pela sua decomposição.
- **Degradação de Lignina:** entre 423 a 1173 K (150 a 900 °C), sendo o componente lignocelulósico de mais difícil decomposição. A decomposição da lignina ocorre em uma faixa mais ampla de temperatura, produzindo fenóis e derivados de fenol.

Dessa forma, a composição da biomassa apresenta um papel importante na distribuição dos produtos da pirólise. A pirólise da celulose envolve a redução do grau de polimerização, a formação de radicais livres, eliminação de água, formação de grupos carbonila, carboxil e hidroperóxidos e o desprendimento de monóxido e dióxido de carbono, deixando um resíduo de finos de carvão (SHAFIZADEH, 1982; EVANS, MILNE; 1987). A hemicelulose gera produtos que compõem o bio-óleo, já a lignina está relacionada à produção de bio-carvão e fenóis (BASU, 2010).

2.4.1 Produtos gerados e aplicações

Os produtos sólidos, gasosos e líquidos formados durante a pirólise possuem alto poder calorífico e têm recebido várias aplicações, tanto na indústria química quanto na geração de energia (SANTOS, 2011).

2.4.1.1 Bio-óleo e fase aquosa

A celulose é uma das principais responsáveis pela formação de líquidos na pirólise. As biomassas que possuem maior teor de celulose apresentam rápida

devolatilização e produzem uma menor quantidade de finos de carvão e maior de produtos líquidos (GARCIA-MARAVÉ *et al.*, 2013).

O bio-óleo é constituído de uma mistura complexa de compostos oxigenados com uma quantidade significativa de água, oriunda da umidade da biomassa e das reações, podendo conter ainda pequenas partículas de carvão e metais alcalinos dissolvidos provenientes das cinzas. Entretanto, sua composição depende do tipo de biomassa, das condições de processo, do equipamento e da eficiência na separação do carvão e na condensação (BRIDGWATER, 2003; BRIDGWATER, 2007).

Um dos produtos pirolíticos mais almejados é o bio-óleo, pois apresenta alto valor calorífico, fácil transporte e armazenamento, possuem baixo conteúdo de nitrogênio e enxofre, além da possibilidade de sua conversão em produtos químicos (APAYDIN-VAROL *et al.*, 2014). Vem sendo utilizado com sucesso em caldeiras e tem mostrado potencial para uso em motores a diesel e turbinas em substituição ao Diesel e óleo combustível, configurando então, um combustível renovável para geração de energia (CZERNICK, BRIDGWATER, 2004; BLOWARE, 2019). Vários produtos químicos incluindo flavorizantes, hidróxi-acetaldeído, resinas, agroquímicos e fertilizantes podem ser também extraídos ou derivados do bio-óleo. Outra alternativa é a sua utilização como um fluido transportador de energia, “*energy carrier*” (BRIDGWATER, 2004; BURGT, 2006). Também surge como matéria-prima alternativa para emulsões para queima, substituição de fenol petroquímico, produção de asfalto e impermeabilizantes (BLOWARE, 2019).

Grande parcela dos produtos provenientes da decomposição da celulose é solúvel em água, e compõe a fase aquosa ácida dos produtos líquidos da pirólise (GARCIA-MARAVÉ *et al.*, 2013). A fase aquosa, também denominada de extrato ácido, tem sido empregada na produção de inseticidas e fungicidas, adubo natural, combustíveis leves e ésteres (BLOWARE, 2019).

2.4.1.2 Bio-gás

O produto gasoso da pirólise consiste principalmente de hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO). Também contém pequena quantidade de dióxido de carbono (CO_2), água, nitrogênio (N_2), hidrocarbonetos como CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 etc. O bio-gás pode ser utilizado como um combustível alternativo renovável para motores de combustão interna e processos de combustão industrial. Os motores comerciais a

gasolina e a diesel podem ser convertidos para operar utilizando combustível gasoso para geração de energia, transporte e outras aplicações (JAHIRUL *et. al*, 2012).

2.4.1.3 Bio-carvão

Durante o processo pirolítico, a degradação térmica da celulose, lignina e hemicelulose resultam numa perda de massa considerável na forma de voláteis, deixando para trás uma matriz de carbono amorfa rígida que é referida como bio-carvão. Ele é constituído basicamente por carbono e cinzas (várias espécies inorgânicas). Apresenta-se principalmente em estruturas aromáticas amorfas ordenadas aleatoriamente e, em sua minoria, como folhas de grafeno cristalinas empilhadas. No entanto, a composição, a estrutura e a proporção de heteroátomos dessas moléculas no bio-carvão dependem de uma variedade de fatores, incluindo materiais de origem e a metodologia de pirólise usada (JAHIRUL *et.al*, 2012).

O *bio-carvão* pode ser utilizado em vários processos industriais, tais como na geração de calor, sendo utilizado em altos-fornos na indústria siderúrgica ou como combustível sólido em caldeiras. Também pode ser utilizado na produção de carvão ativado, fabricação de nanotubos de carbono, produção de gás rico em hidrogênio, adsorvente, como condicionador de solo e até síntese de grafeno após sua purificação (SHAMS *et al.*, 2015 e BLOWARE, 2019).

2.4.2 Fatores que influenciam na pirólise

Segundo Pacioni (2013), durante a pirólise as quantidades, características e composições de seus produtos estão interligados a alguns fatores, tais como:

-Temperatura de pirólise: é a máxima temperatura final do processo pirolítico. Está intrinsecamente ligada ao rendimento e composição dos produtos. Temperaturas elevadas de pirólise proporcionam uma queda na produção do carvão, porém aumentam a produção de bio-gás (BASU, 2010). Já o rendimento máximo de bio-óleo é encontrado, na maioria dos casos, em um ponto de máximo em função da temperatura. Para diversas matérias-primas submetidas à pirólise rápida em diferentes equipamentos, tal ponto situa-se na faixa de 400-550 °C. Temperaturas acima deste valor favorecem reações de gaseificação, as quais promovem o

craqueamento secundário dos condensáveis, aumentando o rendimento de bio-gás em detrimento do bio-óleo (MACEDO, 2012; PÜTÜN *et. al.*, 2007).

-Taxa de aquecimento: Baixas taxas de aquecimento implicam em maiores rendimentos de bio-carvão, pois proporcionam menores taxas de devolatilização e maiores tempos de residência dos voláteis no reator, favorecendo reações secundárias para produção de bio-carvão através da recombinação dos fragmentos da biomassa, também chamadas de reações de carbonização (MACEDO, 2012; PÜTÜN *et. al.*, 2007). Já altas taxas de aquecimento direcionam ao maior rendimento de produtos voláteis, por favorecerem reações de quebra de ligações. Além disto, a alta pressão gerada por esse rápido desprendimento dos voláteis acaba desencadeando outras fragmentações da estrutura do carvão, tornando-o mais poroso (ZANZI *et. al.*, 1995).

-Tempo de residência: altos tempos de residência do gás no interior do reator pirolítico propicia uma maior despolimerização da estrutura da biomassa do resíduo carbonoso já formado, provocando o aumento da volatilização de gases primários (gases de menor peso molecular) e, conseqüentemente, aumentando o rendimento da fração gasosa e diminuindo a proporção da fração sólida (FAGBEMI *et. al.*, 2013; SANTOS, 2013). Porém um baixo tempo de residência do gás minimiza reações secundárias, maximizando a fração líquida. Para altos rendimentos de bio-óleo, embora sejam aceitáveis tempos de residência de até 5 segundos, o ideal é que as reações ocorram em 1 segundo (BASU, 2010).

-Vazão do gás de arraste: a vazão de um gás inerte (geralmente o gás nitrogênio ou argônio) diminui o tempo de residência dos vapores no reator, colaborando para uma máxima produção de bio-óleo. Porém, uma rápida difusão dos vapores pelo fluxo de gás inerte interrompe as reações químicas reduzindo a conversão da biomassa em produtos condensáveis (UZUN *et. al.*, 2005 e SANTOS, 2013).

-Tamanho da partícula: a dimensão e forma das partículas afetam sua taxa de aquecimento, o que influencia na composição dos produtos, de modo que o aumento do tamanho acarreta maior resistência à difusão dos produtos primários favorecendo reações secundárias (MACEDO, 2012). Desta forma, partículas pequenas passam por uma taxa de aquecimento homogênea e com diminuição de reações

secundárias. Já em partículas grandes, a parte central sempre apresenta uma temperatura inferior, logo, a devolatilização na parte central é mais lenta, levando à recombinação dos voláteis, fazendo com que o rendimento do bio-carvão aumente através da produção de partículas maiores (ASADULLAH *et. al.*, 2010).

-Natureza da biomassa: a razão entre os componentes lignocelulósicos e inorgânicos variam com tipo, origem e tempo de cultivo da biomassa. A facilidade de decomposição desses componentes está relacionada à estabilidade térmica de cada estrutura. Sendo assim, a celulose e a hemicelulose proporcionam maiores rendimentos de bio-óleo em relação à lignina (MACHADO, 2013);

-Teor de cinzas da biomassa: a composição do material mineral existente nas cinzas é um importante parâmetro na ocorrência de reações secundárias de pirólise e influencia a reatividade do carvão. Em geral, a matéria mineral reduz o rendimento de bio-óleo, favorece a formação de bio-gás e bio-carvão devido a sua atuação catalítica (MACHADO, 2013).

-Teor de umidade inicial da biomassa: biomassas com baixo teor de umidade requerem menores quantidades de energia para sua evaporação (secagem) e geram bio-óleo de melhor qualidade, pois o calor é utilizado não só para a evaporação endotérmica da umidade, mas também para as reações de decomposição da biomassa (MACHADO, 2013).

-Tipo de reator: dentre os principais reatores utilizados para pirólise estão o de leito fixo e o de leito fluidizado. O reator de leito fluidizado proporciona um aumento no contato fluido-partícula, além de melhorar transferência de calor e massa. Já o reator de leito fixo também proporciona boas características operacionais e simples construção e operação (SANTOS, 2013).

2.4.3 Tipos de pirólise

O processo de pirólise pode ser classificado em diferentes grupos ou tipos, conforme a utilização de diferentes condições de conversão. Durante o processo são sempre formados três produtos (sólido, líquido e gasoso), que diferem apenas nas proporções dependendo dos parâmetros utilizados. Sendo que o tipo de pirólise

escolhido deve ser determinado pelo produto que se quer maximizar ou imprimir determinada característica (HENRIQUES, 2012). As características de alguns dos principais tipos de pirólise são apresentadas a seguir:

-Carbonização ou pirólise lenta: ocorre em baixas temperaturas (menores que 500 °C), velocidades de aquecimento menores que 2 K.s⁻¹ e tempos de residência dos produtos elevados (podendo atingir alguns dias). Tem como finalidade a maximização do resíduo carbonoso como, por exemplo, o carvão vegetal.

-Pirólise convencional: as velocidades de aquecimento são maiores que na pirólise lenta (1 a 10 K.s⁻¹). Já os tempos de residência são semelhantes aos da pirólise lenta, com o objetivo de maximizar a produção de compostos sólidos.

-Pirólise rápida: utilizam-se temperaturas moderadas (aproximadamente 650 °C), velocidades de aquecimento elevadas (10 a 200 K.s⁻¹) e tempos de residência entre 0,5 a 5 s. Os vapores formados são rapidamente condensados com o objetivo de maximizar a fração líquida dos produtos (bio-óleo).

-Pirólise de “flash” ou instantânea: a velocidade de aquecimento é bastante elevada e os tempos de residência menores que dois segundos através da utilização de partículas muito pequenas do material a pirolisar. O objetivo é a produção de compostos líquidos.

A tabela 4 traz a distribuição dos produtos obtidos a partir de diferentes condições nos processos de pirólise.

Tabela 4 – Proporções de produtos obtidos por diferentes processos de pirólise.

Tipo de Pirólise	Tempo de Residência	Taxa de Aquecimento	Temperatura [°C]	Produtos
Carbonização	Horas-dias	Muito baixa	400	Carvão vegetal
Convencional	5-30 min	Baixa	600	Óleo, gás, carvão
Rápida	0,5 – 5 s	Muito alta	650	Bio-óleo
Flash-Líquido	<2 s	Alta	<650	Bio-óleo
Flash-Gás	<2 s	Alta	<650	Produtos químicos, gás
Ultra	<0,5 s	Muito alta	1000	Produtos químicos, gás

Fonte: BRIDGWATER ,1991 *apud* BATISTA Jr., 2017.

Sendo assim, nota-se a tendência de baixas temperaturas de processo e tempos de residência mais longos favorecem a produção de bio-carvão. Temperaturas elevadas e maiores tempos de residência aumentam a conversão da biomassa para bio-gás. Já o processo realizado a temperaturas moderadas e curto tempo de residência otimizam a produção de líquidos.

2.5 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA

Segundo Fogler (2009), a cinética química consiste no estudo das velocidades das reações químicas, ou seja, a velocidade com que a composição química de um sistema é alterada ao longo do tempo, e de seus mecanismos.

Diversas reações ocorrem durante a pirólise e seu estudo cinético é de extrema relevância, sendo a análise termogravimétrica uma ferramenta muito poderosa para essa finalidade. A degradação da biomassa é expressa como a decomposição de seus componentes lignocelulósicos e extrativos, logo, a determinação da sua cinética de decomposição envolve o conhecimento de seus mecanismos de reação (CONESA, 2000 e BATISTA Jr., 2017).

No entanto, o processo de pirólise é complexo, envolvendo muitas reações primárias e secundárias, além de reações competitivas e paralelas. Deste modo, torna-se difícil propor mecanismos para caracterizar com precisão a decomposição da biomassa, e também para compreender a ordem dessas reações (ÓRFÃO *et. al.*, 1999; VIEIRA *et. al.*, 2010). Assim sendo, a pirólise é tipicamente estudada através de modelos cinéticos hipotéticos, nos quais a cinética das reações de decomposição térmica é analisada através de dados experimentais e equações de ajuste de curvas, possibilitando a obtenção dos parâmetros cinéticos (BARNETO *et. al.*, 2009).

Os modelos cinéticos fazem uso da dependência de Arrhenius na temperatura, introduzindo os parâmetros de energia de ativação (E_a), que representa o limiar de energia que deve ser superada para que as moléculas possam reagir e formar produtos e o fator pré-exponencial (K_0), que fornece uma medida de frequência com que ocorrem todas as colisões moleculares independentemente do nível de energia. A determinação destes parâmetros pode ainda, envolver cálculos que necessitem ser resolvidos através de análises computacionais (FERREIRA, 2012; ALVARENGA, 2013 e SANTOS, 2011).

2.5.1 Termogravimetria

A análise termogravimétrica é muito utilizada para determinação dos parâmetros cinéticos da pirólise, como a energia de ativação, constantes de reação e fator pré-exponencial. É de suma importância o conhecimento da cinética de decomposição térmica da biomassa para o planejamento do processo, especialmente para um projeto adequado de um reator pirolítico (CARVALHO, 2016).

De acordo com Ionashiro (2005), a termogravimetria é uma técnica que mede as variações de massa de um material, em função da temperatura e do tempo, em uma atmosfera controlada. A temperatura e outras condições experimentais são bem controladas e conhecidas durante a análise termogravimétrica, conferindo a esse método uma alta precisão (VÁRHEGYI *et. al.*, 2019).

A obtenção de dados consistentes requer que as limitações de transferência de calor e de massa possam ser negligenciadas, pois, do contrário, a cinética aparente do processo, seria conduzida a valores de energia de ativação e taxas consideravelmente inferiores aos valores reais (DI BLASI, 2008).

De acordo com Di Blasi (2008), as principais análises térmicas empregadas para estudo do comportamento cinético das reações pirolíticas são: termogravimetria (TG) e a termogravimetria diferencial (DTG).

-Análise termogravimétrica (TG): consiste na avaliação da perda de massa de um material, resultante de transformações físicas ou químicas, em função do tempo ou temperatura, em uma atmosfera controlada, geralmente com a utilização de gases inertes (ALVARENGA, 2013). Através desta análise é possível estimar parâmetros cinéticos para se conhecer os efeitos da temperatura e os vários mecanismos de reações ocorridos durante a pirólise (MIRANDA, 2011). As análises termogravimétricas podem ser isotérmicas, nas quais o material é aquecido por uma temperatura constante durante um determinado tempo; semi-isotérmica, a temperatura é mantida constante a partir do momento em que ocorre a perda de massa da amostra; dinâmicas (não isotérmicas) onde o material é aquecido a uma taxa de temperatura constante (CARDOSO, 2012 e RIEGEL *et. al.*, 2008).

-Termogravimetria diferencial (DTG): fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica de perda de massa em função do tempo ou temperatura (ALVARENGA, 2013). Os picos observados são relacionados a cada etapa de variação de massa e ajudam a esclarecer o mecanismo da degradação do material, possibilitando uma melhor precisão no intervalo de temperatura, indicando ainda a temperatura em que a velocidade de decomposição é máxima. Dentre os principais parâmetros fornecidos pela DTG estão a temperatura inicial de cada decomposição; a temperatura em que a velocidade de cada decomposição é máxima; a temperatura final de decomposição e a massa perdida da amostra, que é proporcional à área abaixo de cada pico (ZANATTA, 2012).

2.5.2 Modelo de reação global

O modelo de reação global é uma representação simplificada da decomposição primária e é baseado em reações com um componente ou em apenas um estágio (FREITAS *et al.*, 2016). Neste modelo, uma curva da derivada da perda de massa (DTG) é aproximada por apenas um pico que é ajustado para a parte central da curva DTG, assim considera-se que a biomassa é degradada como um todo com apenas uma velocidade de reação, que é descrita pela equação de Arrhenius (HUANG *et al.*, 2013).

O valor da energia de ativação global pode ser calculado por meio da linearização da equação da taxa de reação ou por um ajuste não linear sobre a equação da taxa de reação e assim obter os valores dos parâmetros cinéticos: energia de ativação, fator pré-exponencial e a ordem de reação (SANTOS, 2011).

Este modelo não é capaz de reproduzir todas as características da curva DTG para pirólise, visto que apresenta apenas um pico de degradação e experimentalmente são observados dois ou três picos (WHITE *et al.*, 2011; XAVIER, 2016). Entretanto, tem sido muito empregado como meio de encontrar a energia de ativação total do processo (SANTOS, 2011).

2.6 PIRÓLISE COM ADIÇÃO DE CLORETO DE MAGÉSIO

Os sais inorgânicos vêm apresentando uma significativa atividade catalítica no processo de pirólise, além de boa disponibilidade e baixo custo. Esses aditivos

podem provocar uma redução da temperatura de pirólise, maior estabilidade química e física, priorizar o rendimento de componentes alvo, além de melhorar a miscibilidade do bio-óleo em combustíveis fósseis (SANTANA JÚNIOR, 2013; CARVALHO, 2016).

Santana Júnior (2013), estudou a pirólise de casca de soja com adição de $MgCl_2$. Por meio de análise termogravimétrica, notou que a adição desse sal inorgânico provocou uma redução da temperatura de degradação das amostras e também a redução da energia de ativação.

Cardoso (2012), observou que a pirólise de tabaco com adição 10% (m/m) de cloreto de magnésio ($MgCl_2$) gerou vapores pirolíticos com conteúdos mais expressivos de ácido acético e furfural.

Carvalho (2016), também notou um aumento do conteúdo de furfural ao realizar pirólise rápida de bagaço de sorgo sacarino com adição $MgCl_2$.

Wan *et al.* (2009), realizaram pirólise assistida por micro-ondas da palha de milho e madeira de álamo impregnados com $MgCl_2$ e também observaram alta seletividade catalítica para produção de furfural. Sendo, o furfural muito empregado como solvente no refino de óleos e também como herbicida e fungicida.

Li *et al.* (2014), além de notar ação catalítica do cloreto de magnésio para produção de furfural e ácido acético, observou uma melhora na qualidade do bio-carvão com o crescimento dos poros e aumento de sua área superficial específica.

Zamboni *et al.* (2011) e Liu *et al.* (2013) observaram que metais alcalinos e metais alcalino-terrosos podem imobilizar moléculas contendo carbono por meio do efeito de adsorção. Logo, supõe-se que alguns compostos devem ser formados, recobrando a superfície do bio-carvão, impedindo a liberação de pequenos compostos orgânicos. Outra hipótese é que metais alcalinos poderiam gerar complexos com grupos hidroxila, formados durante a produção de bio-carvão, suprimindo a devolatilização de compostos orgânicos (Jr, 1967).

Segundo Liu *et al.* (2015), a presença de $MgCl_2$ altera significativamente os mecanismos de reação da pirólise da celulose e aprimora a reticulação de grupos hidroxila, enfraquecendo a redes de ligação de hidrogênio. A interação entre os íons Mg^{+2} e o oxigênio da molécula de celulose pode causar a quebra de suas ligações glicosídicas. Sendo assim, aumenta-se a porção insolúvel em meio aquoso do produto formado, favorecendo a formação de carvão (YU, LIU e WU; 2013).

3 METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho consistiu no preparo da fibra de coco e da casca de cebola tanto para análises físico-químicas, quanto para os testes de pirólise. Para isso foram realizadas análise granulométrica e de forma das partículas; análise imediata a fim de determinar os teores de umidade (*in natura*), voláteis, cinzas e carbono fixo; análise lignocelulósica para obtenção dos teores de extrativos, lignina, celulose e hemicelulose. Também se efetuou a análise termogravimétrica de ambas as biomassa com teores de 0, 5 e 10 % (m/m) de $MgCl_2$. Os dados obtidos foram utilizados em ajustes pelo modelo de Reação Global Reparametrizado para obtenção de parâmetros cinéticos. Por fim, foram realizados testes de pirólise em reator de leito fixo para ambas as biomassas puras e com a adição de $MgCl_2$, com intuito de avaliar os efeitos da temperatura e da adição do sal sobre os produtos.

3.1 PREPARO DAS BIOMASSAS

Os resíduos de coco verde foram coletados em quiosques na cidade de Uberaba após o consumo de sua água (albúmen líquido). Foram retirados o epicarpo, albúmen sólido e endocarpo do fruto, restando apenas o mesocarpo, ou seja, a fibra do coco. Posteriormente essa fibra foi desfiada manualmente e disposta em recipiente de alumínio, o qual foi levado à estufa de convecção natural para secagem por 24 horas a 60 °C.

Com auxílio de uma tesoura, a fibra de coco seca teve seu tamanho reduzido e em seguida foi moída em moinho de facas (*Fortinox*[®], modelo *Star FT50*) até atingir dimensões inferiores a 1 mm. Já as cascas de cebola foram coletadas em varejões da cidade de Uberaba e secas em estufa de convecção natural por 24 horas a 60 °C e, posteriormente, também foram moídas até atingir dimensões menores que 1 mm.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

3.2.1 Análise granulométrica e de forma

As partículas de fibra de coco e casca de cebola, previamente secas e moídas, foram analisadas quanto aos seus tamanhos, através de peneiramento por

agitação mecânica e a sua forma, através análise de imagem utilizando o *software ImageJ*[®].

Para a distribuição granulométrica de cada biomassa, utilizou-se uma base vibratória na qual foi disposto um fundo e sobre ele foram empilhadas uma sequência de peneiras previamente limpas e pesadas, em ordem crescente de abertura de 355 µm a 1 mm, ou seja, a de menor diâmetro de abertura se encontrava abaixo na pilha e a de maior acima.

Uma amostra de cada biomassa previamente quarteada foi disposta sob a peneira superior, com maior diâmetro de abertura, e a vibração foi ligada por dez minutos, fazendo com que as partículas com dimensões acima ou iguais aos da abertura de malha das peneiras ficassem retidas nestas. Posteriormente, cada peneira foi pesada e a massa das partículas retidas em cada patamar foi calculada. Sendo assim, obteve-se a representação da dimensão das partículas através da fração mássica retida em cada intervalo de tamanho. Tal procedimento foi realizado em triplicata para cada biomassa.

A análise granulométrica foi realizada através de modelos estatísticos de distribuição granulométrica, que relacionam a quantidade de material retido em cada peneira ao tamanho de suas partículas. Deste modo, os modelos estatísticos de *Gates-Gaudin-Shaumann* (GGS), *Rosin-Rammler-Bennet* (RRB) e *Sigmóide* utilizados neste trabalho, descritos na tabela 5, relacionam a quantidade de partículas com suas dimensões.

Tabela 5 – Modelos estatísticos de distribuição granulométrica.

Nome	Modelo	Equação
<i>Gates-Gaudin-Shaumann</i> (GGS)	$X_i = \left(\frac{D_i}{D_{100}}\right)^n$	(2)
<i>Rosin-Rammler-Bennet</i> (RRB)	$X_i = 1 - \exp\left[-\left(\frac{D_i}{D'}\right)^n\right]$	(3)
<i>Sigmóide</i>	$X_i = \left[1 + \left(\frac{D_{50}}{D_i}\right)^n\right]^{-1}$	(4)

Fonte: Adaptado de Cremasco (2014).

Sendo, D_i a dimensão característica de cada amostra e X_i a fração acumulada de massa das partículas menores que D_i . Os parâmetros D_{100} , D' e D_{50} são

relacionados aos diâmetros característicos obtidos por cada modelo correspondente, já os parâmetros n os adimensionais de cada modelo (CREMASCO, 2014).

Também foram calculados os diâmetros de Sauter (D_s) das biomassas, pois, segundo Cremasco (2014), o diâmetro de Sauter apresenta uma medida mais precisa que a média ponderada para a determinação do diâmetro médio das partículas, pois utiliza a abertura média das peneiras (D_i) e as frações mássica retida das amostras (x_i), como descrito na equação (5).

$$D_s = \frac{1}{\sum \left(\frac{x_i}{D_i} \right)} \quad (5)$$

Já o diâmetro equivalente (D_{eq}), pode ser definido como o diâmetro da esfera que apresenta mesmo comportamento de empacotamento que a partícula não-esférica (SANTOS, 2011). Sendo assim, os diâmetros equivalentes das partículas de fibra de coco e casca de cebola foram calculados a partir da equação (6).

$$D_{eq} = \left\{ \frac{D_s}{\phi_i^{2,785} \exp[2,946(1-\phi_i)]} \right\} \quad (6)$$

onde, ϕ_i é a esfericidade das partículas e foi calculada pela razão entre seu diâmetro inscrito e o diâmetro circunscrito.

Para obtenção desses diâmetros utilizou-se o *software ImageJ*[®], no qual foram analisadas as dimensões das partículas de cada biomassa a partir de uma fotografia comum obtida por câmera com resolução de 13 megapixels (Apêndice A).

3.2.2 Densidade bulk

A densidade bulk foi determinada em triplicata para cada biomassa. Para isto, as partículas foram inseridas em uma proveta graduada de 100 ml, até serem compactadas. Sendo assim, pode-se determinar a densidade bulk através da razão entre a massa das partículas e o volume por elas ocupado.

3.2.3 Densidade real

A técnica de picnometria a gás consiste na medida da variação entre a pressão no interior de uma câmara de gás vazia de volume conhecido, em relação à

pressão em uma câmara idêntica contendo a amostra a ser analisada, visando à determinação do volume verdadeiro das partículas. Para essa finalidade geralmente é empregado o gás hélio, já que o tamanho pequeno de seus átomos confere maior capacidade de penetração nos poros das partículas, além de ser um gás inerte (MOURA e FIGUEIREDO; 2002).

Sendo assim, através da variação de pressão nas câmaras causada pela injeção de gás hélio foi possível determinar o volume ocupado pelas partículas de fibra de coco e posteriormente de casca de cebola. Conhecendo-se a massa das amostras, suas densidades reais foram calculadas pela razão entre a sua massa e o volume real obtido através da picnometria a gás.

3.2.4 Densidade aparente

As densidades aparentes (ρ_{ap}) da fibra de coco e da casca de cebola foram determinadas por meio de picnometria líquida. Sendo empregada nessas análises o éter de petróleo ($\rho = 0,650 \text{ g.ml}^{-1}$) como fluido para picnometria.

Inicialmente, obteve-se a massa de um picnômetro limpo e seco de volume conhecido. Posteriormente, adicionou-se uma pequena quantidade de biomassa, previamente pesada, ao interior do picnômetro e anotou-se a massa do conjunto. Em seguida, adicionou-se éter de petróleo até atingir metade do volume da vidraria. Esse conteúdo foi homogeneizado para eliminar bolhas de ar e, por fim, completou-se o volume com éter de petróleo e mediu-se a massa do conjunto.

A massa de éter de petróleo adicionada foi calculada pela diferença entre a massa do picnômetro com éter e biomassa e massa do picnômetro apenas com a biomassa. Determinada a massa de éter de petróleo adicionado, calculou-se seu volume através de sua densidade. Dessa forma, determinou-se a densidade aparente da fibra de coco e casca de cebola pela equação (7).

$$\rho_{ap} = \frac{m_p}{V_p - V_e} = \frac{m_p}{V_{biomassa}} \quad (7)$$

sendo, m_p a massa de partículas, V_p o volume do picnômetro, V_e o volume de éter de petróleo adicionado e $V_{biomassa}$ o volume ocupado pela biomassa.

3.2.5 Análise imediata

Tanto a fibra de coco como a casca de cebola foram submetidas à análise imediata a fim de determinar os teores de umidade (*in natura*), cinzas, voláteis e carbono fixo.

3.2.5.1 Teor de umidade

Os teores de umidade ($TU\%$) foram determinados a partir de seu valor médio para 20 amostras de casca de cebola e de fibra de coco. Foram dispostos $2\pm 0,01$ g de biomassa em um béquer, o qual foi levado à estufa de convecção natural a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas ou até alcançar uma massa constante. Em seguida, a amostra foi retirada da estufa e levada ao dessecador até atingir temperatura ambiente. Os teores de umidade, para cada biomassa, foram calculados pela equação (8), ou seja, através da diferença percentual entre a massa inicial e após a secagem (SANTANA Jr., 2013 e CUNHA *et. al*, 2015).

$$TU\% = \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad (8)$$

onde; m_i é massa inicial da biomassa em *in natura* (g) e m_f a massa final após a secagem (g).

A temperatura baixa de secagem das biomassas foi adotada para evitar a volatilização de componentes diferentes da água (CUNHA, 2015).

3.2.5.2 Teor de cinzas

Os teores de cinzas ($TC\%$) foram determinados em triplicata para cada biomassa. Num cadinho, previamente calcinado e resfriado, foram dispostos $2\pm 0,02$ g de biomassa seca e triturada. O conjunto foi aquecido na mufla a $600\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ com taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, permanecendo nesta temperatura por 3 horas. Posteriormente, o conjunto foi resfriado naturalmente no interior da mufla e ao atingir temperatura ambiente, foi pesado.

O teor de cinzas foi calculado, como indica a equação (9), pela razão entre as massas da amostra depois e antes do aquecimento (MORAIS, 2010).

$$TC\% = \frac{m_c}{m_i} \quad (9)$$

onde; m_c é a massa de cinzas (g), ou seja, a massa final após o aquecimento e m_i a massa inicial da amostra (g).

3.2.5.3 Teor de voláteis

O teor de voláteis ($TV\%$) foi determinado em triplicata para fibra de coco e casca de cebola dispondo 1 g da biomassa seca em um cadinho, previamente calcinado e resfriado, o conjunto foi rapidamente tampado e inserido na mufla. Posteriormente foi aquecido até 950 ± 20 °C, permanecendo nessa temperatura por sete minutos. Findo o aquecimento, a mufla foi desligada e o conjunto permaneceu em seu interior resfriando até atingir a temperatura ambiente. O teor de voláteis foi calculado pela equação (10), ou seja, através da diferença percentual entre a massa inicial (m_i) e final (m_f) (NBR 8112/86; ASTM E872-82).

$$TV\% = \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad (10)$$

3.2.5.4 Teor de carbono fixo

O teor de carbono fixo ($T_{carb}\%$) de cada biomassa foi determinado por diferença, como apresentado na equação (11) (NBR 8112/26; ASTM D3172).

$$T_{carb}\% = 100 - TV\% - TC\% \quad (11)$$

3.2.6 Composição lignocelulósica

A determinação dos teores dos constituintes lignocelulósicos (lignina, celulose e hemicelulose), bem como de extrativos foram realizados em duplicata para cada biomassa de acordo com a metodologia proposta por Morais *et al.* (2010).

3.2.6.1 Teor de extrativos

Para esse procedimento utilizou-se um sistema de extração constituído por um balão volumétrico acoplado a um extrator Soxhlet e a um condensador, como ilustrado na figura 9.

Figura 9 – Sistema de extração



Fonte: Da autora, 2021

Ao balão de vidro, adicionou-se 150 ml da mistura 2:1 (v/v) de Tolueno: Etanol e foi conectado ao extrator Soxhlet. No interior do extrator Soxhlet foi inserido um cartucho contendo 4 g de fibra de coco ou casca de cebola secas e moídas. Posteriormente, o conjunto balão – extrator foi colocado em uma manta aquecedora e conectado ao condensador. Ajustou-se o aquecimento da manta para que houvesse 6 refluxos por hora, durante 4 horas de extração (MORAIS *et al*, 2010).

Decorrido esse tempo, o balão contendo a mistura etanol: tolueno e os extrativos foram desacoplados do sistema, e a biomassa remanescente no cartucho foi transferida para uma placa de Petri, previamente limpa e de massa conhecida. Para uma transferência integral da biomassa, o cartucho foi lavado com pequenos volumes da mistura de solventes frescos.

Em seguida, o recipiente foi levado para estufa a 105 ± 2 °C por 1 hora. Posteriormente, o conjunto foi arrefecido em um dessecador por 30 minutos e a biomassa livre de extrativos, pesada (MORAIS *et al*, 2010).

O teor de extrativos ($TE\%$) foi calculado através da equação (12):

$$TE\% = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \cdot 100 \quad (12)$$

em que m_1 é a massa inicial da biomassa seca (g), m_2 é a massa final da biomassa seca e sem extrativos (g).

3.2.6.2 Teor de lignina

O teor de lignina insolúvel foi determinado pelo método Klason. Para isso, 1 g da biomassa seca e sem extrativos a ser analisada foi disposta num Becker e adicionado 17 ml de ácido sulfúrico 72% (m.m⁻¹). Posteriormente, a amostra foi levada a um agitador magnético por 2 horas e a mistura resultante foi posta em repouso por 24 horas (MORAIS *et al*, 2010).

Após as 24 horas de repouso, a amostra foi transferida para um balão de 1 L contendo 345 ml de água destilada, o qual foi conectado a um condensador de bolas. O sistema foi disposto em uma manta de aquecimento e a solução foi mantida sob refluxo por 4 horas, contados a partir do início da fervura. Em seguida, o sistema foi resfriado naturalmente até a temperatura ambiente (MORAIS *et al*, 2010).

Findo essa etapa, o conteúdo do balão (lignina insolúvel) foi filtrado em funil de vidro (ASTM tipo C) e seco em estufa, a 105± 2 °C, até massa constante. O teor de lignina insolúvel (TL%) foi calculado conforme a equação (13):

$$TL\% = \left(\frac{m_1}{m_2}\right) \cdot 100 \quad (13)$$

onde; m_1 é a massa seca de lignina insolúvel (g) e m_2 a massa inicial da amostra (g).

Já para a determinação da lignina solúvel, foi utilizado o filtrado obtido, no qual se fez uma varredura da absorbância de 280 nm (A_{280}) a 215 nm (A_{215}) em um espectrômetro UV/VIS (MORAIS *et al*, 2010).

O teor de lignina solúvel (TL_s%) foi calculado pela equação (14):

$$TL_s\% = \frac{4,53 A_{215} - A_{280}}{300} \cdot 100 \quad (14)$$

Tal procedimento foi realizado em duplicata tanto para fibra de coco, quanto para a casca de cebola.

3.2.6.3 Teor de celulose

De acordo com a metodologia proposta por Moraes *et al.* (2010), primeiramente determinou-se o teor de holocelulose das biomassas. Desse modo,

em um Erlenmeyer de 250 ml, adicionou-se 3 g de fibra de coco ou casca de cebola, secas e sem extrativos, a 120 ml de água destilada. Na sequência, em uma capela de exaustão de gases, o conjunto foi disposto em banho-maria na temperatura de 70 ± 2 °C com agitação, utilizando uma chapa de aquecimento com agitação. Logo em seguida, adicionou-se 1 ml de ácido acético glacial e 2,5 g de hipoclorito de sódio e posteriormente o Erlenmeyer foi vedado para evitar o vazamento de gás cloro produzido na reação (figura 10).

Figura 10 – Sistema de extração de holocelulose.



Fonte: Da autora, 2021.

Após uma hora de agitação e aquecimento constante, adicionou-se uma nova alíquota de ácido acético glacial e hipoclorito de sódio, repetindo-se o procedimento novamente na próxima hora. Posteriormente, o sistema foi mantido sob aquecimento por mais 3 horas.

Em seguida, a solução foi resfriada em banho de gelo até 10 °C e então filtrada à vácuo em funil de vidro nº 2. Durante a filtração, o resíduo fibroso foi lavado com água destilada a 5 °C até que apresentasse coloração esbranquiçada.

Posteriormente, levou-se o resíduo fibroso à estufa em 105 ± 3 °C até que sua massa permanecesse constante.

O teor de holocelulose ($T_{Hol}\%$) foi calculado pela equação 15:

$$T_{Hol}\% = \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \cdot 100 \quad (15)$$

na qual, m_1 é a massa seca de holocelulose (g) e m_2 é a massa seca de amostra (g).

O teor de celulose foi determinado adicionando-se 15 ml de solução de NaOH (17,5% m.m⁻¹) à 1 g de holocelulose seca em um almofariz, que foi mantida em repouso por 2 minutos. Posteriormente, a amostra foi macerada por 8 minutos e em seguida, adicionou-se 40 ml de água destilada e procedeu-se sua filtração à vácuo em funil de vidro sinterizado n° 2. O resíduo sólido foi então levado à estufa a 105±2 °C até que fosse mantida uma massa constante. Sendo essa análise realizada em duplicata para ambas as biomassas (MORAIS *et al*, 2010).

O teor de celulose (TC%) foi calculado através da equação (16):

$$TC\% = \left(\frac{m_1}{m_2}\right) \cdot 100 \quad (16)$$

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

3.2.6.4 Teor de hemicelulose

Os teores de hemicelulose (TH%) da fibra de coco e da casca de cebola foram determinados, a partir da diferença entre os teores de holocelulose e celulose das respectivas biomassas, conforme a equação (17):

$$TH\% = T_{Hol}\% - TC\% \quad (17)$$

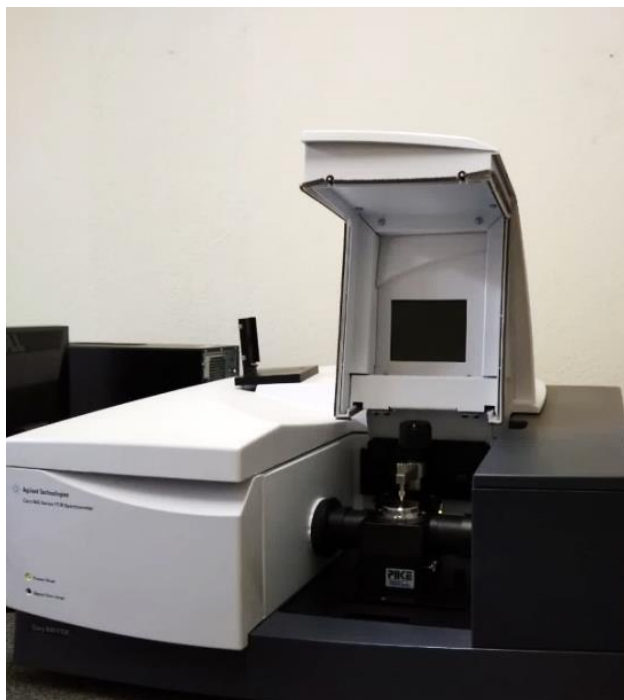
3.2.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho das biomassas e produtos das extrações

A fibra de coco seca e a casca de coco, bem como suas cinzas e as amostras finais utilizadas para determinação dos teores de extrativos, lignina, holocelulose (composta por celulose e hemicelulose) e celulose foram caracterizadas através de espectros de infravermelho para determinação dos principais grupos funcionais presentes nessas matérias. As análises foram realizadas em espectrômetro de infravermelho por Transformação de Fourier (FT-IR) da marca *Agilent* modelo *Cary 600* (figura 11) no Laboratório de Filmes Finos na Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM) no modo ATR para medida de absorbância.

Após realizar o branco (*background*) do equipamento, depositou-se uma pequena quantidade do material no porta amostra, posteriormente a ponteira foi pressionada contra a amostra, em seguida realizou-se a leitura da absorbância na

faixa de $4000-700\text{ cm}^{-1}$ com 32 scans.min^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . Esse procedimento foi replicado para cada tipo de amostra.

Figura 11 – Espectrômetro utilizado nas análises



Fonte: Da autora, 2021.

Posteriormente, os grupos funcionais presentes nas amostras foram identificados de acordo com os picos nas regiões características de absorvância relativas a cada componente, com base na literatura.

3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A termogravimetria foi realizada em um analisador termogravimétrico *Shimadzu DTG-60 (Shimadzu Termogravimetric Analyzer)*, na Universidade Federal do Espírito Santo, Campus São Mateus.

Os ensaios termogravimétricos dinâmicos foram conduzidos na faixa média de temperatura de 30 a 900 °C ($303,15$ a $1173,15\text{ K}$) e em atmosfera inerte com fluxo contínuo de gás nitrogênio, com vazão de 50 ml.min^{-1} .

Nesses experimentos foram analisadas amostras de fibra de coco e casca de cebola, previamente secas e moídas, empregando taxas de aquecimento 20 , 30 , 40 e 50 °C.min^{-1} .

Visando avaliar e prever os efeitos termogravimétricos da adição de $MgCl_2$ durante o processo pirolítico a ser realizado, também foram conduzidas a análise de amostras de ambas as biomassas com adição de 5 e 10 % (m.m⁻¹) de $MgCl_2$, utilizando a taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹. Sendo assim, foram obtidas as curvas da perda de massa (TG) e derivada da perda de massa (DTG) com a elevação da temperatura para as amostras.

3.4 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO

As cinéticas da degradação térmica da fibra de coco e casca de cebola pura e com adição de 5 e 10 % (m.m⁻¹) de $MgCl_2$ foram estudadas através de ensaios termogravimétricos dinâmicos. No preparo das amostras contendo o sal foram utilizadas soluções aquosas contendo o teor de $MgCl_2$ desejado (5 ou 10% massa de $MgCl_2$ / massa de biomassa) e a biomassa foi, então, embebida com tal solução e seca à 60°C até atingir massa constante.

Para a análise cinética da decomposição das biomassas se utilizou o modelo cinético de Reação Global Reparametrizado (RGR) disponível na literatura com o objetivo de avaliar seu ajuste aos dados experimentais e estimar seus parâmetros utilizando o Algoritmo de Evolução Diferencial (SANTOS, 2011). Os parâmetros desconhecidos do modelo foram estimados pela avaliação dos dados experimentais, através do método de mínimos quadrados não linear. Em seguida, as funções objetivo a serem minimizadas, foram obtidas pelas curvas da perda de massa e derivada da perda de massa, através das equações (18) e (19) respectivamente.

$$O.F._{TG} = \sum_{j=1}^N (m(t)_j^{obs} - m(t)_j^{calc})^2 \quad (18)$$

$$O.F._{DTG} = \sum_{j=1}^N (dm/dt)_j^{obs} - (dm/dt)_j^{calc})^2 \quad (19)$$

Os desvios obtidos entre os dados experimentais das curvas TG e DTG em relação aos valores calculados pelo modelo RGR, para o melhor conjunto de parâmetros, foram dados em porcentagem da média mais alta como observado na equação (20) para os dados de TG e na equação (21) para DTG.

$$FIT_{TG}(\%) = 100\sqrt{(O.F._{TG})/N}/\max(|m_j^{obs}|) \quad (20)$$

$$FIT_{DTG}(\%) = 100\sqrt{(O.F._{DTG})/N}/\max(|(dm/dt)_j^{obs}|) \quad (21)$$

3.4.1 Modelo de Reação Global Reparametrizado (RGR)

A partir dos dados TGA, a conversão (X) das biomassas foram calculadas de acordo com a equação (22):

$$X = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (22)$$

onde; m_0 é a massa inicial, m_∞ é a massa residual final e m_t é a massa instantânea da biomassa.

Sendo assim, a taxa de conversão para uma única reação pode ser calculada pela equação (23), sendo a função relacionada à conversão de ordem n dada pela equação (24):

$$\frac{dX}{dt} = f(x) \cdot k(T) \quad (23)$$

$$f(x) = (1 - X)^n \quad (24)$$

A equação de Arrhenius é utilizada para representar o efeito da mudança de temperatura em taxa constante, a partir dos dados termogravimétricos (BATISTA Jr, 2017). Logo, na equação (23) considera-se que a constante $k(T)$ segue a equação de Arrhenius, dada pela equação (25), na qual k_0 é o fator pré-exponencial, Ea é a energia de ativação, R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura da amostra, logo.

$$k(T) = k_0 e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (25)$$

Os parâmetros cinéticos podem apresentar uma não linearidade paramétrica, logo, a utilização de um modelo com parâmetros reparametrizados torna-se atraente para a estimação dos parâmetros (SANTOS, 2011). Sendo assim, Silva (2019) reparametrizou as constantes cinéticas do modelo global, definindo k_0^* na temperatura de referência (T^*) de 273 K, como indicado na equação (26):

$$k_0^* = k_0 \cdot e^{\left(\frac{-Ea}{RT^*}\right)} \quad (26)$$

Isolando-se a constante cinética k_0 , obtêm-se a equação (27).

$$k_0 = \frac{k_0^*}{e^{\left(\frac{-Ea}{RT^*}\right)}} \quad (27)$$

Substituindo a equação (27) na equação (25), obtêm-se a equação (28):

$$k(T) = k_0^* \cdot \exp\left[\frac{-Ea}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right] \quad (28)$$

Sendo,

$$k_0^* = \exp(\omega) \quad (29)$$

$$\frac{Ea}{R} = \exp(\gamma) \quad (30)$$

$$T' = \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right) \quad (31)$$

Substituindo as equações (29), (30) e (31) na equação (28), têm-se:

$$k(T) = \exp(\omega) \cdot \exp[-\exp(\gamma) \cdot T'] \quad (32)$$

Logo, substituindo a função de conversão, equação (24), e a constante cinética reparametrizada, equação (32), na taxa de conversão da reação global (23), têm-se a equação (33):

$$\frac{dX}{dt} = (1 - X)^n \cdot \exp(\omega) \cdot \exp[-\exp(\gamma) \cdot T'] \quad (33)$$

3.5 PIRÓLISE EM REATOR DE LEITO FIXO

A pirólise da fibra de coco e da casca de cebola, previamente secas e moídas, foram realizadas separadamente em reator de leito fixo. Nos experimentos, foram avaliados os efeitos do tipo de biomassa, da temperatura de pirólise e do teor do aditivo $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (cloreto de magnésio) adicionado as biomassas, em relação a quantidade dos produtos líquidos (bio-óleo e extrato ácido), sólidos (bio-carvão) e gasosos (bio-gás) produzidos.

Desse modo, para a avaliação experimental da pirólise da fibra de coco e da casca de cebola foi desenvolvido um planejamento fatorial 2^2 com intuito de analisar o efeito da temperatura de pirólise a 350 e 450 °C, além do teor mássico de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de 0 e 10 % (em relação a massa da biomassa), com duas réplicas no ponto central (400° C e 5 % de MgCl_2). Logo, foram realizados seis experimentos de pirólise para cada biomassa, totalizando doze testes.

Na tabela 6, encontram-se os níveis das variáveis a serem analisadas e na tabela 7 a matriz de planejamento experimental com os 4 experimentos e as 2 réplicas no ponto central. Tal planejamento foi utilizado na pirólise de ambas às biomassas.

Tabela 6 – Níveis das variáveis analisadas.

Fator avaliado	-1	0	+1
Biomassa	Coco	-	Cebola
Temperatura de pirólise	350°C	400°C	450°C
Teor de MgCl₂	0%	5%	10%

Tabela 7 – Matriz de planejamento dos experimentos de pirólise.

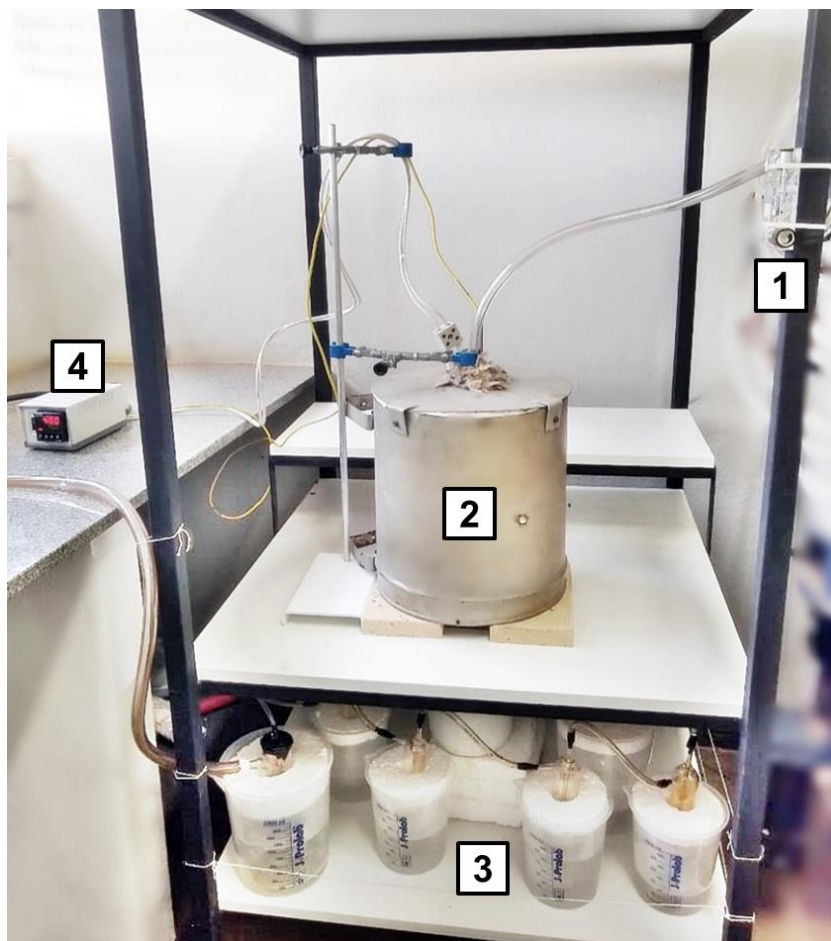
Experimento	Biomassa	Temperatura de pirólise	Concentração de MgCl₂		
1	Coco (-1)	350 °C	(-1)	0 %	(-1)
2		350 °C	(-1)	10%	(+1)
3		450 °C	(+1)	0%	(-1)
4		450 °C	(+1)	10%	(+1)
5		400 °C	(0)	5%	(0)
6		400 °C	(0)	5 %	(0)
7	Cebola (+1)	350 °C	(-1)	0 %	(-1)
8		350 °C	(-1)	10 %	(+1)
9		450 °C	(+1)	0 %	(-1)
10		450 °C	(+1)	10 %	(+1)
11		400 °C	(0)	5 %	(0)
12		400 °C	(0)	5 %	(0)

Para ambas as biomassas, as pirólises foram realizadas em um reator tubular de quartzo com 20 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro, que era inserido no interior de um forno tubular com resistência elétrica embutida de potência máxima de aproximadamente 3000 W, operando em 220 V. Sua resistência era conectada a um controlador de temperatura digital PID marca ANOVA modelo N1100-USB. No interior do forno era inserido um termopar tipo K conectado ao controlador para medição da temperatura ao longo do processo pirolítico. À entrada do reator era

conectada por mangueira atóxica a um rotâmetro, que controlava a vazão de gás nitrogênio fornecido por um cilindro do gás.

Para os experimentos pirolíticos realizados na temperatura de 350 °C, a saída do reator foi conectada a uma mangueira atóxica, já para as temperaturas de 400 e 450 °C a saída do reator foi conectada a um cilindro de vidro e a vedação dessa junção foi realizada por fita de teflon e revestida por fita de alumínio. Por essas conexões, os voláteis eram transportados para um sistema de condensação constituído por trapes e Kitassatos inseridos em banhos individuais de gelo. Esse sistema era composto por um kitassato de 250 ml, o qual era conectado a cinco trapes e um Kitassato de 1 L conectados em série através de mangueiras atóxicas. Para evitar vazamentos, as junções entre as vidrarias e mangueiras eram revestidas por fita de teflon e uma camada de fita isolante 3M. Na figura 12, observa-se o sistema experimental de pirólise e a figura 13 destaca o sistema de condensação.

Figura 12 – Sistema de pirólise: (1) rotâmetro, (2) forno/reator de leito fixo, (3) sistema de condensação e (4) controlador.



Fonte: Da autora, 2021.

Figura 13 – Sistema de condensação



Fonte: Da autora, 2021.

Para avaliação dos efeitos do aditivo na pirólise da casca de cebola e da fibra de coco, o sal de magnésio foi adicionado a cada biomassa, previamente seca e moída. Tal procedimento foi realizado preparando-se uma solução com as respectivas quantidades de sal para cada teor. Em seguida, a biomassa foi embebida na solução e seca em estufa a 60 °C por 48 horas ou até que não houvesse variação de massa. Posteriormente, cerca de 20 g da biomassa pura ou da biomassa com $MgCl_2$ foi inserida no reator de leito fixo e disposto no interior do forno.

Os experimentos foram conduzidos sob fluxo gás nitrogênio, como vazão média de 0,1 L.min⁻¹. Visando promover a formação de voláteis (produtos líquidos e bio-gás), além de favorecer a produção de carvão, foi utilizada uma taxa de aquecimento branda de 20 °C.min⁻¹, partindo da temperatura ambiente até atingir a temperatura de pirólise a ser avaliada.

A partir de pré-testes observou-se uma conversão incompleta das biomassas para tempos de pirólise de 30 min e 1 hora, com base nisso, estabeleceu-se como tempo de pirólise 2 horas. Sendo assim, a temperatura de pirólise foi mantida por 2 horas e em seguida o sistema foi resfriado naturalmente até 60 °C. Posteriormente os produtos sólidos e líquidos foram quantificados por gravimetria, já para quantificação dos produtos gasosos fez-se a diferença entre a massa inicial de biomassa e as massas dos produtos sólidos e líquidos.

Os rendimentos percentuais em massa de produtos líquidos (bio-óleo e extratos ácidos), bio-carvão e bio-gás foram calculados de acordo com as equações (34), (35) e (36) respectivamente, para cada biomassa.

$$\text{Líquidos (\%)} = \frac{m_{\text{líquidos}}}{m_{\text{biomassa}}} \cdot 100 \quad (34)$$

$$\text{Bio - carvão (\%)} = \frac{m_{\text{bio-carvão}}}{m_{\text{biomassa}}} \cdot 100 \quad (35)$$

$$\text{Bio - gás (\%)} = 100 - [\text{Líquidos (\%)} + \text{Bio - carvão (\%)}] \quad (36)$$

onde; $m_{\text{líquidos}}$ é a massa de produtos líquidos (g), $m_{\text{bio-carvão}}$ é a massa de bio-carvão produzido (g) e m_{biomassa} é a massa inicial da biomassa a ser pirolisada (g).

3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS PIROLÍTICOS

3.6.1 Fracionamento dos componentes dos produtos líquidos

Os produtos líquidos obtidos pela pirólise da fibra de coco e da casca de cebola foram submetidos a um processo de separação, para obtenção de suas fases aquosas e bio-óleos. Para isso, em cada amostra, foi realizada a extração da fase aquosa de maneira similar a proposta por Chen *et al.* (2016).

Sendo assim, em um tubo de centrífuga adicionou-se cerca de 1,25 g de produto pirolítico líquido, que foi acrescido por cerca de 10 g de água destilada. Essa mistura foi então centrifugada a 4000 rpm por 40 minutos. Posteriormente, obteve-se a formação de duas fases: uma de coloração alaranjada e solúvel em água, correspondente a fase aquosa do produto líquido e a segunda de coloração escura e insolúvel em água, correspondente ao bio-óleo. Tais fases foram então separadas por decantação simples.

3.6.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho dos produtos pirolíticos

Os bio-carvões e as amostras da fase aquosa dos produtos líquidos produzidos a partir da pirólise da fibra de coco e da casca de cebola foram

caracterizados através de espectros de infravermelho, visando identificar os principais grupos funcionais presentes nas amostras, como exposto no item 3.2.7.

Assim sendo, realizou-se a leitura da absorvância para cada uma das 12 amostras de bio-carvão e 12 amostras fase aquosa, sendo 6 provenientes da pirólise da fibra de coco e 6 da pirólise da casca de cebola para cada tipo produto.

Devido a acidez elevada das amostras da fase aquosa dos produtos líquidos (pH 2 a 3), fez-se necessário neutralizar as amostras com solução aquosa de hidróxido de sódio até atingirem pH próximo a 7, visando não danificar o equipamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

A caracterização das partículas de fibra de coco e casca de cebola foram realizadas através de análises físico-químicas a fim de prever seus comportamentos durante a pirólise. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

4.1.1 Análises granulométrica e de forma e densidade

Na tabela 9 encontram-se as comparações dos modelos de distribuição granulométrica das partículas de fibra de coco e casca de cebola. A distribuição granulométrica detalhada das partículas encontra-se no Apêndice B.

Tabela 9 – Parâmetros ajustados para os modelos de distribuição de granulométrica.

Fibra de coco			
Parâmetro	GGG	RRB	Sigmóide
D_{100}	0,985	-	-
D'	-	0,743	-
D_{50}	-	-	0,652
n	2,090	3,625	5,233
R^2	0,979	0,989	0,981
Casca de cebola			
Parâmetro	GGG	RRB	Sigmóide
D_{100}	0,992	-	-
D'	-	0,792	-
D_{50}	-	-	0,709
n	2,594	4,288	6,076
R^2	0,993	0,992	0,979

Fonte: Da autora, 2021.

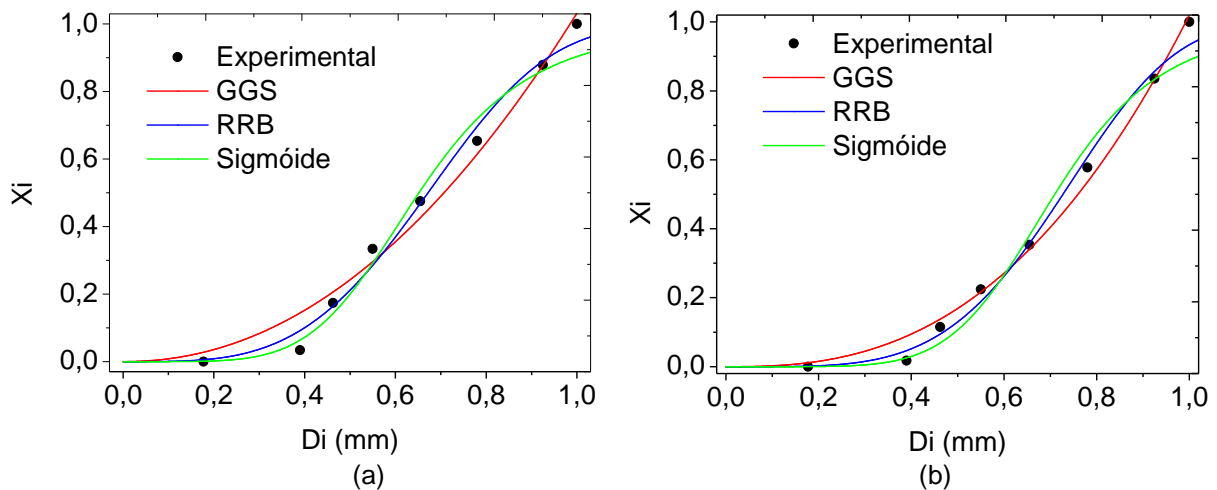
Os modelos foram capazes de representar a distribuição de tamanho das partículas com alta aderência ($R^2 > 0,979$). O melhor ajuste aos dados experimentais para a fibra de coco foi apresentado pelo modelo RRB, com R^2 de 0,9893. Já para a casca de cebola, o melhor ajuste foi obtido para o modelo GGS com R^2 de 0,993.

A partir dos parâmetros obtidos pelos modelos é possível inferir algumas características de sua distribuição granulométrica. No modelo GGS o parâmetro D_{100}

representa o diâmetro em que 100% das partículas são menores que esse, logo, para a fibra de coco obteve-se um diâmetro máximo de 0,985 mm e para casca de cebola de 0,992 mm. No modelo RRB, o valor de D' representa o diâmetro que contem 63,2% das partículas menores ou iguais a ele, sendo este, para as partículas de fibra de coco igual a 0,743 mm e para as de casca de cebola 0,792 mm. Já analisando o valor obtido para o parâmetro D_{50} do modelo sigmoide, nota-se que 50% das amostras possuem diâmetro menor ou igual a 0,652 mm para fibra de coco e 0,7095 mm para casca de cebola.

As distribuições granulométricas acumulativas e as curvas de ajuste dos modelos GGS, RRB e Sigmoide são apresentadas na figura 14 (a) e (b) para fibra de coco e casca de cebola, respectivamente.

Figura 14 – Representação dos Modelos GGS, RRB e Sigmoide para fibra de coco (a) e para casca de cebola (b).



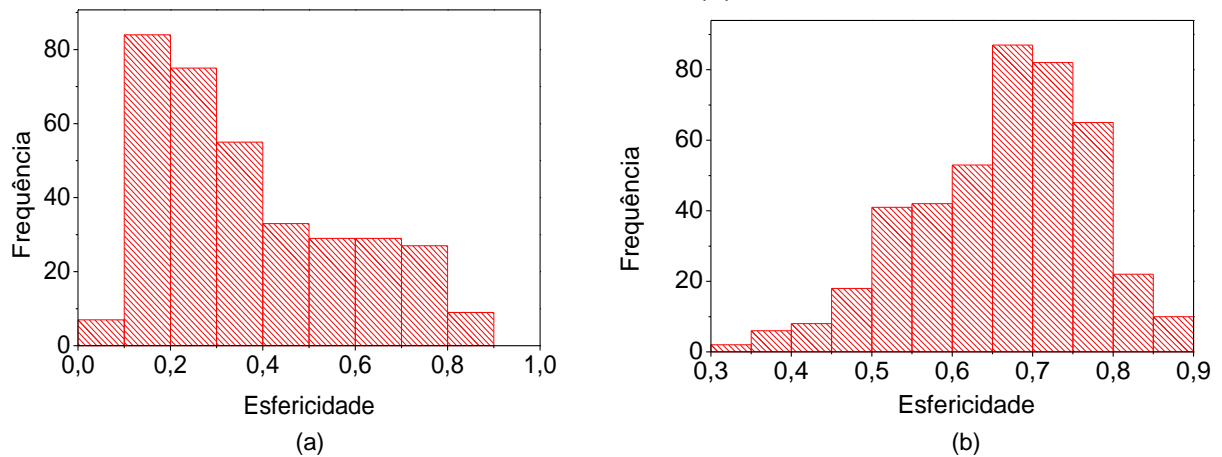
Fonte: Da autora, 2021.

A partir da distribuição granulométrica das partículas das biomassas (Apêndice B), o diâmetro de Sauter obtido para fibra de coco e casca de cebola foram, respectivamente, 0,542 e 0,599 mm e representam o diâmetro médio das partículas de cada biomassa analisada.

Os histogramas apresentados na figura 15 mostram as distribuições de frequências da esfericidade das partículas de fibra de coco (a) e casca de cebola (b). Nota-se maior frequência de partículas de fibra de coco com baixa esfericidade, sendo a média obtida de 0,368 indicando uma geometria mais alongada, como o esperado por se tratar de fibras. Já para casca de cebola é observada uma maior

frequência de partículas com maior esfericidade, sendo a média obtida de 0,664 demonstrando que as partículas de casca de cebola apresentaram forma mais esférica que as de fibra de coco.

Figura 15 – Distribuição de frequência da esfericidade da fibra de coco (a) e da casca de cebola (b).



Fonte: Da autora, 2021.

Através da esfericidade média e do diâmetro de Sauter foi possível calcular o diâmetro equivalente das partículas de fibra de coco como sendo 1,366 mm, indicando que apresentam um empacotamento similar ao de partículas esféricas com tal diâmetro. Já as partículas de casca de cebola apresentam empacotamento similar a partículas esféricas com 0,696 mm de diâmetro.

As densidades bulk, aparente e real para as biomassas obtidas para as partículas das biomassas estão dispostas na tabela 10. As partículas da casca de cebola apresentaram maiores densidades que as de fibra de coco, sugerindo um empacotamento mais denso dessas partículas no reator de leito fixo.

Tabela 10 – Densidades bulk, aparente e real das biomassas.

Biomassa	Densidade Bulk ($g.cm^{-3}$)	Densidade Aparente ($g.cm^{-3}$)	Densidade Real ($g.cm^{-3}$)
Fibra de coco	0,224	0,477	1,247
Casca de cebola	0,270	0,578	1,522

Fonte: Da autora, 2021.

Sabe-se que o tamanho da partícula afeta o processo pirolítico. Partículas pequenas levam a uma maior conversão, pois propiciam uma transferência de calor

mais rápida e uniforme, além de oferecerem menor resistência ao fluxo dos compostos volatilizados através das partículas, maximizando a transferência de massa (ISLAM *et al.*, 2010 e SANTOS, 2011). Posto isso, o diâmetro das partículas de fibra de coco e casca de cebola selecionadas para os experimentos de pirólise deste trabalho encontram-se a faixa de 355 μm a 1 mm.

4.1.2 Análise imediata

O teor de umidade da fibra de coco *in natura* obtido foi de $86,18 \pm 1,71$ %, valor condizente com descrito por Rosa *et. al.* (2001) como sendo cerca de 85 %, já para a casca de cebola obteve-se um teor de umidade *in natura* de $12,77 \pm 2,97$ %.

A tabela 11 traz os teores de cinzas, voláteis e carbono fixo das biomassas após secagem, comparados com resultados da literatura.

Tabela 11 – Análise imediata das biomassas comparada a resultados da literatura.

Biomassa	Teor de cinzas [%]	Teor de voláteis [%]	Teor de carbono fixo [%]	Referência
Fibra de coco	$3,75 \pm 0,38$	$85,42 \pm 0,10$	10,83	Este trabalho
Fibra de coco	3,21	73,30	23,49	Cortez <i>et. al.</i> , (2009)
Fibra de coco	1,76	77,83	11,22	Figueiredo, (2011)
Fibra de coco	8,58	62,48	28,92	Ferreira <i>et. al.</i> , (2016)
Fibra de coco	4,7	70,6	24,7	Rendeiro <i>et. al.</i> , (2008)
Casca de coco	1,99	84,11	13,9	Agrizzi, (2018)
Casca cebola	$5,47 \pm 0,25$	$74,65 \pm 0,44$	11,59	Este trabalho

Fonte: Da autora, 2021.

Estudos sobre de casca de cebola são raros, não sendo possível estabelecer uma comparação com trabalhos que realizaram análise imediata dos teores de voláteis e carbono fixo por falta de dados. Porém, no estudo realizado por Santana (2015) obteve-se, para resíduos de casca de cebola amarela, um teor de cinzas de 6,60% e de umidade de 7,98%.

Ao se analisar os valores obtidos para fibra de coco em relação aos de outros trabalhos observa-se um padrão similar na distribuição dos teores obtidos, com maior índice de voláteis, seguido por de carbono fixo e posteriormente cinzas.

Comparando-se os teores das biomassas avaliadas neste trabalho é possível notar que a casca de cebola apresentou teores de cinzas e carbono fixo maiores que as da fibra de coco e teor de voláteis menor.

O teor de cinzas está relacionado à presença de substâncias minerais, como fósforo, cálcio, sódio, potássio presentes nas biomassas. As biomassas apresentam baixos teores de cinzas. Embora alguns especialistas especifiquem um teor de cinzas médio de 5,5%, esse valor pode variar significativamente em diferentes tipos de biomassas, como por exemplo, para a madeira de pinho esse teor é de 0,44%, já para casca de arroz é de 7,63% (RAMBO *et al.*, 2015). Neste trabalho também se observou teores de cinzas relativamente baixos, um fator atraente visto que proporciona um carvão de melhor qualidade, pois diminui os efeitos corrosivos nos equipamentos e proporciona melhor conversão energética (PAZ *et al.*, 2017).

Já os teores de voláteis e carbono fixo observados evidenciam a expressiva quantidade mássica de compostos, que podem ser decompostos no processo pirolítico. Segundo García *et al.* (2014 b), ao se aquecer a biomassa ocorre a liberação do material volátil, na sequência, o carbono fixo se decompõe originando bio-carvão. Sendo assim, uma alta razão voláteis/carbono fixo indica uma alta reatividade da biomassa. Logo, a fibra de coco apresentou maior reatividade que a casca de cebola.

4.1.3 Composição lignocelulósica

Na tabela 12 estão dispostos os teores médios de extrativos, lignina, celulose e hemicelulose obtidos para a fibra de coco e casca de cebola, previamente secas, bem como, valores observados na literatura para a fibra de coco.

Comparando os valores obtidos com os da literatura para a fibra de coco, nota-se semelhança em relação aos teores de celulose e hemicelulose de acordo com a maioria dos trabalhos. Já o teor de extrativos da fibra de coco analisada, apresentou maior proximidade ao da casca de coco avaliado por Barcelos (2016).

As variações dos teores observadas podem estar relacionadas às diferenças climáticas durante o cultivo, maturação do fruto, no manejo ou ao seu

processamento. Também, vale ressaltar, que tais diferenças podem ser devidas a diferentes metodologias utilizadas para quantificação dos componentes.

Morfologicamente a casca de cebola pode ser classificada como uma planta herbácea que se caracteriza por morrer ao fim do cultivo (EMRAPA, 2007). Segundo Basu (2010) essas plantas apresentam menores teores de lignina.

Pela tabela 12 também é possível observar que a fibra de coco estudada neste trabalho apresentou maior teor de celulose (37,77 %), seguido pelos teores de hemicelulose (32,92 %), lignina (19,97 %) e extrativos (9,34 %); já a casca de cebola apresentou maior teor de celulose (74,17 %), seguidos pelos teores de extrativos (12,24 %), lignina (7,13 %) e hemicelulose (6,47 %). Sendo assim, nota-se que a casca de cebola apresentou um teor de celulose 1,96 vezes maior que a da fibra de coco, porém os teores de hemicelulose e lignina foram 5,09 e 2,8 vezes menores que a da fibra de coco, respectivamente.

Tabela 12 – Composição lignocelulósica da fibra de coco comparada à literatura.

Biomassa	Extrativos [%]	Lignina [%]	Celulose [%]	Hemicelulose [%]	Referência
Fibra de coco	9,34 ± 1,3	19,97 ± 1	37,77±0,15	32,92 ± 0,51	Este trabalho
Fibra de coco	-	31,77	35,88	10,81	Figueiredo, (2011)
Fibra de coco	-	35,1	31,6	25,5	Nascimento <i>et.al.</i> , (2016)
Fibra de coco	-	31,84	38,44	24,54	Basu <i>et. al.</i> , (2008)
Fibra de coco	-	17,8	47,7	25,9	Jenkins, (1990)
Casca de coco	8,12	30,30	30,32	29,68	Barcelos (2016)
Casca de cebola	12,24 ± 1,20	7,13 ± 0,02	74,17 ± 0,55	6,47 ± 0,91	Este trabalho

Fonte: Da autora, 2021.

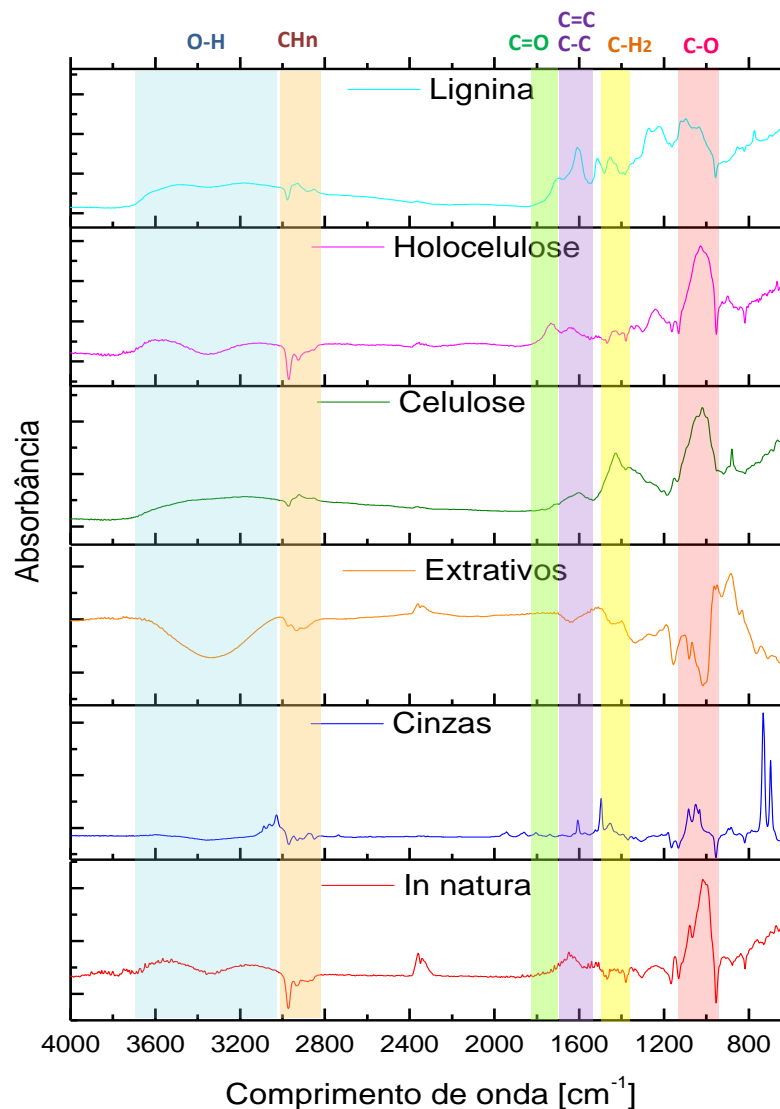
A pirólise da hemicelulose contribui principalmente para a formação do ácido acético e furfural, além de conferir à biomassa a característica de produzir mais

gases e menos bio-óleo. A celulose gera o levoglucosan e uma parte do bio-carvão, já a lignina está relacionada à formação de bio-carvão e fenóis (BASU, 2010).

4.1.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A fim de identificar as estruturas químicas presentes na fibra de coco e casca de cebola foram realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho das biomassas *in natura* e das amostras resultantes das extrações de celulose, lignina, holocelulose e extrativos, além das cinzas, como indicado na figura 16 para a fibra de coco e 17 para a casca de cebola.

Figura 16 – Espectros da fibra de coco *in natura*, de suas cinzas e das amostras para determinação dos teores de celulose, lignina, holocelulose e extrativos.

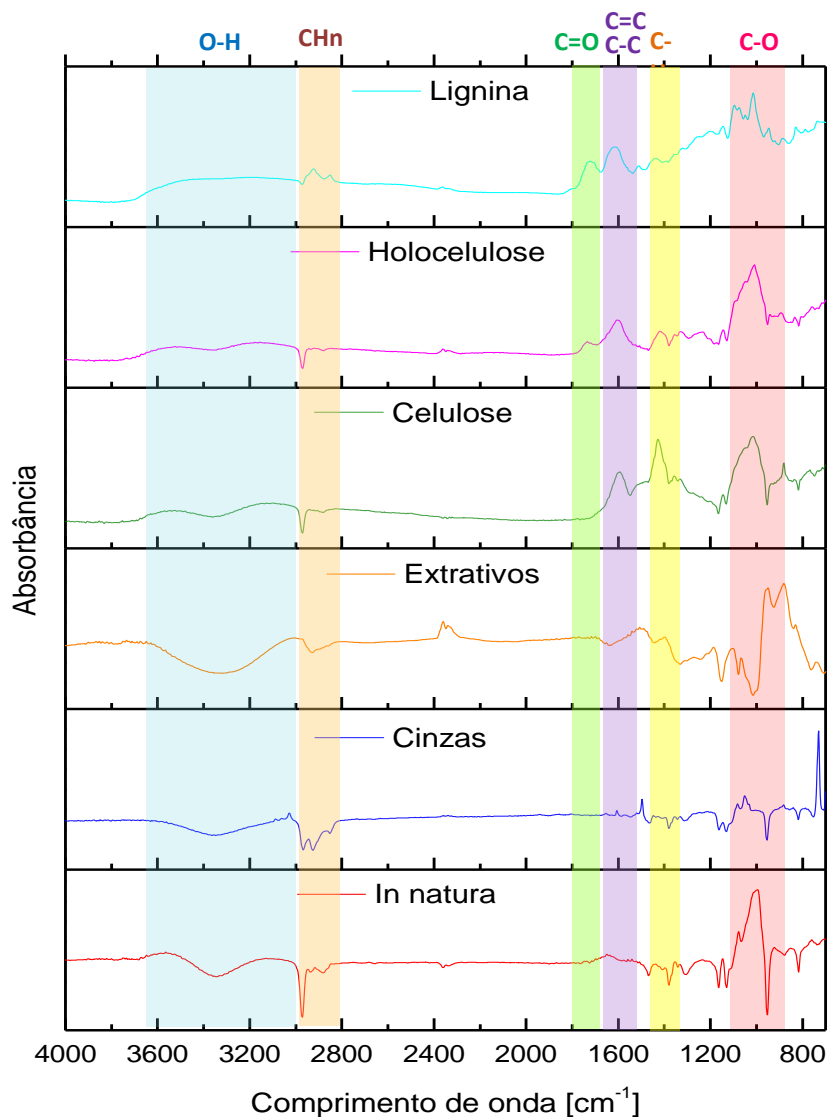


Fonte: Da autora, 2021.

Os picos discretos presentes na região em torno de 3000 a 3650 cm^{-1} são característicos da ligação O—H, oriundas de moléculas de água e presentes na estrutura da celulose, holocelulose, hemicelulose e lignina (BAVARIANI *et al.*, 2019). Para as cinzas é possível observar uma nítida suavização nessa região, indicando a ausência de umidade devido a evaporação da água.

Segundo Zhao *et al.* (2017), a região em torno de 2800 a 3000 cm^{-1} é característica dos grupos CH_n e indicam a presença de compostos orgânicos nos quais os radicais hidrocarbônicos estão presentes, como na estrutura da lignina, apresentando pico de baixa intensidade em torno dessa região para ambas as biomassas.

Figura 17– Espectros da casca de cebola *in natura*, de suas cinzas e das amostras para determinação dos teores de celulose, lignina, holocelulose e extrativos.



Fonte: Da autora, 2021.

Na região em torno de 1700 e 1800 cm^{-1} , encontra-se a banda referente a $\text{C}=\text{O}$ presente na hemicelulose e lignina (DIAS JÚNIOR *et al.*, 2019). Logo, pôde-se observar um pico nessa região nas amostras obtidas para determinação dos teores de lignina e holocelulose (composta por celulose e hemicelulose).

Os picos aparentes na banda entre 1500 e 1700 cm^{-1} evidenciam a deformação axial $\text{C}-\text{C}$ e $\text{C}=\text{C}$ que pode ser atribuída a anéis aromáticos presentes na lignina, sendo assim, nota-se pico de maior intensidade para curva desse componente e mais acentuado para fibra de coco devido seu maior teor de lignina (DIAS JÚNIOR *et al.*, 2019). Um pico intenso nessa região também pode ser notado para celulose e holocelulose na casca de cebola, evidenciando as ligações $\text{C}-\text{C}$ presentes na estrutura química da celulose, sua alta intensidade é proporcional ao alto teor de celulose na casca de cebola, nota-se também que este pico é mais atenuado para fibra de coco que apresenta menor teor de celulose.

Os picos presentes na banda em torno de 1400 cm^{-1} para a lignina e celulose são referentes ao dobramento angular $\text{C}-\text{H}_2$ (DIAS JÚNIOR *et al.*, 2019). Nota-se maior intensidade deste pico para casca de cebola devido seu alto teor de celulose.

Para a fibra de coco e casca de cebola observa-se a presença de um pico com alta intensidade relativa na banda entre 900 e 1100 cm^{-1} , que é atribuído ao alongamento simétrico $\text{C}-\text{O}$, sendo esse grupo oxigenado presente na estrutura da celulose, hemicelulose e lignina. Esses picos são notados nas amostras obtidas para determinação dos teores de lignina, holocelulose (celulose e hemicelulose) e celulose, indicando a presença desses componentes. No espectro das cinzas também se nota picos nessa região, indicando a presença de minerais silicatados, que de acordo com Balachandran (2014) também são característicos dessa banda.

4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Nas análises termogravimétricas foram avaliados os efeitos da taxa de aquecimento e do teor de MgCl_2 sobre a decomposição de ambas as biomassas.

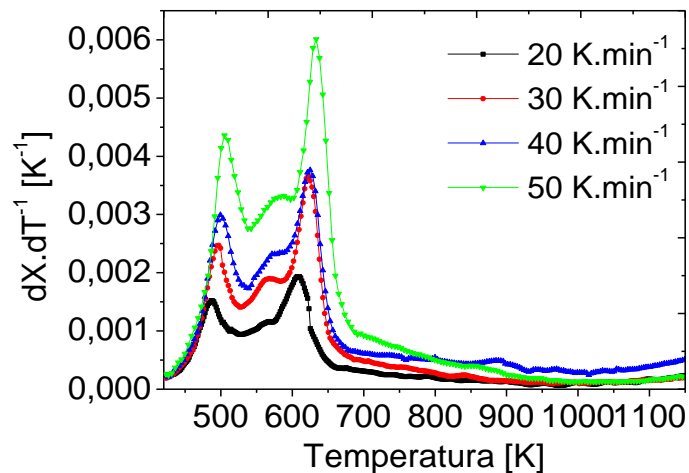
4.2.1 Taxa de aquecimento

Os resultados das análises termogravimétricas expressas em relação às conversões (X) são apresentados nas figuras 18 e 19 para fibra de coco e casca de

cebola, respectivamente. Nelas estão contidas as curvas das derivadas das conversões das biomassas em função da temperatura para as taxas de aquecimento de 20, 30, 40 e 50 K.min⁻¹.

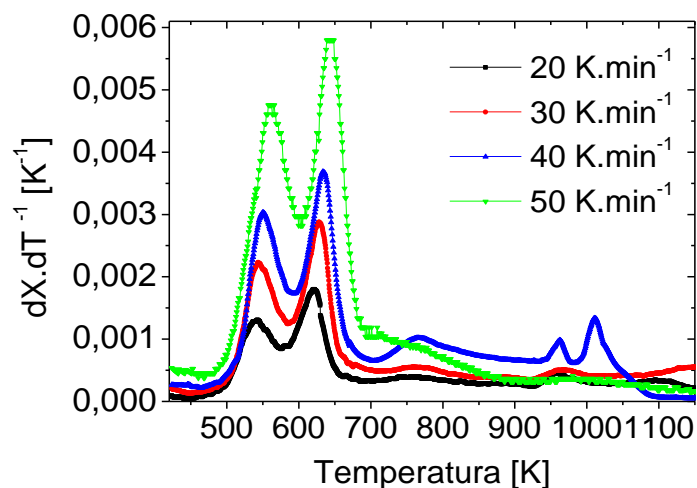
Através das figuras 18 e 19 é possível observar o efeito da taxa de aquecimento na degradação térmica das biomassas. Nota-se que o aumento da taxa de aquecimento provocou a elevação da taxa máxima de conversão, gerando picos de degradação mais altos. Isso é devido ao fato de as reações pirolíticas serem endotérmicas, logo, a velocidade de devolatilização da biomassa aumenta devido a maior disponibilidade de energia fornecida ao sistema (XAVIER, 2016).

Figura 18 – Curva experimental da derivada da conversão da fibra de coco em função da temperatura, para diferentes taxas de aquecimento.



Fonte: Da autora, 2021.

Figura 19 – Curva experimental da derivada da conversão da casca de cebola em função da temperatura, para diferentes taxas de aquecimento.



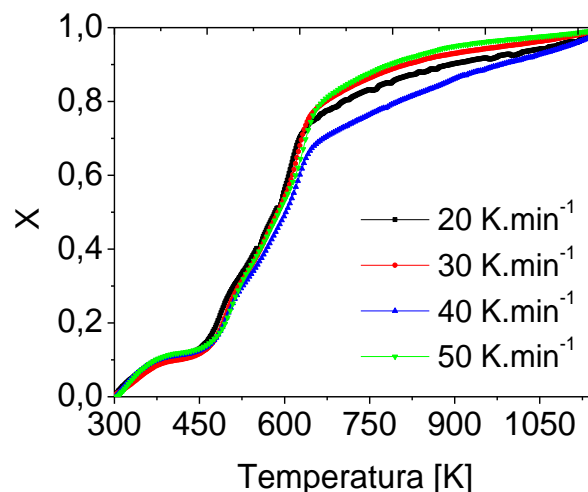
Fonte: Da autora, 2021.

Porém, a partir de 800 K para fibra de coco e 750 K para casca de cebola é possível notar que a derivada da conversão para a taxa de aquecimento de 40 K.min⁻¹ foi superior à de 50 K.min⁻¹. Esse comportamento pode ser atribuído a erros no aparato experimental, passível de ocorrerem em taxas de aquecimento altas, devido à rápida elevação de temperatura.

Nota-se que o aumento da taxa de aquecimento deslocou ligeiramente as curvas para direita, observado no gráfico pelo aumento da temperatura final na região dos picos de decomposição dos componentes. Esse deslocamento pode estar associado às limitações na transferência de calor nas partículas das biomassas, uma vez que altas taxas de aquecimento geram um rápido aumento de temperatura dificultando um aquecimento uniforme das partículas. Além disso, como as reações ocorrem em intervalos de tempo menores, torna-se necessário uma temperatura maior para se estabelecer o equilíbrio térmico do sistema e a degradação da amostra (POLLETO *et al.*, 2010; QUAN, LI e GAO, 2009).

O formato das curvas de degradação térmica permite a análise da composição da biomassa. A altura dos picos está relacionada com a taxa de decomposição de cada componente indicando sua reatividade, já o produto da altura pela largura do pico relaciona-se com sua fração (PEREZ *et al.*, 2002 e MARTÍ-ROSSELLÓ *et al.*, 2017). As figuras 20 e 21 apresentam a conversão (X) em função da temperatura, nas taxas de aquecimento de 20, 30, 40 e 50 K.min⁻¹, para fibra de coco e casca de cebola, respectivamente.

Figura 20 – Conversão em função da temperatura, em diferentes taxas de aquecimento para fibra de coco.



Fonte: Da autora, 2021.

O primeiro pico observado na figura 18 evidencia a etapa de secagem (evaporação da água livre) e a remoção de componentes voláteis mais leves como o CO₂ na fibra de coco, ocorrendo em média na faixa de 303 a 410 K, com uma conversão média de 11 %, logo, mesmo após a secagem da biomassa *in natura* houve absorção de umidade, indicando propriedade higroscópica no material, como observado na figura 20.

Segundo Raveendran *et al.* (1996), a região de degradação térmica de extrativos pode ser sobreposta pela da hemicelulose, ou seja, devido a proximidade das faixas de temperatura de degradação desses componentes, é provável que ocorra uma decomposição simultânea, originando sobreposição de pontos na curva. Sendo assim, na figura 18, o segundo pico visível, em média na faixa de 410 a 520 K, pode ser atribuído à degradação de extrativos e hemicelulose, com conversão média de 20 %. O pico largo observado logo a seguir, em torno de 520 a 590 K, corresponde continuidade da degradação da hemicelulose com uma conversão de 19 %. Logo, a partir da figura 20, observou-se uma conversão média de 39 % na região correspondente a degradação de extrativos e hemicelulose, sendo condizente com a análise lignocelulósica que revelou a soma dos teores de extrativos e hemicelulose corresponde a cerca 36,3 % da massa da fibra de coco.

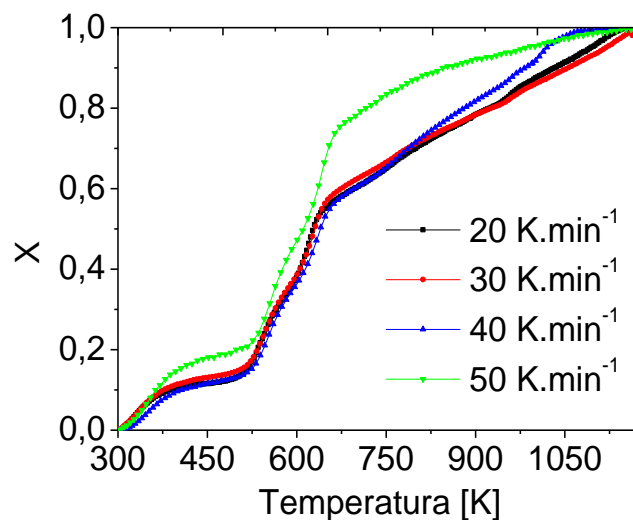
O quarto pico observado na figura 18 na faixa de 590 a 750 K corresponde à degradação da celulose (faixa de degradação média de 620 a 770 K), com conversão média de 35 %, semelhante ao teor de celulose de 32,44 % obtido na análise lignocelulósica.

A lignina é decomposta lentamente em uma ampla faixa de temperatura, em torno de 373 até 1173 K, logo é comum que sua decomposição ocorra simultaneamente com os outros componentes, sendo então seus pontos de degradação sobrepostos (RIEGEL *et al.*, 2008; YAMAN, 2004 e YANG *et al.*, 2005). Embora não se observe um pico de degradação da lignina, a taxa de conversão continuou decaindo lentamente após o quarto pico, indicando sua degradação.

Na figura 21 está representada a conversão (X) casca de cebola. O primeiro pico observado na figura 19 corresponde à etapa de secagem e remoção de componentes voláteis. Foi observada uma conversão média de 10 % na faixa de 303 a 410 K, indicando também uma tendência higroscópica do material, como observado na figura 21.

O segundo pico na figura 19 ocorreu em média na faixa de 450 a 590 K e pode ser atribuído à degradação simultânea de extrativos (faixa de degradação média: 373 a 523 K) e hemicelulose (faixa de degradação média: 523 a 623 K), com conversão média de 22 %, de acordo com a figura 21. Este valor é proporcional aos teores de extrativos e hemicelulose obtidos na análise lignocelulósica como 18,71 %. Vale ressaltar que esse percentual conversão observado na análise termogravimétrica pode corresponder também à evaporação tardia de umidade ou devolatilização precoce da celulose, visto que as temperaturas médias de devolatilização desses componentes são próximas as de extrativos e hemicelulose, respectivamente.

Figura 21 – Conversão em função da temperatura, em diferentes taxas de aquecimento para casca de cebola.



Fonte: Da autora, 2021.

O terceiro pico observado em torno de 570 a 680 K pode ser atribuído à degradação da celulose (faixa de degradação média: 623 a 773 K) com conversão média de 38 %. Os ombros e picos suaves observados até a temperatura de 800 K podem corresponder à degradação tardia da celulose, mais evidentes nas taxas de aquecimento 30 e 40 K.min⁻¹, correspondendo uma conversão média nessa região de 6 %, totalizando uma conversão medida na faixa de degradação da celulose de 44 %. Porém o teor de celulose obtido pela análise lignocelulósica foi de 74,17 %, sendo superior ao esperado com base conversão de seus componentes voláteis,

isto pode ser devido à devolatilização incompleta deste componente, permanecendo uma parte como resíduo sólido.

Já os picos observados na taxa de aquecimento de $40 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ entre 900 e 1080 K podem ser atribuídos a possíveis erros no aparato experimental, como pode-se notar a figura 19. Para as demais taxas de aquecimento não foram observados picos visíveis nessa faixa, porém, a taxa de conversão aumentou lentamente, sendo indício da decomposição de lignina (faixa de degradação de 373 a 1173 K).

Vale ressaltar que no limiar das faixas de temperatura características de degradação de cada componente é provável que ocorra à decomposição simultânea de dois ou mais componentes gerando sobreposição de pontos nas curvas, logo, é esperado desvios na quantificação dos componentes lignocelulósicos (YAMAN, 2004 e YANG, *et al.*, 2005).

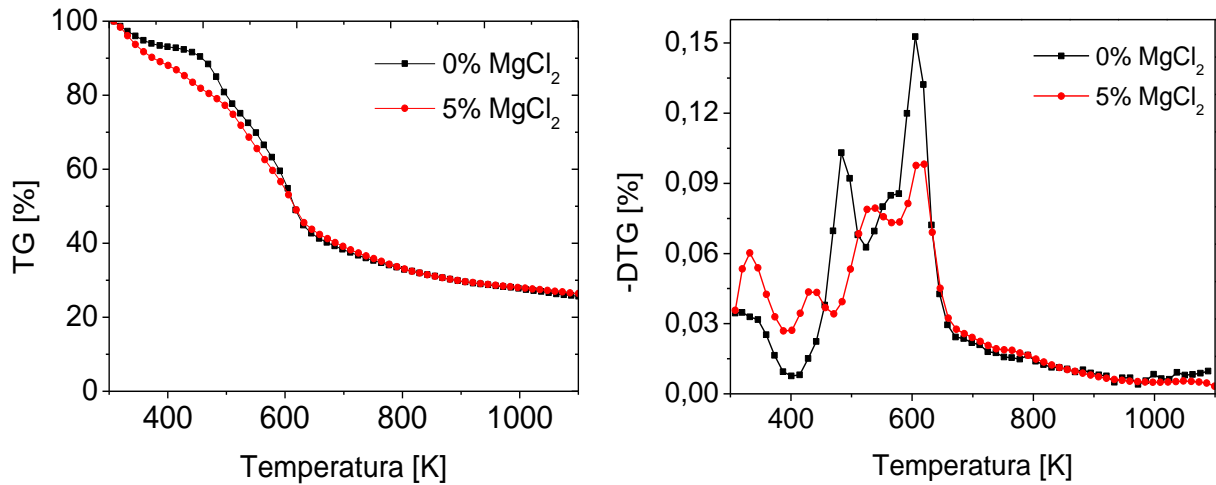
Segundo Martí-Rosselló *et al.* (2017), o produto da altura pela largura do pico relaciona-se com a fração do subcomponente na biomassa, por isso nas curvas da fibra de coco e casca de cebola, o pico mais alto corresponde à degradação da celulose, principal componente em ambas as biomassas. No entanto, durante a degradação da hemicelulose da fibra de coco, o pico apesar de ser mais baixo é relativamente largo, demonstrando que sua degradação é lenta, porém apresenta uma considerável fração deste componente, em concordância com sua composição lignocelulósica.

4.2.2 Teor de cloreto de magnésio

A figura 22 representa a perda de massa (TG) durante a análise termogravimétrica e a taxa de perda de massa (DTG) da fibra de coco pura (0 % de MgCl_2) e com adição de 5 % de MgCl_2 ($\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$), ambas realizadas na taxa de aquecimento de $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, a mesma utilizada nos experimentos de pirólise.

A partir da figura 22 observa-se o efeito da adição de 5 % ($\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$) de cloreto de magnésio sobre o termograma da fibra de coco. É evidente o surgimento de um pico entre as temperaturas de 395 a 480 K na DTG, com uma perda de massa de 6 %. Segundo Bart e Roovers (1995) isso é devido a desidratação do $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Tal comportamento também foi evidenciado por Carvalho (2016) durante a análise termogravimétrica do sorgo sacarino impregnado com o mesmo sal.

Figura 22- Efeito da adição de $MgCl_2$ sobre a TG e DTG da fibra de coco.



Fonte: Da autora, 2021.

O terceiro pico apresentado na DTG da fibra de coco com 5 % de $MgCl_2$ corresponde a decomposição de extrativos e hemicelulose, ocorrendo na faixa de temperatura entre 481 a 570 K. Observa-se uma decomposição simultânea destes componentes com a adição do sal, fazendo com que a hemicelulose fosse decompostas em temperatura inferiores em relação as da biomassa pura.

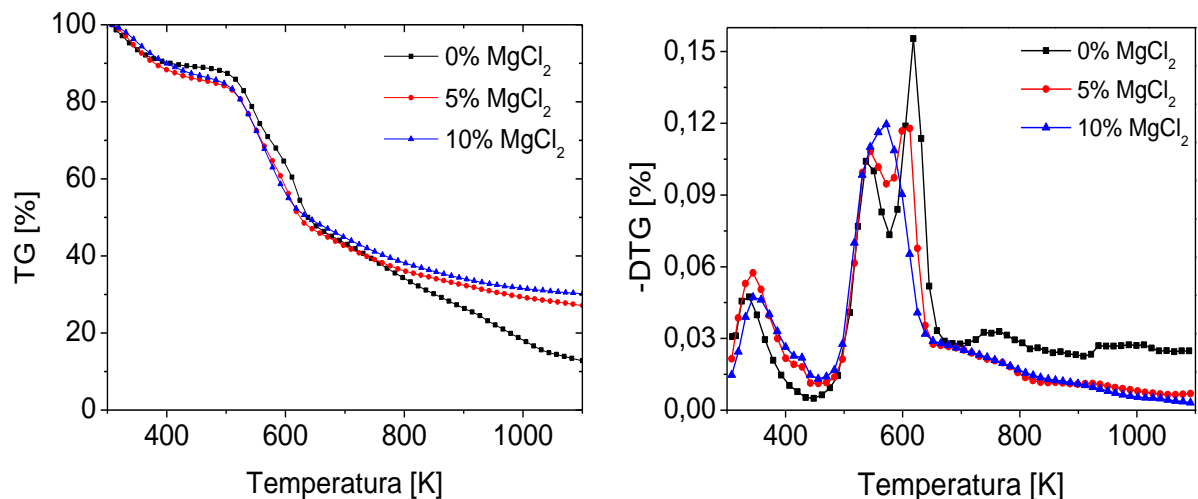
Além disso, observa-se que a perda de massa para a amostra impregnada com sal foi menos acentuada em relação à da amostra pura. O pico relativo à decomposição de extrativos e hemicelulose com a adição de cloreto de magnésio apresentou uma taxa máxima de degradação de 0,08 % já para a biomassa pura, a taxa máxima foi de 0,106 % para os extrativos e 0,085 % para a hemicelulose. Sendo assim, fica evidente que adição do sal provocou uma redução da taxa máxima de degradação desses componentes. De acordo com Khelfa *et al.* (2013), o $MgCl_2$ atua na degradação da hemicelulose em baixas temperaturas, na despolimerização e na abertura do anel, levando a formação de produtos oxigenados leves. Esse sal tende a agir reduzindo a temperatura máxima de degradação da biomassa e alterando a composição dos produtos voláteis.

O quarto pico observado na DTG, para as amostras de fibra de coco impregnadas com sal, corresponde à degradação da celulose. Nota-se que a adição do sal reduziu a taxa máxima de degradação da biomassa pura de 0,15 % para 0,10 % na amostra com adição de 5 % ($m \cdot m^{-1}$) de $MgCl_2$. Além disso, observa-se que com a adição do sal a decomposição da celulose iniciou-se por volta de 565 K,

enquanto que para a amostra pura ocorreu em 573 K, logo, a adição de MgCl_2 ocasionou a redução da temperatura inicial de decomposição desse componente. Esse efeito também foi observado por Wu *et al.* (2014) durante a análise termogravimétrica da celulose pura impregnado por MgCl_2 . A presença desse sal é conhecida por aumentar as reações de reticulação, no entanto, os mecanismos detalhados que levam a tais resultados ainda não foram esclarecidos.

Um comportamento semelhante foi observado na análise termogravimétrica realizada para a casca de cebola com a adição de 0, 5 e 10 % (m.m⁻¹) de MgCl_2 , com taxa de aquecimento de 20°C.min⁻¹, como mostra a figura 23.

Figura 23- Efeito da adição de MgCl_2 sobre a TG e DTG da casca de cebola.



Fonte: Da autora, 2021.

Na figura 23 nota-se no gráfico da TG que a adição do sal provocou uma maior perda de massa em baixas temperaturas, como também observado para fibra de coco. Além disso, observa-se a presença de ombros no gráfico da DTG entre as temperaturas de 400 a 450 K devido à desidratação do sal, como também relatado por Carvalho (2016) e observado neste trabalho para fibra de coco. A adição do sal também provocou a redução das temperaturas de devolatilização dos componentes lignocelulósicos, observado pelo deslocamento dos picos de degradação na curva DTG para esquerda, até a formação de um único pico com a adição de 10 % MgCl_2 .

A taxa de degradação máxima para extrativos e hemicelulose foi de 0,108 % e ocorreu em 546 K para a casca de cebola com 0 % de MgCl_2 e de 0,109 % a 542 K com a adição de 5 % de MgCl_2 (m.m⁻¹). Já a taxa de degradação máxima

celulose foi de 0,156 % a 620 K para a biomassa pura e de 0,123 % a 606 K com adição de 5 % de $MgCl_2$. Com a adição de 10 % de $MgCl_2$ pôde-se observar uma nova redução de temperatura de degradação, notadamente para celulose, fazendo com que os componentes devolatilizassem de forma sequencial, provocando a formação de um único pico, com taxa máxima de perda de massa de 0,119 %, na temperatura de 571 K. Logo, a adição do sal provocou uma redução de temperatura e taxa de degradação dos componentes, notadamente da celulose.

De acordo com Nan *et al.* (2020), o cloreto de magnésio provoca a formação de intermediários em baixas temperaturas, provocando uma redução significativa na temperatura de decomposição da celulose. Segundo Khelfa (*et al.*, 2013), este sal pode modificar a pirólise da biomassa alterando composição dos produtos voláteis, pois atua na degradação da hemicelulose em baixas temperaturas de desidratação provocando a formação de produtos oxigenados leves, além de agir sobre a desidratação primária da celulose.

Também se observou uma redução das taxas de degradação dos componentes lignocelulósicos com a adição do sal. Isso levou a um aumento na produção de resíduos sólidos. Para a casca de cebola pura a 1100 K foram obtidos 12,78 % de bio-carvão residual, com a adição de 5 % $MgCl_2$ ($m.m^{-1}$) obteve-se 27,15 % e para adição de 10 % do sal produziu-se 30,25 % do produto sólido. O efeito do aumento do rendimento de resíduos sólidos (bio-carvão) com a adição de $MgCl_2$ também foi observada durante a degradação térmica do bagaço de sorgo sacarino realizada por Carvalho (2016), do resíduo de malte no trabalho de Silva (2019), da celulose por Wu *et al.* (2014) e Shimada *et al.* (2008), entre outros.

Segundo Sugimoto *et al.* (2007), o aumento do rendimento de resíduos sólidos na presença de $MgCl_2$ ocorreu principalmente devido à desidratação do sal que competiu com as reações de despolimerização. Assim, o aumento no rendimento de bio-carvão não é devido apenas ao $MgCl_2$ residual, mas também de alterações nas vias de reação.

Outros pesquisadores também observaram que metais alcalinos e metais alcalinos-terrosos podem imobilizar moléculas contendo carbono por meio do efeito de adsorção (ZAMBONI *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2013). Portanto, supõe-se que alguns compostos devem ser formados, recobrando a superfície do bio-carvão, impedindo a liberação de pequenos compostos orgânicos, ou esses metais alcalinos poderiam

gerar complexos com grupos hidroxila formados durante a produção de bio-carvão, suprimindo a volatilização de compostos orgânicos (Jr, 1967). Sendo assim, de acordo com Nan *et al.* (2020), o $MgCl_2$ apresenta uma capacidade de retenção de carbono, porém, os mecanismos que provocam esse efeito ainda são desconhecidos e merecem ser explorados.

4.3 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO A PARTIR DO MODELO RGR

A cinética de degradação foi estudada a partir do Modelo de Reação Global Reparametrizado e foram avaliados os efeitos da taxa de aquecimento e do teor de cloreto de magnésio sobre os parâmetros cinéticos para ambas as biomassas.

4.3.1 Efeitos da taxa de aquecimento na cinética de degradação

A tabela 13 apresenta os parâmetros cinéticos da decomposição da fibra de coco obtidos através dos melhores ajustes pelo modelo RGR. Os valores do fator pré-exponencial (K_0), energia de ativação (E_a) e ordem de reação (n) foram estimados empregando o algoritmo de Evolução Diferencial.

Tabela 13 – Parâmetros cinéticos da fibra de coco determinados pelo modelo RGR.

Taxa de Aquecimento [K.min ⁻¹]	Parâmetros				
	K_0 [s ⁻¹]	E_a [KJ.mol ⁻¹]	n	Desvio TG [%]	Desvio DTG [%]
20	51,24	42,06	3,07	1,864	12,798
30	92,25	43,55	2,59	1,780	12,610
40	722,41	50,46	4,06	1,613	12,878
50	2637,64	55,49	2,85	1,353	12,136

Fonte: Da autora, 2021.

De acordo com White *et al.* (2011), o fator pré-exponencial é proporcional à frequência em que as colisões moleculares ocorrem durante a devolatilização das biomassas. Analisando os valores das tabelas 13 é possível verificar o aumento do

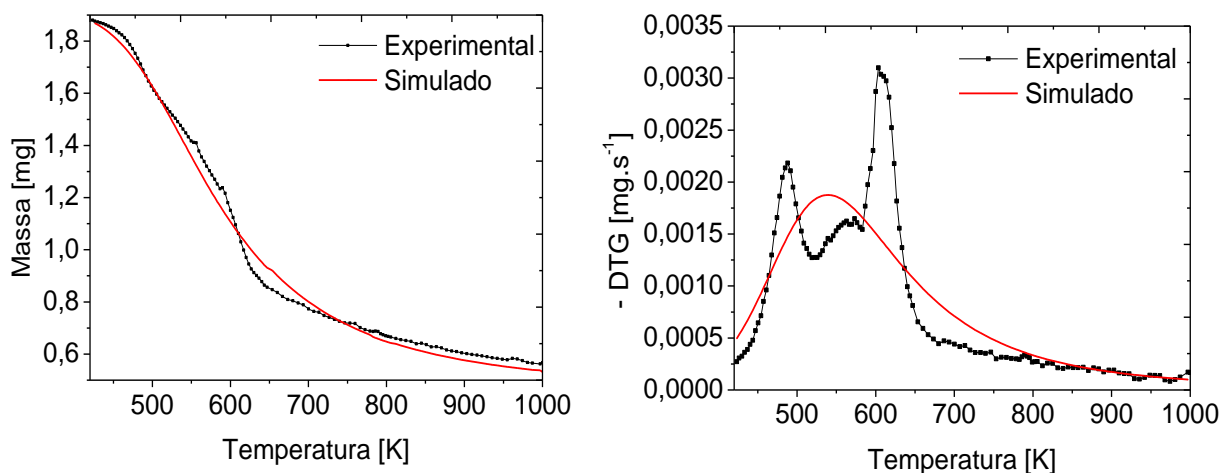
fator pré-exponencial com o aumento da taxa de aquecimento para fibra de coco, indicando que houve um aumento na frequência de colisões moleculares durante a devolatilização da biomassa em taxas de aquecimento maiores.

Já a energia de ativação consiste na energia cinética mínima que se deve transpor para que ocorram colisões favoráveis entre as moléculas, provocando reações efetivas e, então, a formação dos produtos (WHITE *et al.*, 2011). Assim sendo, pôde-se observar para a fibra de coco um aumento da energia de ativação com o aumento da taxa de aquecimento, logo, a reatividade da fibra de coco foi reduzida com o aumento da taxa de aquecimento (BIAGINI *et al.*, 2008).

Para as taxas de aquecimento avaliadas, a ordem de reação foi em média 3,142. Portanto, estima-se que a velocidade de devolatilização da fibra de coco seja, em média, proporcional a terceira potência da concentração da biomassa.

A comparação entre os dados experimentais obtidos pela análise termogravimétrica em relação aos simulados empregando o modelo de reação global para a taxa de aquecimento de 20 K.min⁻¹ para fibra de coco é apresentada na figura 24. As curvas das demais taxas encontram-se no Apêndice C.

Figura 24 – Comparação dos dados experimentais e simulados para fibra de coco através do modelo de reação global para taxa de aquecimento de 20K.min⁻¹.



Fonte: Da autora, 2021.

A tabela 14 apresenta os parâmetros cinéticos da decomposição da casca de cebola obtidos através dos melhores ajustes pelo modelo RGR.

Tabela 14 – Parâmetros cinéticos da casca de cebola calculados pelo modelo RGR.

Taxa de Aquecimento [K.min ⁻¹]	Parâmetros				
	K ₀ [s ⁻¹]	Ea [KJ.mol ⁻¹]	n	Desvio TG [%]	Desvio DTG [%]
20	1,15E+05	7,92E+04	4,83	2,424	12,262
30	9,29E+04	7,62E+04	4,33	1,930	12,489
40	5,54E+05	8,32E+04	5,00	2,890	13,489
50	9,25E+04	7,36E+04	3,10	1,140	11,424

Fonte: Da autora, 2021

Para a casca de cebola foi observado uma tendência de redução do fator pré-exponencial com o aumento da taxa de aquecimento, exceto para taxa de 40K.min⁻¹. Portanto, houve uma redução na frequência de colisões moleculares durante a devolatilização da biomassa em taxas de aquecimento menores. Para taxa de 40 K.min⁻¹ o valor do fator pré-exponencial observado foi acima da tendência esperada. Isto pode ser devido ao comportamento anormal de devolatilização na faixa de 900 a 1080 K.

Quanto a energia de ativação para casca de cebola também pode-se observar uma tendência de redução com o aumento da taxa de aquecimento, exceto para taxa de 40 K.min⁻¹. Sendo assim, a reatividade da biomassa é maior para taxas de aquecimento mais brandas, pois é necessária uma energia cinética menor para ocorrência de colisões favoráveis entre as moléculas da casca de cebola.

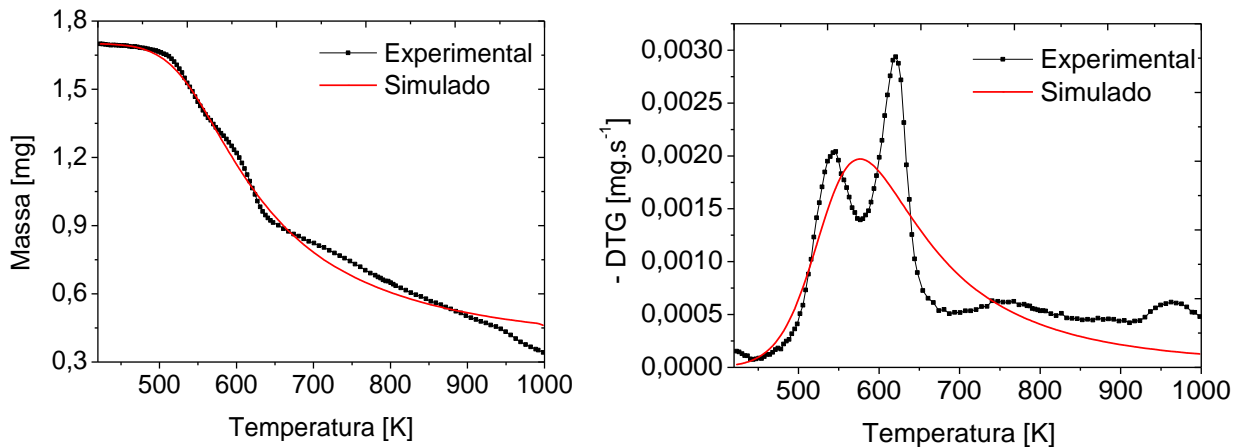
Para as taxas de 20, 30 e 50 K.min⁻¹, obteve-se uma ordem de reação média de 4,09. Logo, estimasse que a velocidade de devolatilização da casca de cebola seja, em média, proporcional a quarta potência de concentração da biomassa.

Na figura 25 é apresentada a comparação entre os dados experimentais obtidos pela análise termogravimétrica e os simulados empregando o modelo de reação global para a taxa de aquecimento de 20 K.min⁻¹ para a casca de cebola. As curvas das demais taxas encontram-se no Apêndice C.

O fator de frequência e a energia de ativação indicam a rapidez e a facilidade de ocorrência da reação. Logo, quanto maior o fator de frequência e menor a energia de ativação, mais rápidas e efetivas serão as reações pirolíticas, respectivamente (LUANGKIATTIKHUN *et al*, 2008). Comparando-se os dados das tabelas 14 e 15 nota-se que a casca de cebola apresentou fatores de frequência maiores em relação aos da fibra de coco, logo, a casca de cebola possui maior

tendência a apresentar reações mais rápidas devido a maior frequência de colisão molecular. Já a fibra de coco apresentou energias de ativação menores em relação às calculadas para casca de cebola, logo, é necessário transpor uma menor energia para ocorrência de reações pirolíticas para fibra de coco.

Figura 25 – Comparação dos dados experimentais e simulados para casca de cebola através do modelo de reação global para taxa de aquecimento de $20\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$.



Fonte: Da autora, 2021.

Através das figuras 24 e 25, bem como, dos desvios apresentados nas tabelas 13 e 14, nota-se que os ajustes calculados através do modelo de reação global não são capazes de representar detalhadamente os dados experimentais, notadamente da curva DTG, visto que este modelo é capaz de gerar apenas um pico que representa a decomposição global da biomassa em uma única reação irreversível e experimentalmente observam-se três picos durante sua degradação térmica da fibra de coco e dois picos para casca de cebola. Porém, apesar das limitações do modelo, o resultado previsto pelo modelo cinético de reação global pode ser útil para estimar a energia de ativação global da conversão das biomassas e é muito utilizada em trabalhos nessa área (BATISTA Jr, 2017).

4.3.1 Efeitos do teor de MgCl_2 na cinética de degradação

Os dados obtidos através da análise termogravimétrica das biomassas impregnadas com MgCl_2 também foram ajustados por meio do modelo RGR para a taxa de $20\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$. Os parâmetros cinéticos da decomposição da fibra de coco obtidos através dos melhores ajustes pelo modelo estão contidos na tabela 15.

Tabela 15 – Parâmetros cinéticos determinadas pelo modelo de reação global reparametrizado para a fibra de coco com diferentes teores (m/m) de $MgCl_2$.

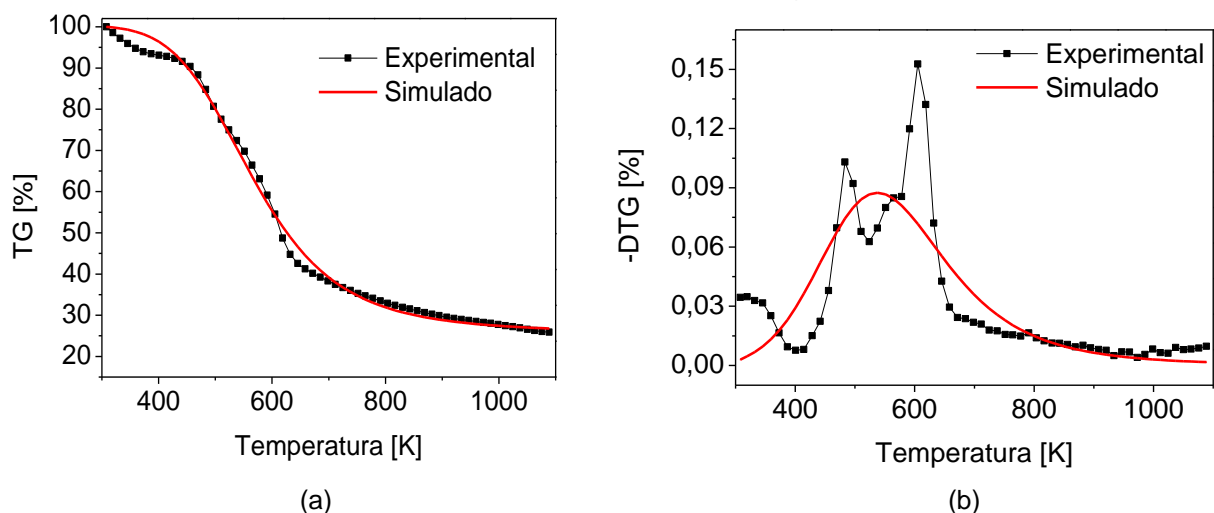
Teor $MgCl_2$ [%]	Parâmetros				
	K_0 [s^{-1}]	E_a [$KJ.mol^{-1}$]	n	Desvio TG [%]	Desvio DTG [%]
0	1,05E+00	2,61E+04	1,87	1,841	12,914
5	3,01E-02	1,22E+04	1,21	1,776	14,195

Fonte: Da autora, 2021.

Analisando os dados da tabela 15, nota-se a redução do fator pré-exponencial (K_0) e da energia de ativação (E_a) com a adição do sal para a taxa de aquecimento fixa de $20 K.min^{-1}$. Como o fator pré-exponencial é proporcional à frequência em que as colisões moleculares ocorrem durante a devolatilização das biomassas (WHITE *et al.*, 2011), têm-se que a adição do sal causou uma redução na frequência das colisões intermoleculares. Porém, houve uma redução na energia de ativação com a adição $MgCl_2$, logo, foi necessário um menor gasto de energia cinética para promover colisões favoráveis entre as moléculas (BIAGINI *et al.*, 2008), o que implica no aumentando a reatividade da fibra de coco impregnada com $MgCl_2$. Quanto a ordem global da reação (n), nota-se uma redução com a adição do sal, sendo de 1,21 na concentração mássica de 5% de $MgCl_2$.

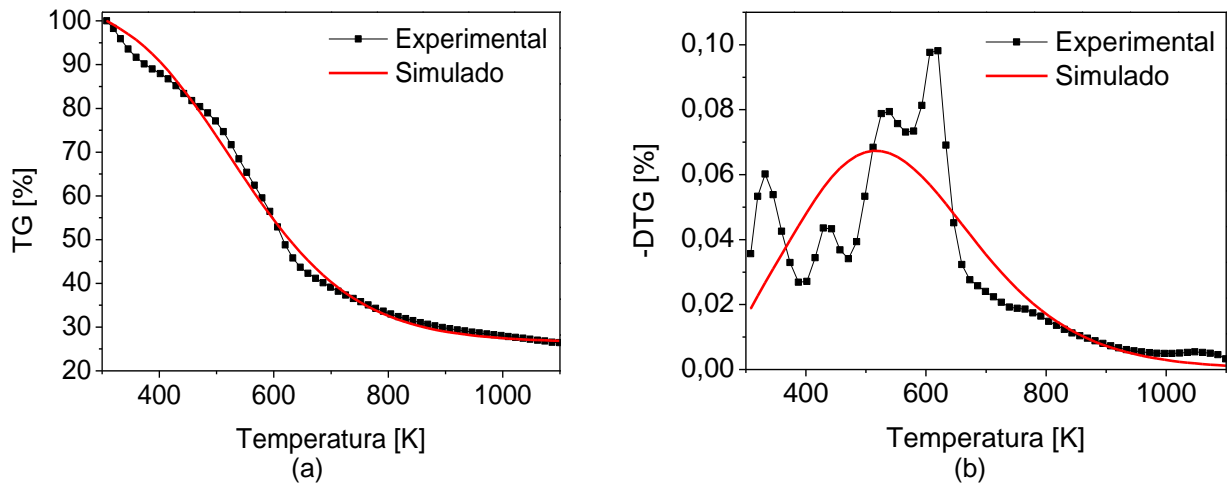
A comparação entre os dados experimentais obtidos pela análise termogravimétrica em relação aos simulados pelo modelo RGR para fibra de coco com 0 e 5 % de $MgCl_2$ ($m.m^{-1}$) estão expostos nas figuras 26 e 27, respectivamente.

Figura 26- Gráficos TG (a) e DTG (b) experimentais e simulados pelo modelo RGR para fibra de coco com 0% $MgCl_2$.



Fonte: Da autora, 2021.

Figura 27- Gráficos TG (a) e DTG (b) experimentais e simulados pelo modelo RGR para fibra de coco com 5% MgCl₂.



Fonte: Da autora, 2021.

Para casca de cebola foi observado um aumento do fator pré-exponencial com o aumento do teor de sal. Portanto, houve uma intensificação na frequência de colisões moleculares durante a devolatilização da biomassa com adição do sal. Quanto a energia de ativação pôde-se observar uma leve tendência de elevação com o aumento do teor de MgCl₂. Não se observou uma variação significativa na ordem global de reação (n) com a variação da concentração de MgCl₂.

Os parâmetros cinéticos da decomposição da casca de cebola com teor de 0, 5 e 10 % de MgCl₂ (m.m⁻¹) obtidos através dos melhores ajustes pelo modelo de Reação Global Reparametrizado estão contidos na tabela 16.

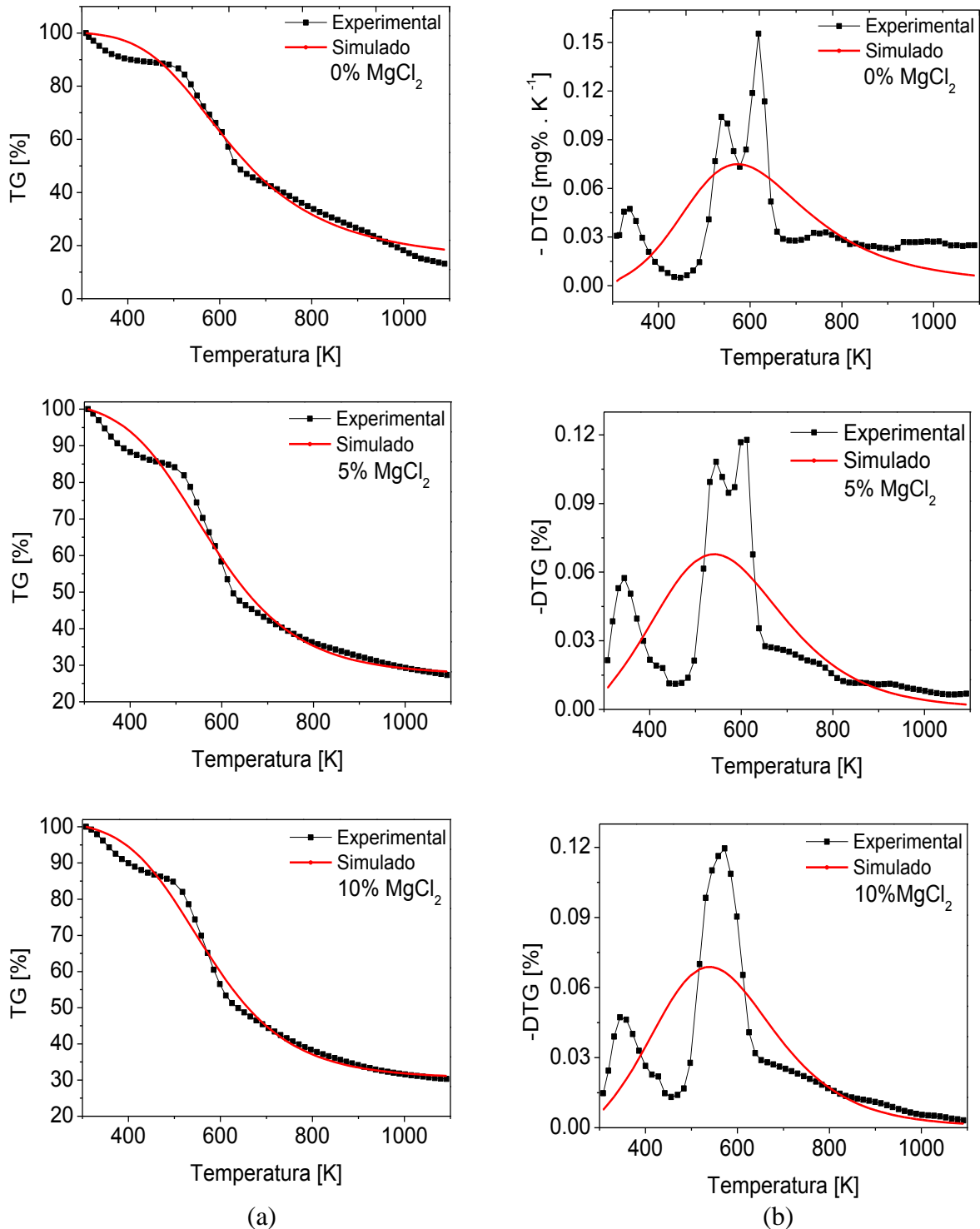
Tabela 16 – Parâmetros cinéticos determinadas pelo modelo de Reação Global Reparametrizado para a casca de cebola com diferentes teores (m/m) de MgCl₂.

Teor MgCl ₂ [%]	Parâmetros				
	K ₀ [s ⁻¹]	E _a [KJ.mol ⁻¹]	n	Desvio TG [%]	Desvio DTG [%]
0%	4,18E-02	1,61E+04	1,49	3,173	16,193
5%	7,53E-02	1,63E+04	1,46	2,796	18,482
10%	1,19E-01	1,79E+04	1,50	2,340	16,936

Fonte: Da autora, 2021.

A figura 28 apresenta a comparação entre os dados experimentais obtidos pela análise termogravimétrica e os simulados empregando o modelo RGR para casca de cebola com 0, 5 e 10 % de MgCl_2 ($\text{m} \cdot \text{m}^{-1}$), respectivamente.

Figura 28- Resultados de TG (a) e DTG (b) experimentais e simulados pelo modelo RGR, para casca de cebola impregnada com: 0, 5 e 10 % de MgCl_2 .



Fonte: Da autora, 2021.

Como se pode observar, as curvas DTG experimentais apresentam de 2 a 3 picos, porém a curva simulada pelo modelo de reação global representa a decomposição global da biomassa em um único pico, isso justifica os desvios significativos apresentados. No entanto, os desvios na perda de massa são compatíveis com outros da literatura (SANTOS, 2011; SILVA, 2019) e fornecem um bom indicativo da energia de ativação necessária para que a reação de pirólise ocorra.

4.4 PIRÓLISE DA FIBRA DE COCO E DA CASCA DE CEBOLA

A pirólise das biomassas foi realizada com taxa de aquecimento de 20 K.min⁻¹ e em reator de leito fixo, a fim de avaliar os efeitos da temperatura de pirólise e concentração de MgCl₂ sobre o rendimento dos produtos. Os rendimentos dos produtos líquidos, carvão, gás e voláteis obtidos estão listados na tabela 17 para fibra de coco e tabela 18 para casca de cebola.

Tabela 17 – Rendimento dos produtos da pirólise da fibra de coco em relação à temperatura e concentração de MgCl₂.

Experimento	Temperatura [°C]	Concentração de MgCl₂ [%]	Líquido [%]	Carvão [%]	Gás [%]
1	350	0	49,91	32,49	17,60
2	350	10	47,44	37,17	15,39
3	450	0	52,36	29,73	17,91
4	450	10	50,15	32,56	17,29
5 (C)	400	5	49,46	33,36	17,18
6 (C)	400	5	49,41	33,40	17,19

Fonte: Da autora, 2021

Para fibra de coco nota-se que o rendimento dos produtos líquidos esteve na faixa de 47,44 a 52,36 %; o rendimento do bio-carvão esteve na faixa de 29,73 a 37,17 %; já o rendimento observado para o bio-gás foi de 15,39 a 17,91 % e o rendimentos dos voláteis que representa a soma dos vapores tanto condensáveis quanto não condensáveis variou de 62,83 a 70,27 %.

Tabela 18 – Rendimento dos produtos da pirólise da casca de cebola em relação à temperatura e concentração de $MgCl_2$.

Experimento	Temperatura [°C]	Concentração de $MgCl_2$ [%]	Líquido [%]	Carvão [%]	Gás [%]
7	350	0	39,35	34,44	26,21
8	350	10	38,86	37,95	23,19
9	450	0	41,55	31,37	27,08
10	450	10	40,96	34,94	24,10
11 (C)	400	5	40,09	35,02	24,89
12 (C)	400	5	40,04	35,01	24,95

Fonte: Da autora, 2021.

Já para casca de cebola obteve-se um rendimento de produtos líquidos na faixa de 38,86 a 41,55 %; o rendimento do bio-carvão esteve na faixa de 31,37 a 37,95 %; para o bio-gás foi observado um rendimento de 23,19 a 27,08 % e os rendimentos de voláteis variou de 62,05 a 68,63 %.

Os efeitos do tipo da biomassa, temperatura e concentração mássica de $MgCl_2$ foram avaliados quanto ao rendimento dos produtos líquidos, bio-carvão e bio-gás. Para essa análise estatística a fibra de coco foi denominada como nível (-1) e a casca de cebola como nível (+1). Os resultados estão dispostos na tabela 19.

Tabela 19 – Efeitos das biomassas, temperaturas de pirólise (T) e concentração mássica de $MgCl_2$ (C) sobre o rendimento dos produtos pirolíticos.

Produto	Fator	Efeito	Desvio	p-valor
Líquido ($R^2 = 0,998$)	Média	44,965	0,078	0,000
	Biomassa	-4,823	0,078	0,000
	T	1,182	0,095	<0,001
	C	-0,720	0,095	0,002
Bio-carvão ($R^2 = 0,982$)	Média	33,953	0,112	0,000
	Biomassa	1,670	0,223	<0,001
	T	-3,362	0,273	<0,001
	C	3,647	0,273	<0,001
Bio-gás ($R^2 = 0,996$)	Média	21,082	0,094	0,000
	Biomassa	7,977	0,189	0,000
	T	0,997	0,231	0,003
	C	-2,207	0,231	<0,001
	Bio. e C	-0,792	0,231	0,011

Fonte: Da autora, 2021.

Analisando estatisticamente os rendimentos dos produtos pirolíticos das biomassas é possível notar o efeito negativo da biomassa sobre o rendimento dos produtos líquidos. Sendo a fibra de coco representada pelo nível (-1), tem-se que a fibra de coco apresentou maior rendimento de produtos líquidos que a casca de cebola. Porém, a produção de bio-carvão e bio-gás apresentou efeito positivo em relação à biomassa, logo, a casca de cebola apresentou maiores rendimentos de bio-carvão e notadamente de bio-gás. Isso pode ser devido ao maior teor de cinzas na casca de cebola, visto que, de acordo com Machado (2013), sua presença gera impactos nos rendimentos da conversão termoquímica da biomassa, pois os elementos presentes nas cinzas (SiO_2 , CaO , K_2O , P_2O_5 , Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 , SO_2 , Na_2O e TiO_2) funcionam como catalisadores direcionando a degradação do material lignocelulósico em carvão e gás. Tais catalisadores presentes nas cinzas da casca de cebola, combinados com seu alto teor de celulose (74,17 %), podem ter favorecido as reações de desidratação da celulose promovendo sua carbonização e descarbonização direcionando para formação de bio-gás e bio-carvão.

Através dos rendimentos das tabelas 17 e 18 e dos efeitos da tabela 19 foi observado que o efeito da temperatura e concentração de MgCl_2 sobre o rendimento dos produtos pirolíticos seguiu a mesma tendência para ambas as biomassas. Sendo que o efeito da temperatura foi positivo e da concentração do sal negativo para o rendimento de produtos líquidos; já o rendimento dos bio-carvões foi maximizado em menores temperatura e maiores concentração do sal; enquanto que o rendimento de bio-gás apresentou efeito positivo para temperatura e negativo para a concentração mássica do sal, como será discutido a seguir.

4.4.1 Efeitos nos rendimentos dos produtos pirolíticos da fibra de coco

4.4.1.2 Líquidos

A tabela 20 apresenta a análise dos efeitos da temperatura de pirólise e da concentração de MgCl_2 no rendimento dos produtos líquidos (bio-óleo e fase aquosa) da fibra de coco. A partir desses dados pôde-se observar que os efeitos da temperatura e da concentração de MgCl_2 foram significativos ($p\text{-valor} < 0,05$) para o rendimento dos produtos líquidos, sendo os rendimentos médios observados de 49,79 % para fibra de coco.

O aumento da temperatura de pirólise teve efeito positivo sobre a produção de líquidos, já a concentração de $MgCl_2$ apresentou um efeito negativo. Pode-se observar também que os efeitos da temperatura e concentração do sal tiveram a mesma ordem de grandeza, porém com sinais diferentes. Sendo assim, o aumento da temperatura e redução do teor do sal favorecem a formação de produtos líquidos na mesma proporção.

Observou-se um efeito significativo da curvatura sobre o rendimento dos produtos líquidos, logo, a realização de experimentos com um planejamento experimental mais amplo, torna-se interessante para sua investigação.

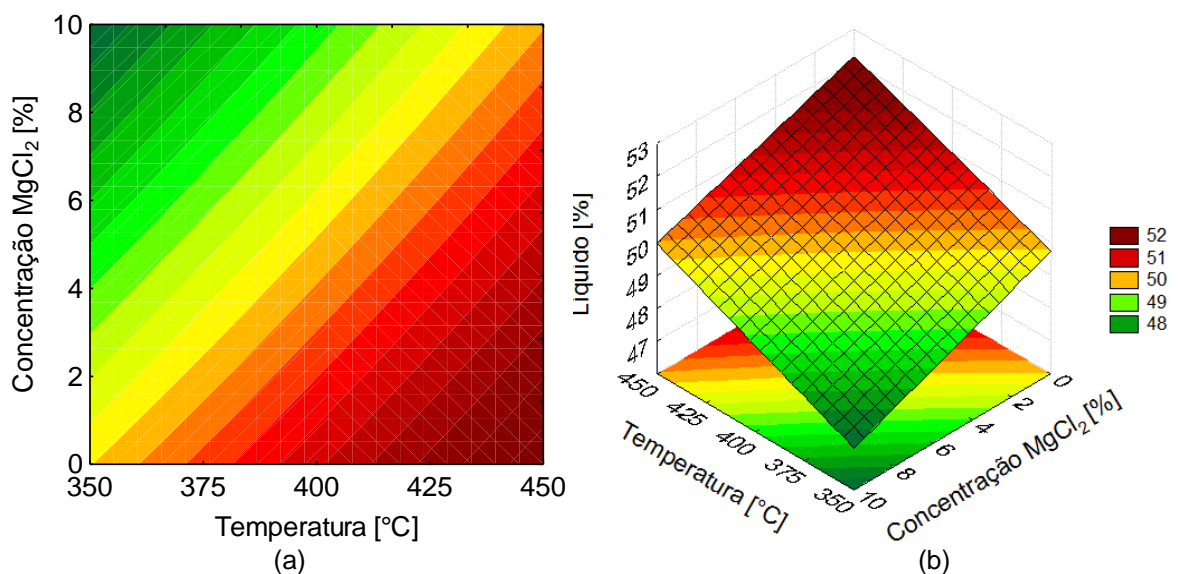
Tabela 20 – Avaliação dos efeitos da temperatura de pirólise (T) e da concentração de $MgCl_2$ (C) nos rendimentos dos produtos líquidos.

Biomassa	Fator	Efeito	Desvio	p-valor
Fibra de coco ($R^2 = 0,999$)	Média	49,965	0,0177	<0,001
	Curvatura	-1,060	0,0612	0,037
	T	2,580	0,0353	0,009
	C	-2,340	0,0353	0,010

Fonte: Da autora, 2021.

Na figura 29 estão expostos o contorno e a superfícies de resposta que demonstram o rendimento de líquidos da pirólise da fibra de coco em função da temperatura de pirólise e concentração de $MgCl_2$.

Figura 29- Contorno (a) e superfícies de resposta (b) para produção de líquidos da na pirólise da fibra de coco.



Fonte: Da autora, 2021.

4.4.1.2 Bio-carvão

A partir dos dados dispostos na tabela 21, constata-se que os efeitos da temperatura e da concentração de $MgCl_2$ foram significativos ($p\text{-valor} < 0,05$) para o rendimento do bio-carvão da fibra de coco. Sendo os rendimentos médios dos bio-carvões produzidos de 33,12 % para fibra de coco.

Tabela 21 – Avaliação dos efeitos da temperatura de pirólise (T) e da concentração mássica de $MgCl_2$ (C) nos rendimentos dos bio-carvões.

Biomassa	Fator	Efeito	Desvio	p-valor
Fibra de coco ($R^2 = 0,999$)	Média	32,987	0,014	<0,001
	Curvatura	0,785	0,049	0,004
	T	-3,685	0,028	0,005
	C	3,755	0,028	0,005
	C e T	-0,925	0,028	0,019

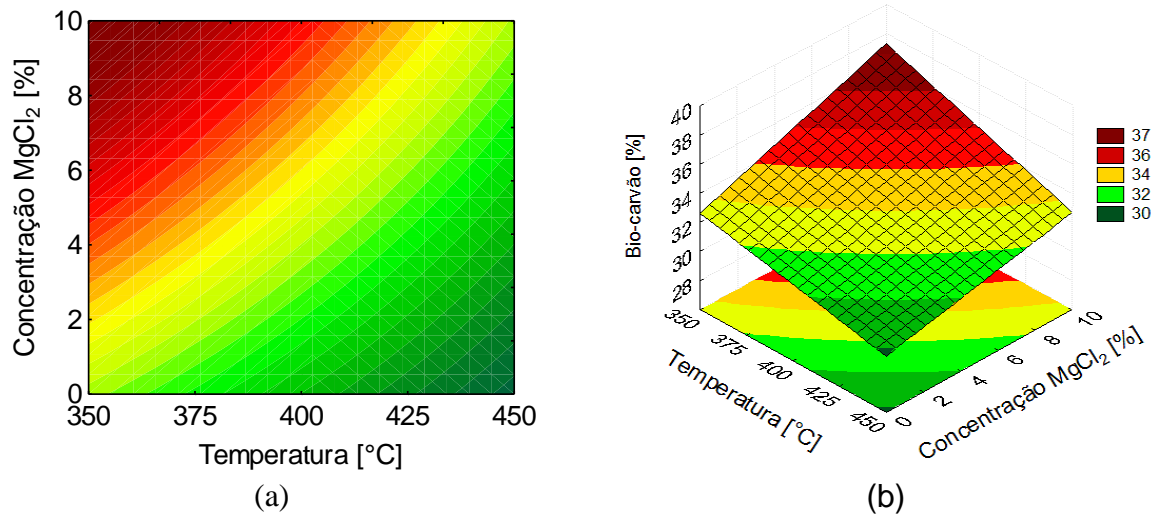
Fonte: Da autora, 2021.

O efeito negativo da temperatura demonstra que o rendimento do bio-carvão foi favorecido por menores temperaturas. Já o efeito positivo para a concentração de $MgCl_2$, indica que a presença de cloreto de magnésio favoreceu sua formação. Como os efeitos da concentração de $MgCl_2$ e da temperatura apresentam a mesma ordem grandeza, pode-se constatar que as variáveis atuam com a mesma intensidade, porém com efeitos contrários sobre a produção de bio-carvão.

O efeito da curvatura obtido foi significativo, sendo assim, o estudo desse efeito por meio de um planejamento experimental mais amplo torna-se atraente. Também se observou um efeito negativo significativos da interação entre a concentração de $MgCl_2$ e temperatura no rendimento de bio-carvão.

O contorno e a superfície de resposta que demonstram a tendência do rendimento do bio-carvão em função da temperatura de pirólise e da concentração de $MgCl_2$ para a fibra de coco estão expostos na figura 30. Devido à interação significativa entre a temperatura e a concentração do sal, pode-se observar uma leve curvatura no contorno e superfície de resposta.

Figura 30 - Contorno (a) e superfícies de resposta (b) para produção de bio-carvão na pirólise da fibra de coco.



Fonte: Da autora, 2021.

4.4.1.3 Bio-gás

Observando os valores apresentados na tabela 22, pode-se notar que os efeitos da temperatura e da concentração de $MgCl_2$ foram significativos (p -valor $<0,05$) para o rendimento do bio-gás da fibra de coco, com rendimento médio de 17,09 %.

Tabela 22 – Avaliação dos efeitos da temperatura de pirólise (T) e da concentração mássica de $MgCl_2$ (C) no rendimento do bio-gás da fibra de coco.

Biomassa	Fator	Efeito	Desvio	p -valor
Fibra de coco ($R^2 = 0,999$)	Média	17,047	0,035	$<0,001$
	Curvatura	0,275	0,012	0,028
	T	1,105	0,007	0,004
	C	-1,415	0,007	0,003
	C e T	0,795	0,007	0,006

Fonte: Da autora, 2021.

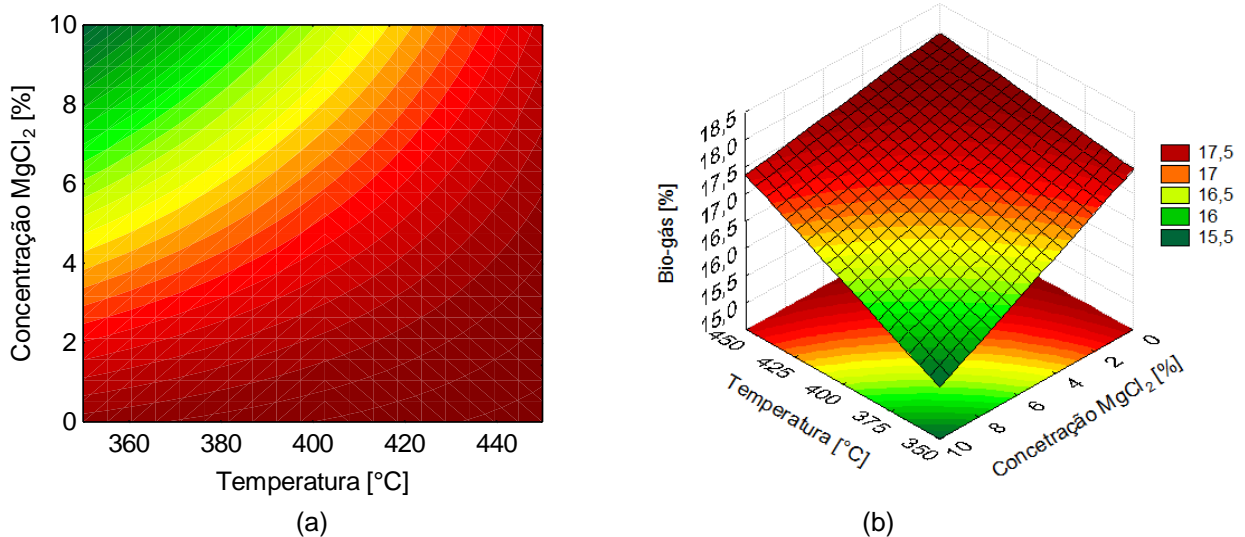
A partir da tabela 22, nota-se o efeito positivo da temperatura de pirólise, logo, há tendência de aumento da produção de bio-gás com o aumento da temperatura de pirólise. Porém a adição do cloreto de magnésio apresentou efeito negativo, sendo assim, o aumento da concentração do sal reduziu o rendimento de bio-gás. Vale

ressaltar, que as variáveis apresentaram efeitos com mesma ordem de grandeza, logo, atuam com a mesma intensidade a produção de bio-gás, porém com efeitos inversos, como observado.

Devido à interação significativa entre a temperatura e a concentração do sal sobre o rendimento de bio-gás, observa-se uma curvatura acentuada no contorno e superfície de resposta, pois o valor do efeito dessa interação é mais próximo dos valores dos efeitos lineares das variáveis.

Na figura 31 são apresentados o contorno e a superfícies de resposta que demonstram o rendimento de bio-gás em função da temperatura de pirólise e concentração de $MgCl_2$ para a fibra de coco.

Figura 31 - Contorno (a) e superfícies de resposta (b) para produção de bio-gás na pirólise da fibra de coco.



Fonte: Da autora, 2021.

4.4.2 Efeitos nos rendimentos dos produtos pirolíticos da casca de cebola

4.4.2.1 Líquidos

A tabela 23 apresenta os efeitos da temperatura e da concentração de $MgCl_2$ no rendimento dos produtos líquidos (bio-óleo e fase aquosa) da casca de cebola.

Apenas os efeitos lineares de T e C foram significativos ($p\text{-valor} < 0,05$) sendo os rendimentos médios observados de 40,14 %. Nota-se que o aumento da temperatura de pirólise teve efeito positivo sobre a produção de líquidos, já a concentração de $MgCl_2$ causou efeito negativo no rendimento. Portanto, maiores

temperaturas de pirólise e menores concentrações de $MgCl_2$ favoreceram a formação de produtos líquidos. Vale ressaltar que o aumento da temperatura teve grande efeito sobre o rendimento de produtos líquidos sendo quase quatro vezes maior que o efeito da concentração do sal.

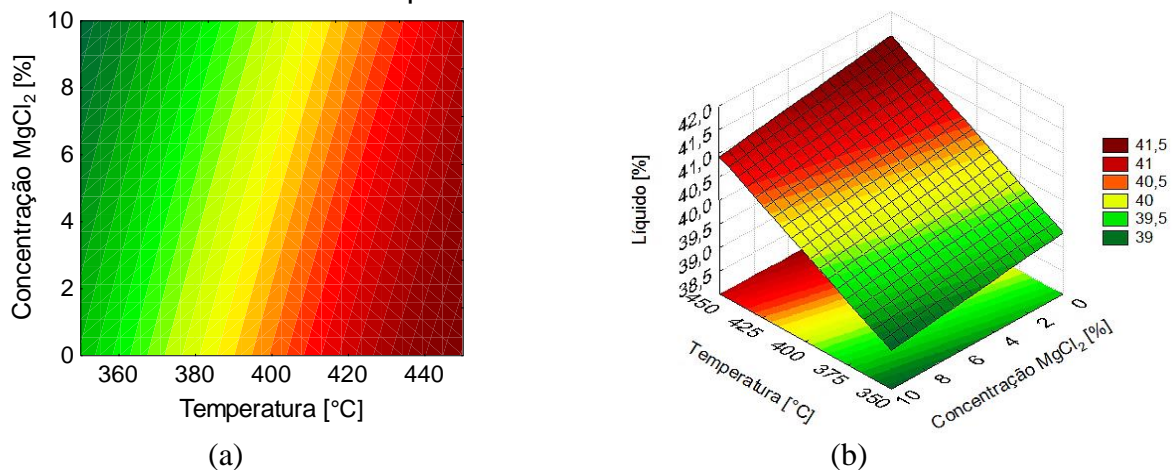
Tabela 23 – Avaliação dos efeitos da temperatura de pirólise (T) e da concentração mássica de $MgCl_2$ (C) no rendimento dos produtos líquidos.

Biomassa	Fator	Efeito	Desvio	p
Casca de cebola ($R^2 = 0,992$)	Média	40,142	0,040	<0,001
	T	2,150	0,097	0,002
	C	-0,540	0,097	0,031

Fonte: Da autora, 2021.

A figura 32 traz o contorno e a superfície de resposta que demonstram o rendimento de produtos líquidos em função da temperatura de pirólise (T) e concentração mássica de $MgCl_2$ na amostra (C) para a casca de cebola.

Figura 32- Contorno (a) e superfícies de resposta (b) para produção de líquidos na pirólise da casca de cebola.



Fonte: Da autora, 2021.

4.4.2.2 Bio-carvão

A casca de cebola apresentou rendimento médio de bio-carvão de 34,79 %. A partir dos dados dispostos na tabela 24, têm-se que os efeitos da temperatura e da concentração de $MgCl_2$ foram significativos ($p\text{-valor} < 0,05$) para o rendimento do bio-carvão da casca de cebola. Observa-se que a temperatura de pirólise apresentou efeito negativo, assim sendo, o rendimento do bio-carvão foi favorecido em menores

temperaturas. Já o efeito positivo para a concentração de $MgCl_2$ indica que a presença de cloreto de magnésio favoreceu a formação de bio-carvão. Os efeitos de ambas variáveis apresentaram mesma ordem de grandeza, porém com efeitos contrários.

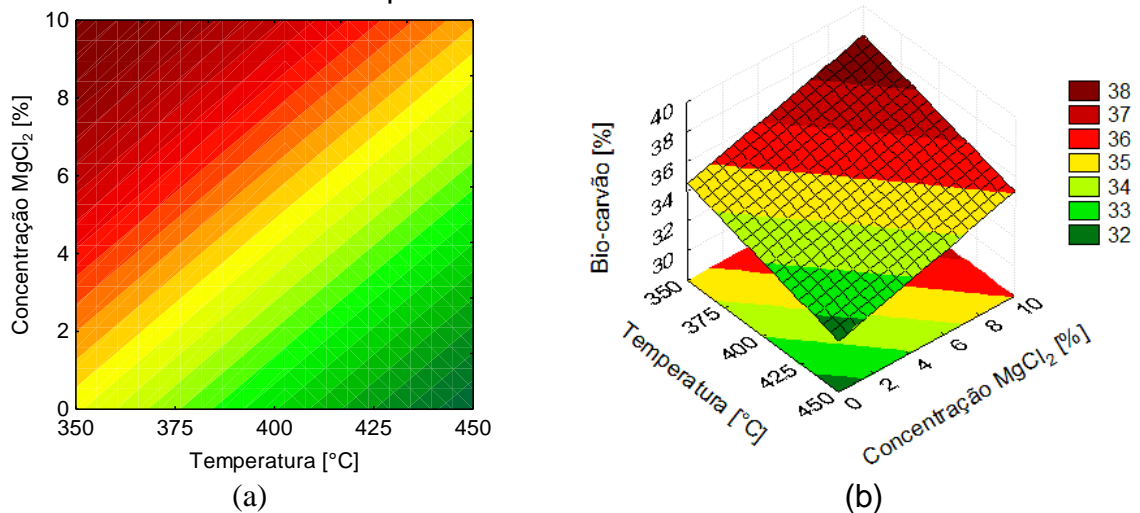
Tabela 24 – Avaliação dos efeitos da temperatura de pirólise (T) e da concentração de $MgCl_2$ (C) nos rendimentos dos bio-carvões.

Biomassa	Fator	Efeito	Desvio	p-valor
	Média	34,6750	0,0039	<0,001
Casca de cebola ($R^2 = 0,99999$)	Curvatura	0,6790	0,0135	0,013
	T	-3,0400	0,0078	0,002
	C	3,5400	0,0078	0,001

Fonte: Da autora, 2021.

A figura 33 traz o contorno e a superfície de resposta que demonstram a tendência do rendimento do bio-carvão em função da temperatura de pirólise (T) e concentração de $MgCl_2$ na amostra (C) para a casca de cebola. Observa-se que a máxima produção de bio-carvão ocorreu a 350 °C com adição de 10% de $MgCl_2$.

Figura 33 - Contorno (a) e superfícies de resposta (b) para produção de bio-carvão na pirólise da casca de cebola.



Fonte: Da autora, 2021.

4.4.2.3 Bio-gás

Observando os valores apresentados na tabela 25, nota-se que os efeitos da temperatura e da concentração de $MgCl_2$ foram significativos ($p\text{-valor} < 0,05$), para o

rendimento do bio-gás. O rendimento médio de bio-gás produzido foi de 25,07 % para casca de cebola.

Tabela 25 – Avaliação dos efeitos da temperatura de pirólise (T) e da concentração de $MgCl_2$ (C) no rendimentos de bio-gás da casca de cebola.

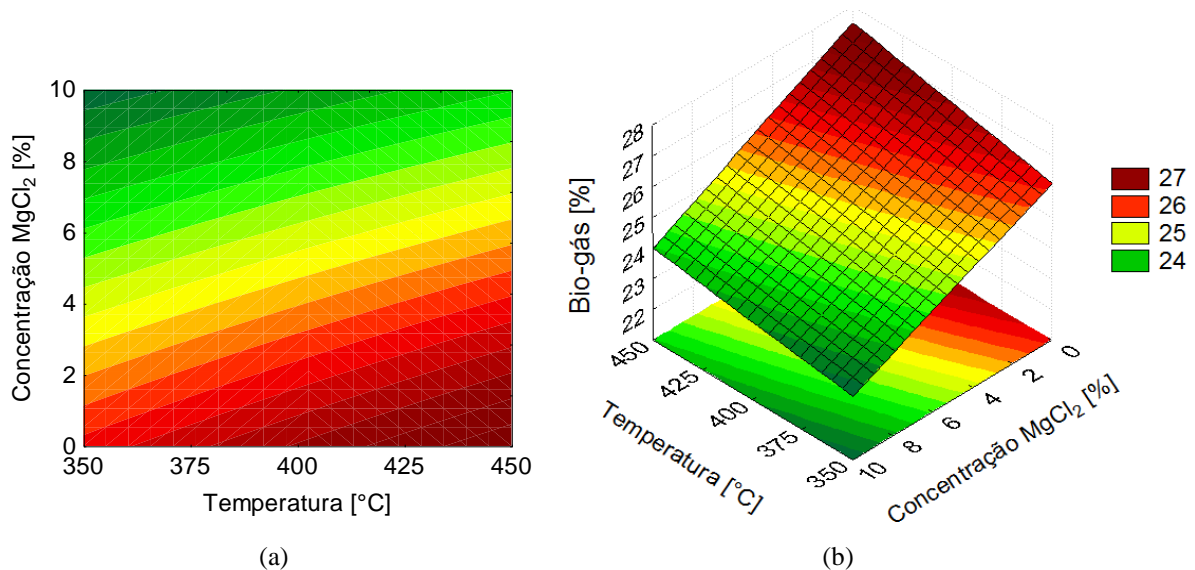
Biomassa	Fator	Efeito	Desvio	p
Casca de cebola ($R^2 = 0,986$)	Média	25,070	0,076	<0,001
	T	0,890	0,186	0,040
	C	-3,000	0,186	0,004

Fonte: Da autora, 2021.

A partir da tabela 25 é possível perceber o efeito positivo para temperatura de pirólise e negativo para a concentração mássica de $MgCl_2$. Observa-se também que o efeito da concentração do sal é mais de três vezes maior que da temperatura. Logo, há uma tendência de aumento da produção de bio-gás com o aumento da temperatura de pirólise e, principalmente, com a redução da concentração do sal.

O contorno e a superfícies de resposta que demonstram a tendência do rendimento de bio-gás para a casca de cebola em função da temperatura de pirólise e concentração mássica de $MgCl_2$ encontra-se representada na figura 34.

Figura 34 - Contorno (a) e superfícies de resposta (b) para produção de bio-gás na pirólise da casca de cebola.



Fonte: Da autora, 2021.

4.4.3 Considerações sobre os efeitos da temperatura e concentração de $MgCl_2$

Através da análise dos efeitos e superfícies de resposta observa-se que temperaturas maiores favoreceram a devolatilização dos componentes da fibra de coco e da casca de cebola, devido à maior oferta de energia para rompimento das ligações orgânicas fortes, aumentando o rendimento dos produtos líquidos (BENSIDHOM *et.al*, 2018).

Já a concentração de $MgCl_2$ apresentou um efeito negativo no rendimento dos produtos líquidos de ambas as biomassas, porém com menor intensidade que o efeito causado pela temperatura de pirólise, notadamente para casca de cebola. De acordo com Liu *et al.* (2015) a presença de $MgCl_2$ tende a afetar significativamente os mecanismos de reação da celulose. Sendo que, a pirólise da celulose pura ocorre majoritariamente por despolimerização, liberando açúcares. Já com a adição de cloreto de magnésio, ocorre predominantemente por reações de reticulação devido ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio.

Os efeitos negativos da temperatura nos rendimentos de bio-carvão de ambas as biomassas demonstram que sua produção foi favorecida por menores temperaturas. Segundo Basu (2010), baixas temperaturas contribuem para formação de bio-carvão, pois favorecem a desidratação e a carbonização da celulose.

Os efeitos positivos para a concentração de $MgCl_2$ observados para ambas as biomassas, indicam que a presença de cloreto de magnésio favoreceu a formação de bio-carvão, como também observado na pirólise de malte realizada por Silva (2019). Isso pode ser devido a quebra das ligações glicosídicas da celulose, que consequentemente levam à quebra de seu anel, provocadas pelas interações dos íons Mg^{2+} com o oxigênio presente nas moléculas de celulose. Sendo assim, o produto formado apresenta uma parcela insolúvel em meio aquoso, favorecendo a formação de bio-carvão durante a pirólise (YU *et al.*, 2013).

Segundo Sugimoto *et al.* (2007), o aumento do rendimento de bio-carvão na presença de $MgCl_2$ ocorre principalmente devido à desidratação do sal que compete com as reações de despolimerização. Assim, o aumento no rendimento de bio-carvão é devido a alterações nas vias de reação.

Outros pesquisadores também observaram que metais alcalinos e metais alcalino-terrosos podem imobilizar moléculas contendo carbono por meio do efeito

de adsorção (ZAMBONI *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2013). Portanto, supõe-se que alguns compostos devem ser formados, recobrando a superfície do bio-carvão, impedindo a liberação de pequenos compostos orgânicos, ou esses metais alcalinos poderiam gerar complexos com grupos hidroxila, formados durante a produção de bio-carvão, suprimindo a devolatilização de compostos orgânicos (Jr, 1967).

Para ambas as biomassas, a produção de bio-gás foi favorecida pelo aumento da temperatura de pirólise. Isso é devido a altas temperaturas favorecerem reações de gaseificação da biomassa (BÓREL, 2018). Porém a adição de $MgCl_2$ reduziu o rendimento de bio-gás. Tal efeito também foi observado na pirólise de malte com adição do mesmo sal realizada por Silva (2019). Segundo Carvalho (2016), isso é indício da seletividade do $MgCl_2$ durante as reações pirolíticas.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS FASES AQUOSAS E BIO-CARVÕES POR FTIR

4.5.1 Caracterização da fase aquosa das biomassas

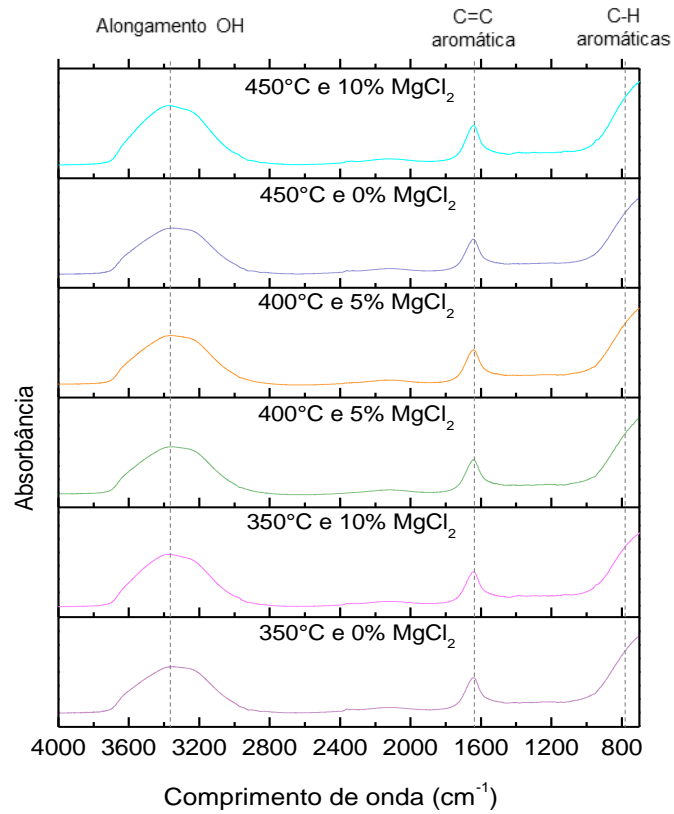
Os espectros de FTIR da fase aquosa dos produtos líquidos gerados nos experimentos de pirólise da fibra de coco e da casca de cebola estão representados nas figuras 35 e 36, respectivamente.

Nota-se em todas as amostras de ambas as biomassas a formação predominante de três picos correspondentes à banda de alongamento O-H, ligação aromática C=C e C-H aromáticas.

Os picos largos observados nos espectros entre 3000 a 3650 cm^{-1} são característicos do alongamento O—H, presentes em álcoois e fenóis ou na água oriunda da umidade do material e da solução aquosa utilizada para neutralização das amostras (BAVARIANI *et al.*, 2019).

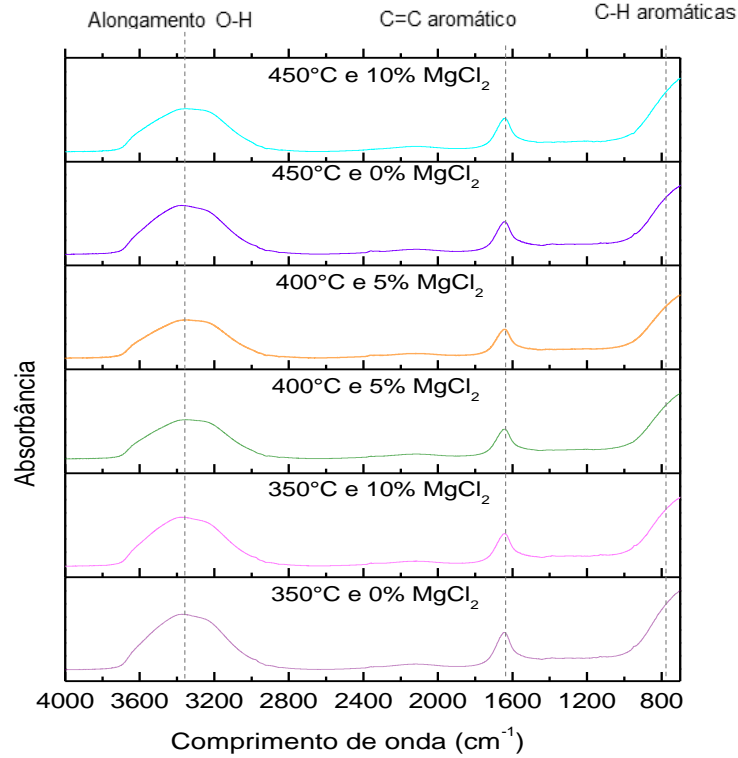
Na região entre 1570 a 1700 cm^{-1} estão presentes para todas as amostras picos referentes às vibrações C=C em anéis aromáticos. Para ambas as biomassas as vibrações da ligação C-H em compostos aromáticos são visíveis em torno da faixa de 1000 a 700 cm^{-1} (BAVARIANI *et al.*, 2019). Logo, espera-se a presença de compostos aromáticos na fase aquosa das biomassas (COATES, 2006).

Figura 35– Espectro FTIR da fase aquosa dos produtos líquidos da fibra de coco.



Fonte: Da autora, 2021.

Figura 36 – Espectro FTIR da fase aquosa da casca de cebola.

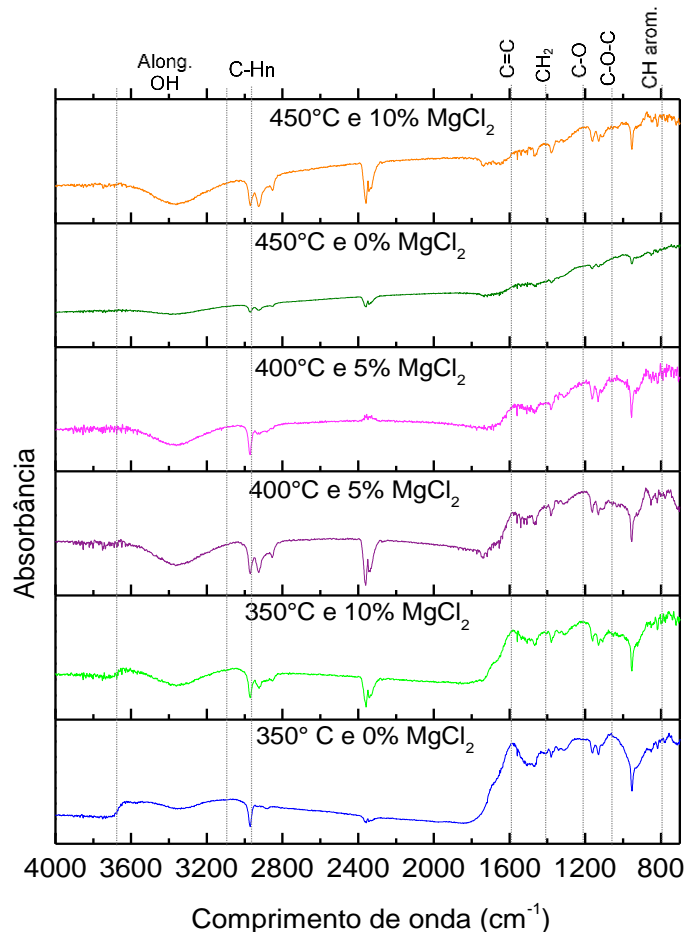


Fonte: Da autora, 2021.

4.5.2 Caracterização dos bio-carvões das biomassas

A análise dos espectros de FTIR dos bio-carvões oriundos da pirólise da fibra de coco estão representados na figura 37 e da casca de cebola na figura 38.

Figura 37– Espectro FTIR dos bio-carvões pirolíticos da fibra de coco.



Fonte: Da autora, 2021.

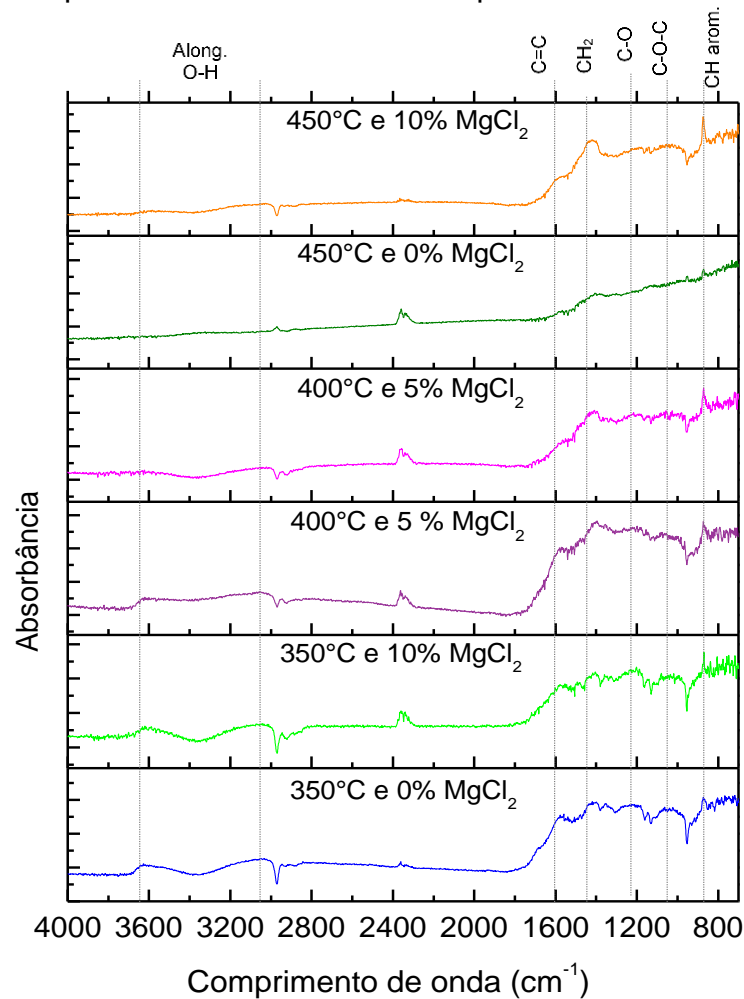
Nas figuras 37 e 38 é possível identificar picos discretos presente em 3000 a 3600 cm^{-1} são característicos da vibração de alongamentos das ligações O—H, presentes na água oriunda da umidade do material, álcoois e fenóis (BAVARIANI *et al*, 2019). Pode-se notar uma redução de intensidade dos picos com o aumento da temperatura de pirólise para ambas as biomassas. De acordo com Bavariani *et al*. (2019), essa redução é atribuída à aceleração da reação de desidratação da biomassa hidroxila e sugere que os grupos OH orgânicos são muito instáveis em temperaturas elevadas. Além disso, para os carvões oriundos da pirólise das biomassas impregnadas com MgCl_2 , nota-se que a redução dos picos foi menos

intensa, isso pode ser devido a retenção de moléculas de água presente no aditivo pelos bio-carvões, por se tratar de um sal hidratado.

Os picos presentes em torno da região 2970 cm^{-1} nos espectros dos bio-carvões da fibra de coco correspondem aos grupos CH_n alifáticos, característicos de compostos como alcanos e alcenos. O aumento da temperatura tende a reduzir os grupos alifáticos no bio-carvão, possivelmente devido à quebra das ligações fracas entre o carbono e hidrogênio (CHEN *et al.*, 2012 e BAVARIANI *et al.*, 2019).

Os picos a cerca de 1600 cm^{-1} presentes nos espectros da fibra de coco e da casca de cebola são referentes à vibração das ligações $\text{C}=\text{C}$ dos anéis aromáticos (COATES, 2006). É possível observar a redução de intensidade dos picos nessa região com o aumento da temperatura de pirólise, pois, possivelmente promoveu uma maior devolatilização de compostos aromáticos.

Figura 38 – Espectro FTIR dos bio-carvões pirolíticos da casca de cebola.



Fonte: Da autora, 2021.

A região de 1410 cm^{-1} correspondente a flexão angular dos grupos CH_2 adjacentes a grupos carbonila de aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres e amidas (BALACHANDRAN, 2014 e BOREL, 2018). O aumento da temperatura pirolítica provocou a redução desses picos, enquanto que maiores teores de MgCl_2 produziram bio-carvões com picos mais intensos nesse comprimento de onda, notadamente para casca de cebola. Logo, o aumento da temperatura de pirólise provocou a suavização desses picos devido à desidratação e eliminação de grupos carbonila, porém a adição de MgCl_2 promoveu sua intensificação (BOREL, 2018).

Na região de 1200 cm^{-1} notam-se picos de baixa intensidade, para os bio-carvões de ambas as biomassas, que podem indicar o alongamento C—O de polissacarídeos. Também são observados picos de baixa intensidade na região de 1020 cm^{-1} podendo indicar a presença do grupo éter C—O—C (BAVARIANI *et al*, 2019). É possível observar que o aumento da temperatura de pirólise causou uma redução na intensidade dos picos, notadamente para os experimentos realizados a 450 °C na ausência de MgCl_2 . Essa suavização dos picos indica à eliminação de grupos oxigenados, contribuindo para redução do teor de oxigênio nos bio-carvões de ambas as biomassas.

Para ambas as biomassas as vibrações da ligação C—H em compostos aromáticos são visíveis em torno da faixa de 970 a 700 cm^{-1} (BAVARIANI *et al*, 2019). Nessa região é observada uma redução mais pronunciada para o dos picos dos bio-carvões produzidos a 450 °C na ausência de MgCl_2 . Segundo Borel (2018), a redução de grupos CH aromáticos em temperaturas mais elevadas pode ser atribuída à perda de hidrogênio periférico, logo, a suavização das bandas sugere que o bio-carvão seja composto principalmente de carbono e apresente uma estrutura mais ordenada.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram analisadas as características físicas e químicas da fibra de coco e da casca de cebola, suas cinéticas de degradação térmica, bem como, realizados os experimentos de pirólise nos quais se avaliou o efeito da temperatura de pirólise e da presença de cloreto de magnésio nos rendimentos e composição química dos produtos para ambas as biomassas.

A análise imediata indicou alto teor de umidade na fibra de coco *in natura* como já observado por outros autores. O alto teor de voláteis para fibra de coco e para casca de cebola, além de baixo teor de cinzas obtido para ambas às biomassas indicam potencial para favorecer a produção de produtos condensáveis (líquidos) e não condensáveis (bio-gás).

Quanto à composição lignocelulósica pôde-se observar que a fibra de coco é formada majoritariamente por celulose, seguida por hemicelulose, lignina e extrativos. Já a casca de cebola apresentou maior teor de celulose, seguidos pelos teores de extrativos, lignina e hemicelulose. Além disso, as principais estruturas que compõem as biomassas, bem como as amostras finais utilizadas para determinação de seus teores lignocelulósicos, foram avaliadas por espectroscopia FT-IR.

Através da análise termogravimétrica foi possível investigar e prever o comportamento de devolatilização das biomassas durante o processo de pirólise. As curvas de derivada de perda de massa e conversão indicaram as faixas de temperatura de degradação dos componentes lignocelulósicos da fibra de coco e da casca de cebola e forneceram dados para realizar os ajustes cinéticos por meio do modelo de Reação Global Reparametrizado.

As energias de ativação, bem como o fator pré-exponencial e a ordem global da reação puderam ser estimadas através de ajuste cinético pelo modelo de Reação Global Reparametrizado, nas taxas de aquecimento de 20, 30, 40 e 50 K.min⁻¹ e na taxa fixa de 20 K.min⁻¹ com adição de MgCl₂ para cada biomassa. Apesar de o ajuste ter apresentado um desvio considerável em relação aos dados experimentais para a curva DTG, pôde-se notar que o aumento da taxa de aquecimento induziu a elevação da energia de ativação e do fator pré-exponencial para fibra de coco, já para a casca de cebola provocou a redução da energia de ativação e do fator pré-exponencial.

Quanto aos experimentos de pirólise realizados pôde-se observar, para ambas as biomassas, que o rendimento dos produtos líquidos é favorecido pelo aumento da temperatura de pirólise e decréscimo da concentração de cloreto de magnésio; já para os bio-carvões observou-se que quanto maior a concentração de $MgCl_2$ e menor a temperatura de pirólise, maior serão seus rendimentos; quanto ao bio-gás os maiores rendimentos observados foram para altas temperaturas e baixas concentrações do sal.

A composição química das fases aquosas e dos bio-carvões produzidos foram analisadas através de espectros de FTIR. Para ambas as biomassas, notou-se a predominante a presença bandas O-H, ligação aromática C=C e C-H aromáticas na fase aquosa por produtos líquidos. Já as principais bandas observadas nos bio-carvões das biomassas são características de banda O-H, CH_n alifático, ligação C=C, flexão angular de CH_2 , alongamento C-O, C-O-C e ligações CH.

Portanto, pôde-se estudar as características e composições físico-químicas da fibra de coco da casca de cebola, além de realizar os experimentos de pirólise, avaliar os efeitos da temperatura de pirólise e concentração mássica de $MgCl_2$, além de analisar as fases aquosas e os bio-carvões obtidos.

A partir do estudo dessas biomassas, consideradas como resíduos, e dos experimentos de pirólise realizados, pôde-se obter dados e produtos que merecem ser estudados, posteriormente, quanto as suas aplicações. Para isso, as composições dos bio-óleos obtidos devem ser analisadas, assim como, os efeitos da temperatura de pirólise e concentração de $MgCl_2$, avaliados. A realização da análise elementar do bio-carvão e de sua microestrutura, também se torna atraente, a fim de avaliar a formação de grafite, a porosidade e espessura das partículas de carvão, para assim, se propor aplicações para este produto. Outra alternativa seria a realização de novos experimentos de pirólise utilizando outros catalizadores e diferentes faixas de temperatura, promovendo então, um estudo mais amplo sobre a pirólise da fibra de coco e da casca de cebola.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRIZZI, T. **Produção de bio-óleo a partir da pirólise de casca de coco em leito fixo**. Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo. p. 95, 2018.

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. Rio de Janeiro, 2008.

ALMEIDA, T. **Caracterização química de bio-óleo obtido da fibra de coco verde**. Dissertação de mestrado - Programa de Pós Graduação em Biotecnologia Industrial, Universidade Tiradentes, Aracaju, 2013.

ALVARENGA, L. M. **Pirólise de resíduos de embalagens cartonadas e seus componentes puros: uma avaliação cinética**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2013.

APAYDIN-VAROL, E.; UZUN, B. B.; ÖNAL, E.; PÜTÜN, A. E. Synthetic fuel production from cottonseed: fast pyrolysis and a TGA/FT-IR/MS study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 105, p. 83-90. 2014.

ARAGÃO, W.M.; SANTOS, V. e ARAGÃO, F. B. Produção de Fibra de Cultivares de Coqueiro. **Embrapa Tabuleiros Costeiros**, 1.ed., n.36 , p.4 3–6, 2005.

ASADULLAH, M.; ZHANG, S.; MIN, Z.; YIMSIRI, P.; LI, C.-Z. Effects of biomass char structure on its gasification reactivity. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 20, p. 7935-7943, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 8112: carvão vegetal: análise imediata: método de ensaio**. Rio de Janeiro, 1986, 5 p.

ASTM D3172-13, **Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke**. In: ARAGÃO, W.M.; SANTOS, V. e ARAGÃO, F. B. Produção de Fibra de Cultivares de Coqueiro. **Embrapa Tabuleiros Costeiros**, 1.ed., n.36 , p.4 3–6, 2005.

ASTM E872-82, **Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels**. In: ARAGÃO, W.M.; SANTOS, V. e ARAGÃO, F. B. Produção de Fibra de Cultivares de Coqueiro. **Embrapa Tabuleiros Costeiros**, 1.ed., n.36 , p.4 3–6, 2005.

BAHNG, M-K *et al.* Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 651, n. 2, p. 117-138, 2009.

BALACHANDRAN, M. Role of Infrared Spectroscopy in Coal Analysis—An Investigation. **Am. J. Anal. Chem**, v.5, p. 367–372, 2014.

BALAT, M.; BALAT, M.; KIRTAY, E.; BALAT, H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. **Energy Conversion and Management**. v. 50(12), p. 3147-3157, 2009.

BARCELOS, K. M. **Análise do potencial do leito de jorro como reator para pirólise da casca de coco**: estudo experimental e simulação via CFD. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, p.144, 2016

BARNETO, A. G. *et al.* Kinetic models based in biomass componets or the combustion and pyrolysis of sewage sludge and its compost. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, n. 1, p. 108-114. 2009.

BART, J. C. J.; ROOVERS, W. Magnesium chloride- ethanol adducts. **Journal of Materials Science**, v. 30, n. 11, p. 2820 – 2820, 1995.

BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory**. Academic Press. Elsevier.p.530, 2010.

BATISTA Jr., R. **Pirólise da Borra de Café: Cinética Química e Operação em Leito Fixo**. Dissertação de mestrado – Programa de Pós Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2017.

BAVARIANI , M. Z.; RONAGHI, A.; GHASEMI, R. Influence of pyrolysis temperatures on FTIR analysis, nutrient bioavailability, and agricultural use of poultry manure biochars. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, p.1–10, 2019.

BENÍTEZ, V. *et al.* Characterization of industrial onion wastes (*Allium cepa L.*): dietary fiber and bioactive compounds. **Plant Foods Hum Nutr**, v. 66, p. 48–57, 2011.

BENSIDHOM, G. *et. al.* Pyrolysis of Date palm waste in a fixed-bed reactor: characterization of pyrolytic products. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 363-368, jan. 2018.

BIAGINI, E; FANTEI, A.; TOGNOTTI, L. Effect of the heating rate on the devolatilization of biomass residues. **Thermochimica Acta**, v.472, p. 55-63, 2008.

BIOWARE. **Tecnologias para conversão de biomassa**. Disponível em: <<https://www.bioware.com.br/pirolise-e-gaseificacao>>. Acesso em: 23 Nov. de 2019.

BIZZO, W. A. **Tecnologias da Biomassa para Conversão de Energia**. Estadual de Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica. Disponível em: <<https://docplayer.com.br/15395839-Tecnologias-da-biomassa-para-conversao-de-energia.html>>. Acesso em: 08 de Dez. 2018.

BÓREL, L. D. M. S. **Estudo de aplicação da pirólise rápida em leito de jorro para valorização de resíduos agroindustriais**. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia UFU, Uberlândia - MG, p. 174, 2018.

BRAINER, M. S. C. P. Produção de Coco: O Nordeste é Destaque Nacional. **Caderno Setorial ETENE**, v.3, n.61, p. 1–25, 2018. Disponível em: <https://www.bnb.gov.br/documents/80223/4296541/61_coco.pdf/c172dd8f-3044-f1db-5d0c-a94c5eb735e0>. Acesso em: 20 dez. 2019.

BRIDGWATER, A. V. Review of thermochemical biomass conversion. **Birmegnam: Energy Research Group**, Aston University. Crown Copyright, jan, 1991.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, p. 87–102, 2003.

BRIDGWATER, A.V.. Biomass Pyrolysis. **Biomass e Bioenergy**. IEA, Updte 27. Vol.31(4), p. VII-XVIII, 2007.

BURGT, M. J. V. D. Gaseificação. **Thermal Net newsletter**. p.24, 2006

CARDOSO, C. R. **Efeito da temperatura e da adição de sais inorgânicos na pirólise analítica de resíduo de tabaco**. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, p. 184, 2012.

CARVALHO, WENDER SANTANA. **Pirólise do bagaço de sorgo sacarino: influência da temperatura, de aditivos e de catalisadores**. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, p. 200, 2016.

CHEN, Y. Q.; YANG, H. P.; WANG, X. H.; ZHANG, S. H. e CHEN, H. P. Chen. Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: Influence of temperature. **Bioresources Technology**, v. 107, p. 411–18, 2012.

CHEN, D., ZHENG, Y., & ZHU, X. In-depth investigation on the pyrolysis kinetics of raw biomass. Part I: Kinetic analysis for the drying and devolatilization stages. **Bioresource Technology**, 131, 40–46, mar. 2013.

CHEN, W.; MCCLELLAND, D. J.; AZARPIRA, A.; RALPH, J., LOU, Z., & HUBERG, G. W. Low temperature hydrogenation of pyrolytic lignin over Ru/TiO₂: 2D HSQC and 13C NMR study of reactants and products. **Green Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 271–281, 2016.

COATES, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, in: Encyclopedia of Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd. 2006.

CONESA, J. A. Curso básico de análises térmico. **Editorial Club Universitario**. Madrid, 2000.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; OLIVARES GÓMEZ, E. S. Biomassa para energia. – Campinas, SP: **Editora da Unicamp**, 736 p., 2008.

CORTEZ, L. A. B.; PEREZ, J. M. M.; ROCHA, J. D.; JORDAN, R. A.; MESA, H. R. M. Processamento de casca e fibra de coco verde por carbonização para agregação de valor. **BioEng**. Campinas. v. 3, p. 21-30, 2009.

CREMASCO, M. A. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos**. 2. ed. rev. São Paulo (SP): Blucher, p. 423, 2014.

CUNHA, I. F.; CARVALHO, W. S. e ATAÍDE, C. H. **Efeitos da adição de cloretos de zinco e magnésio nos produtos da pirólise analítica de sorgo sacro**. XI Congresso brasileira de engenharia química em iniciação científica (COBEQ-IC), Campinas – SP, 2015.

DEMIRBAS, A. Competitive liquid biofuels from biomass. **Applied Energy**, v. 88, n. 1, p. 17-28, 2011.

DHYANI, V. e BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, Vol.129, p.695-716 ,2018.

DIAS JÚNIOR, A.F.; OLIVEIRA, R.N. de; DEGLISE, X.; SOUZA, N.D. de; BRITO, J.O. Infrared spectroscopy analysis on charcoal generated by the pyrolysis of *Corymbia citriodora* wood. **Rev. Mater**, 24, 2019.

DI BLASI, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 34(1). p. 47-90. 2008.

DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: Produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente**. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

DOUMER *et al.* Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, n. 113, p. 434-443, 2015.

EMBRAPA. **Tecnologia para o aproveitamento da casca de coco verde é mostrada na Amazontech**. 2004. Disponível em: <<http://www.embrapa.gov.br/imprensa/noticias/2004/agosto/bn.2004-11-25.2909531514/>>. Acesso em: 20 dez. 2019.

EMBRAPA. **Semi-Árido: Cultivo da cebola no Nordeste**. 2007. Disponível em: <http://www.cpatsa.embrapa.br:8080/sistema_producao/spcebola/botanica.htm>. Acesso em: 30 de set. 2020.

EVANS, R.J.; MILNE, T.A.; Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass.1.Fundamentals. **Energy Fuel**. Vol. 1, p.123-137, 1987.

FAGBEMI, L.; KHEZAMI; CAPART, R. Pyrolysis products from different biomasses: applications to the thermal cracking of tar. **Applied Energy**, London, v. 69, p. 293-309, 2013.

FAO- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (2013). Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>>. Acesso em dez. 2018.

FAOSTAT - Food and Agriculture Organization of the United Nations. **World Production**. 2018. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/342/default.aspx>>. Acesso em: 05 jan. 2020.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood chemistry ultrastructure reaction**. Berlín: Walter de Gruyter, p. 610, 1989.

FERREIRA, A. D. **Utilização da levedura *Pichia stipitis* UFMG-IMH 43.2 para obtenção de etanol em hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação de mestrado - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 119 p., 2010.

FERREIRA, A. F. B. *et al.* **Caracterização energética da fibra da casca do coco com posterior produção de briquete**. In: Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016, Fortaleza. Disponível em: <<https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2016/papers/caracterizacao-energetica-da-fibra-da-casca-do-coco-com-posterior-producao-de-briquete>>. Acesso em: 27 de jan. 2020.

FERREIRA, J. M. S.; WARWICK, D. R. N.; SIQUEIRA, L. A. A cultura do coqueiro no Brasil. **EMBRAPA-SPI**. 2. ed., p. 292-302, 1998.

FERREIRA, N. L. **Pirólise de Biomassa lignocelulósica utilizando diferentes catalisadores para produção de Bio-óleo**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG, p.120, 2014.

FERREIRA, R. A. R. **Contribuição ao estudo cinético e balanço energético da pirólise autotérmica da palha de cana-de-açúcar através de análises termogravimétricas e calorimetria**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

FERREIRA, V.F.; ROCHA, D.R.; SILVA, F.C. Potencialidades e Oportunidades na Química da Sacarose e Outros Açúcares. **Química Nova**, Vol.32, p. 623-638, 2009.

FIGUEIREDO, A. L. **Pirólise termoquímica de pós da fibra de coco seco em um reator de cilindro rotativo para produção de bio-óleo**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

FOGLER, H. SCOTT. **Elementos de engenharia das reações químicas**. Tradução: VERÔNICA CALADO, EVARISTO C. BISCAIA Jr; Revisão técnica FREDERICO W. TAVARES – 4ª ed. – Rio de Janeiro: LTC, p. 853, 2009.

FREITAS *et al.* **Modelo de Reações globais aplicado a cinética da pirolise catalítica de resíduo de malte**. In: ANAIS DO CONG. BRASILEIRO DE ENG.

QUÍMICA, 2016. Anais eletrônicos Campinas. 2018. Disponível em: <<https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2016/papers/modelo-de-reacoes-globais-aplicado-a-cinetica-da-pirolise-catalitica-de-residuo-de-malte>>. Acesso em: 30 nov. 2019.

GARCÍA, R; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Spanish biofuels heating value estimation. Part I: Ultimate analysis data. **Fuel**. V. 117.p. 1130-1138. 2014.

GARCIA-MARAVÉ *et al.* Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees. **Waste Management**. v. 33(11). p. 2245-2249. 2013.

GOMÉZ *et al.* Pirólise rápida de materiais lignocelulósicos para obtenção de bio-óleo. **Biomassa para energia**, Capítulo 11. 2009.

HENRIQUES, A. J. A. **Produção de Combustíveis Líquidos por Pirólise de Misturas de Resíduos Plásticos e Óleos Vegetais**. Dissertação (Mestrado em Energia e Bioenergia) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2012.

HUANG, Y. F. et al. Pyrolysis kinetics of biomass from product information. **Applied Energy**, . 110, p.1-8, 2013.

IBGE. **Indicadores IBGE**: Levantamento sistemático da produção agrícola e estatística da produção agrícola. 2019. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/2415/epag_2019_jan.pdf>. Acesso em: 20 de agosto 2020.

IONASHIRO, M. G. Fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: **Giz Editorial**, 2005.

ISLAM, M. R.; PARVEEN, M.; HANIU, H. Properties of sugarcane waste-derived bio-oils obtained by fixed-bed fire-tube heating pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 11, p. 4162-4168, 2010.

JAHIRUL *et al.* Biofuels Production through Biomass Pyrolysis —A Technological Review. **Energies** , Vol. 5, p. 4952-5001, 2012.

JENKINS, B.M., Fuel properties for biomass materials. International symposium on Application and Management of Energy in Agriculture: The Role of Biomass Fuels, New Delhi, 1990.

Jr, J.A.R. Complexes of alkali metals and alkaline-earth metals with carbohydrates. **Adv Carbohydr. Chem**. 21, p. 209- 271, 1967.

KASSAB, A. L. Cebola: do tumulto dos faraos as exigentes mesas modernas. 2 ed. São Paulo: Icone, **Brasil Agrícola**, p. 119, 1994.

KHELFA, A.; BENSAKHRIA, A.; WEBER, J. V. Investigations into the pyrolytic behaviour of birch wood and its main components: Primary degradation mechanisms,

additivity and metallic salt effects. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v.101, p. 111–121, 2013.

KIM, S. W. *et al.* Bio-oil from the pyrolysis of palm and Jatropha wastes in a fluidized bed. **Fuel processing technology**, v. 108, p. 118-124, 2013.

KONDO, T.; NOJIRI, M. Application of region selective substituted methylcelluloses to characterize the reaction mechanism of cellulose. **Macromolecules**, ed. 29, p. 239- 2395, 1996.

LESSA, J. H. P. **Análise técnico-econômica do processo BTL (biomass-to-liquid) pela síntese FISCER-TROPSCH no Brasil**. Trabalho de conclusão de curso – UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

LI, P. *et al.* Energy recovery potential analysis of spent coffee ground pyrolysis products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.110, p. 79-87, 2014.

LIU, D. *et al.* Effect of MgCl₂ loading on the evolution of reaction intermediates during cellulose fast pyrolysis at 325°C. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 35 , p. 2381-2388, 2015.

LIU, W.J. *et al.* Mesoporous carbon stabilized MgO nanoparticles synthesized by pyrolysis of MgCl₂ preloaded waste biomass for highly efficient CO₂ capture. **Environ. Sci. Technol**, v.47, p. 9397 - 9403, 2013.

LIU, Y.; HE, Z., UCHIMIYA. Comparison of Biochar Formation from Various Agricultural By-Products Using FTIR Spectroscopy. **Modern Applied Science**, v. 9, n. 4; p. 246-253, 2015 b.

LUANGKIATTIKHUN, P.; TANGSATHITKULCHAI, C.; TANGSATHITKULCHAI, M. Non-isothermal thermogravimetric analysis of oil-palm solid wastes. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 986-997, 2008.

MACEDO, L. A. **Influência da composição da biomassa no rendimento em condensáveis do processo de torrefação**. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) — Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

MACHADO, M. A. **Produção e Tratamentocatalítico de Bio-Óleo Produzido a Partir da Pirólise do Bagaço de Cana-de-Açúcar**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, abril 2013.

MARTÍ-ROSSELLÓ, T., LI, J.; LUE, L. (2017). **Kinetic analysis of biomass pyrolysis with a peak temperature method**. In The 25th European Biomass Conference and Exhibition. Disponível em: <https://strathprints.strath.ac.uk/61233/1/Marti_Rossello_etal_EBCE_2017_Kinetic_analysis_of_biomass_pyrolysis_with_a_peak.pdf>. Acesso em: 21 de novembro 2019.

MAZLAN, M. A. F. *et al.* Fast pyrolysis of hardwood residues using a fixed bed drop-type pyrolyzer. **Energy Conversion and Management**, v. 98, p. 208–214, 2015.

MESA-PÉREZ, J. M. **Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leite fluidizado: critérios para sua otimização**. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Agrícola, UNICAMP, Campinas, 2004.

MESA-PÉREZ, J.M. *et al.* Unidimensional heat transfer analysis of elephant grass and sugar cane bagasse slowpyrolysis in a fixed bed reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 565–575 , 2005.

MIRANDA, M. R. S. **Bagaço do sorgo**: estimativa de parâmetros cinéticos e pirólise analítica. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

MIYAUCHI, T.; MORI, M.; ITO, K. Quantitative determination of benzalkonium chloride in treated wood by solid-phase extraction followed by liquid chromatography with ultraviolet detection. **Journal of Chromatography**, v. 1095, n. 1-2, p. 74-80, 2005.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Biooil: A Critical Review. **Energy Fuels**. v. 20, p.848-889, 2006.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. de F.; MARCONCINI, J. M. **Procedimento para análise lignocelulósica**. (Embrapa Agroindústria Tropical. Documentos, 236). Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 54 p., 2010.

MOTHÉ, C.G; MIRANDA, I.C. de. Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR. **J Therm Anal Calorim**, n. 97, p. 661-665, 2009.

MOURA, M. J.; FIGUEIREDO, M. M. **Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de *E. globulus***. Silva Lusitana, Lisboa, v. 2, n. 10, p.207-216, jun. 2002.

NAN, H *et al.* Different alkaline minerals interacted with biomass carbon during pyrolysis: Which one improved biochar carbon sequestration? **J. Clean. Prod**, v. 255,p. 1-9, 2020.

NASCIMENTO, D. M. *et al.* A comprehensive approach for obtaining cellulose nanocrystal from coconut fiber. Part I: Proposition of technological pathways. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 66-75, 2016.

ÓRFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A. e FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials - three independent reactions model. **Fuel**, v. 78, p. 349-358, 1999.

ORSINI, R. R. **Estudo do aproveitamento do resíduo da lavoura cafeeira como fonte de biomassa na produção de hidrogênio**. Tese de doutorado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2012.

PACIONI, T. R. **Gaseificação de biochars de bagaço de maçã e de borra de café com CO₂**: estudo cinético. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

PADMA, S. V.; RAKHI, S. Dyeing of cotton, wool and silk with extract of *Allium cepa*. **Pigment Resin Technol**, V. 38, p. 242–247, 2009.

PANNIRSELVAM, P. V. et al. Desenvolvimento de projeto para a produção de fibra de coco com inovação de tecnologia limpa e geração de energia. **Revista Analytica**, n. 15, p. 56-62, 2005.

PAZ, E. C. S *et al.* **Padronização das condições de degradação termogravimétrica da fira de coco em reator de leito fixo na produção de carvão**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Mestrado em Tecnologia Ambiental, Universidade de Ribeirão Preto, UNAERP, Ribeirão Preto, p.84, 2017.

PENG, Y.; WU, S. Fast Pyrolysis Characteristics of Sugarcane Bagasse Hemicelluloses. **Cellulose Chemistry and Technology**, Vol.45, p.606-612, 2011.

PEREZ, J. *et al.* Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. **International Microbiology**, v.5, n.2, p.53-63, 2002.

PÉREZ, J. M. M. **Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado**: critérios para sua otimização. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

PINO, V. *et al.* Determination of the alkyl- and methoxy-phenolic content in wood extractives by micellar solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Talanta**, v. 73, n. 3, p. 505-513, 2007.

POLLETO, M. *et al.* Materials produced from plant biomass: Part I: evaluation of thermal stability and pyrolysis of wood. **Material Research**, v. 13, n.3, p. 373-379, 2020.

PURSEGLOVE, J. W. The origin and distribution of the coconut. **Tropical Science**, v.10, n.4, p.191-199, 1968.

PÜTÜN, A. E. *et al.* Comparison between the “slow” and “fast” pyrolysis of tobacco residue. **Industrial Crops and Products**, 26(3), 307-314. 2007.

QUAN, C.; LI, A.; GAO, N. Thermogravimetric analysis and kinetic study on large particles of printed circuit board wastes. **Waste Management**, v. 29, n. 8, p. 2353-2360, 2009.

RAMBO, M. K. D. *et al.* Characterization of biomasses from the north and northeast regions of Brazil for processes in biorefineries. **Food Scienci. Technology**, v. 35, n. 4, p. 605-611, 2015.

RAO, Y.; XIANG, B. Determination of total ash and acid-insoluble ash of chinese herbal medicine *Prunellae Spica* by infrared spectroscopy. **Yakugaku Zasshi**, v. 129, n. 7, p. 881-886, 2009.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. **Fuel**, v. 75, n. 8, p. 987-998, 1996.

REDDY, J. P. ; RHIM, J-W . Extraction and Characterization of Cellulose Microfibers from Agricultural Wastes of Onion and Garlic. **Journal of Natural Fibers**, Vol.15(4), p.465-473, 2018.

RENDEIRO, G. *et al.* **Combustão e gasificação de biomassa sólida: soluções energéticas para a amazônia**. 1. ed. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008.

RIBEIRO, L A. B. **Melhoramento do líquido obtido por pirólise rápida de serragem de eucalipto por meio de misturas para utilização como combustível**. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

RICHARDSON, J. *et al.* **Bioenergy from sustainable forestry: guiding principles and practice**. **Forestry Sciences**, Dordrecht: *Springer*, ed.1, p. 348, 2002.

RIEGEL, I. *et al.* Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acacia mearnsii* de Wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. **Revista Árvore**, v. 32, p. 533-543, 2008.

ROCHA, J. D. **Bio-óleo por Hidropirólise de Biomassa como Precursor de Materiais Carbonosos**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo (USP, SP). 1997.

ROSA, M. F. *et al.* Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola. **Comunicado Técnico Embrapa Agroindústria Tropical**. 1. ed., n.54, p. 1-6, 2001.

ROSA, M.F. *et al.* Processo agroindustrial: obtenção de pó de casca de coco verde. Fortaleza: **EMBRAPA**, 2001.

SALIBA, E. de O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILO-VELOSO, D. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciencia Rural**. vol.31. n.5, p. 917-928, 2001.

SANTANA, A. T. M. C. **Resíduo de cebola (*Allium cepa* L.) como conservante natural em carne**. Dissertação (Mestrado- Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.

SANTANA Jr, J. A. **Decomposição da casca de soja pura e misturada com NaCl, MgCl₂ e ZnCl₂**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, p.169, 2013.

SANTOS, N. A. V. **Pirólise rápida de coprodutos do processo produtivo do biodiesel: efeito das condições de pirólise e caracterização dos produtos**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

SANTOS, K. G. **Aspectos Fundamentais da Pirólise de Biomassa em Leito de Jorro**: Fluidodinâmica e Cinética do Processo. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, p. 261, 2011.

SCHIMITT, D. R. (2011). **Síntese Anual da Agricultura de Santa Catarina**: Cebola. Disponível em: <http://docweb.epagri.sc.gov.br/website_cepa/Informativos/Cebola/cebola_sintese_2011.pdf >. Acesso em: 17 Setembro de 2020.

SHAMS, S.S. *et al.* Synthesis of graphene from biomass: A green chemistry approach. **Materials Letters**, v. 161, p. 476–479, 2015.

SHAFIZADEH, F. Introduction to pyrolysis of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 3, n. 4, p. 283-305, 1982.

SHEN, D. *et al.* An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: structures, pathways and interactions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 51, 761-774, 2015.

SHIMADA, N.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. Different action of alkali/alkaline earth metal chlorides on cellulose pyrolysis. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 81, p. 80-87, 2008.

SILVA, L. D. **Avaliação da pirólise do resíduo da indústria cervejeira**. Dissertação mestrado – Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Uberaba, p. 96, 2019.

SILVÉRIO, F. O. *et al.* Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. **Revista Árvore**, v. 30, n. 6, p. 1009-1016, 2006.

STUTH, J.; JAMA, A.; TOLLESON, D. Direct and indirect means of predicting forage quality through near infrared reflectance spectroscopy. **Field Crops Research**, v. 84, n. 1-2, p. 43-56, 2003.

SUGIMOTO, K.; DINNEBIER, R.E.; HANSON, J.C. Structures of three dehydration products of bischofite from in situ synchrotron powder diffraction data ($MgCl_2 \cdot nH_2O$; $n=1, 2, 4$). **Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci**, v. 63, p. 235–242, 2007.

TAPPI. T 204 cm-97. Solvent extractives of wood and pulp. p. 4, 1997.

TAPPI. T 211 om-02. **Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C**. 5 p., 2002.

TSAI, W. T.; LEE, M. K. e CHANG, Y. M. *Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions*. **Bioresource Technology**, Vol. 98, p. 22–28, 2007.

UZUN, B. B.; PÜTÜN, A. E. e PÜTÜN, E. Fast pyrolysis of soybean cake: product and composition. **Bioresource Technology**, Essex, Vol. 97, n. 4, p. 569-576, 2005.

VALE, A.T.; BARROSO, R.A. e QUIRINO, W.F. Caracterização da Biomassa e do Carvão Vegetal do Coco-da-Baía (*cocos nucifera L.*) para Uso Energético. **Biomassa & Energia**, v.1, n.4, p. 365-370, 2004.

VÁRHEGYI, G. *et al.* Tobacco pyrolysis: kinetic evaluation of thermogravimetric-mass spectrometric experiments. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, p. 310-322, 2009.

VÁSQUEZ, M.P. *et al.* Enzymatic hydrolysis optimization to ethanol production by Simultaneous Saccharification and Fermentation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Vol.136, p.141-153, 2007.

VIEIRA, B. C. N. *et al.* **Estimativa da energia de ativação global da pirólise de bagaço de cana empregado métodos isoconversionais**. XV Jornada em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Abril 2010.

WAN, Y. *et al.* Microwaveassisted pyrolysis of biomass: Catalysts to improve product selectivity. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.86 n.1, p. 161–167, 2009.

WU, H.; YU, Y. e LIU, D. Formation and Characteristics of Reaction Intermediates from the Fast Pyrolysis of NaCl- and MgCl₂ Loaded Celluloses. **Energy Fuels**, v. 28, p. 245-253, 2014.

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J. e LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: Acomparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, .91, p. 1-33, 2011.

XAVIER, T. P. *et al.* Estudos da cinética da Pirólise da casca de Macadâmia: Determinação da energia de ativação global usando modelos isoconversionais. **CEP**, v. 29932, p. 540, 2014.

XAVIER, T. P. **Contribuições para a pirólise da casca de macadâmia em leito de jorro cônico**. Tese (Doutorado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, p.160, 2016.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Conversion Management**, Vol. 45, p. 651 – 671, 2004.

YANG, H. *et al.* Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. **Fuel**, Vol.86, p. 1781-1788, 2007.

YANG, S. I.; WU, M. S. e WU, C. Y. Application of biomass fast pyrolysis part I: Pyrolysis characteristics and products. **Energy**, Vol.66, p. 162-171, 2014.

YU, Y.; LIU, D. e WU, H. Formation and Characteristics of Reaction Intermediates from the Fast Pyrolysis of NaCl- and MgCl₂-Loaded Celluloses. **Energy & Fuels**. 28.p. 245-253, 2013.

ZAMBONI, I.; COURSON, C. e KIENNEMANN, A. Synthesis of Fe/CaO active sorbent for CO₂ absorption and tars removal in biomass gasification. **Catal. Today**, v. 176, p. 197-201, 2011.

ZANATTA, E. R. **Estudo cinético da pirólise das biomassas**: bagaço de mandioca, casca de soja e bagaço de cana. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2012.

ZANZI, R.; SJÖSTRÖM, K. e BJÖRNBOM, E. Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor. **Fuel**, v. 75, n. 5, p. 545-550, 1995.

ZHAO, S.X.; TA, N. e WANG, X.D. Effect of Temperature on the Structural and Physicochemical Properties of Biochar with Apple Tree Branches as Feedstock Material. **Energies**, v. 10, p. 1293, 2017.

ZHANG, X. *et al.* Degradation of wood extractives in thermo-mechanical pulp by soybean lipoxygenase. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, n. 4, p. 866- 873, 2007.

APÊNDICE A

As fotografias das partículas de fibra de coco e casca de cebola para análise de forma estão representadas, respectivamente, nas figuras A.1 e A.2.

Figura A.1 – Partículas de fibra de coco para análise forma.



Figura A.2 – Partículas de casca de cebola para análise forma.



APÊNDICE B

Os resultados da distribuição granulométrica das partículas de fibra de coco estão representados na tabela B.1 e para casca de cebola na tabela B.2.

Tabela B.1- Análise da distribuição granulométrica da fibra de coco.

Di (μm)	Di médio (mm)	Massa retida (g)	Fração retida (x_i)	Fração acumulativa (X_i)	D Sauter (mm)
> 1000	1,000	0,00	0,000	1,000	
850 - 1000	0,925	5,27	0,121	0,879	
710 - 850	0,780	9,77	0,225	0,654	
600 - 710	0,655	7,77	0,179	0,475	0,542
500 - 600	0,550	6,13	0,141	0,334	
425 - 500	0,463	6,95	0,160	0,174	
355 - 425	0,390	6,06	0,140	0,034	
< 355	0,178	1,48	0,034	0,000	

Tabela B.2- Análise da distribuição granulométrica da casca de cebola.

Di (μm)	Di médio (mm)	Massa retida (g)	Fração retida (x_i)	Fração acumulativa (X_i)	D Sauter (mm)
> 1000	1,000	0,00	0,000	1,000	
850 - 1000	0,925	4,94	0,165	0,835	
710 - 850	0,780	7,72	0,258	0,577	
600 - 710	0,655	6,71	0,224	0,354	0,5987
500 - 600	0,550	3,88	0,129	0,224	
425 - 500	0,463	3,26	0,109	0,115	
355 - 425	0,390	2,93	0,098	0,017	
< 355	0,178	0,52	0,017	0,000	

APÊNDICE C

Nas figuras C.1, C.2 e C.3 estão contidas as curvas dos ajustes cinéticos para o modelo de reação global reparametrizado e as curvas experimentais para as taxas de aquecimento de 30, 40 e 50 K.min⁻¹ para fibra de coco e nas figuras C.4, C.5 e C.6 para a casca de cebola.

Figura C.1- Curvas de perda de massa e DTG experimentais e calculadas para o modelo de reação global reparametrizado para taxa de aquecimento de 30 K.min⁻¹ para fibra de coco.

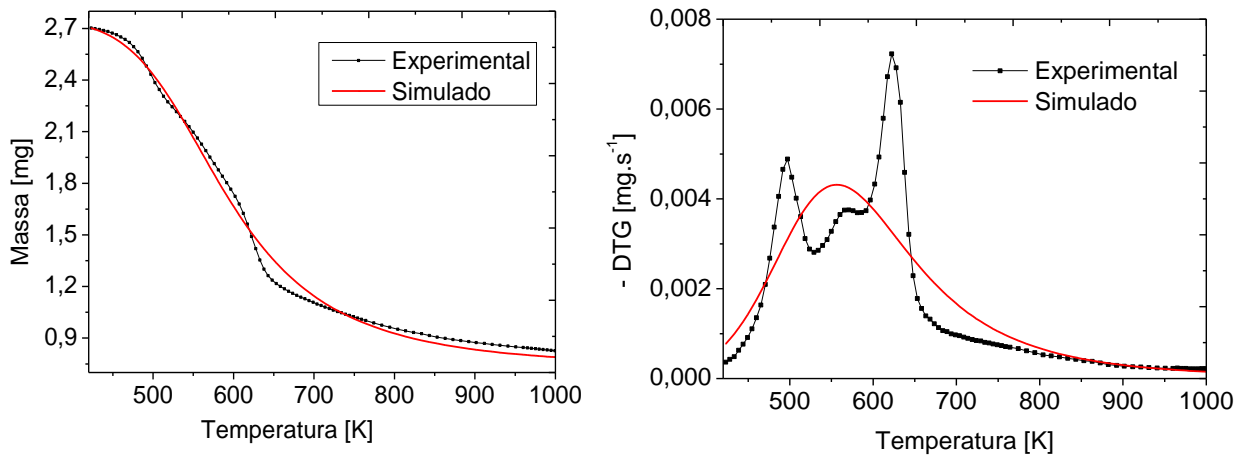


Figura C.2- Curvas de perda de massa e DTG experimentais e calculadas para o modelo de reação global reparametrizado para taxa de aquecimento de 40 K.min⁻¹ para fibra de coco.

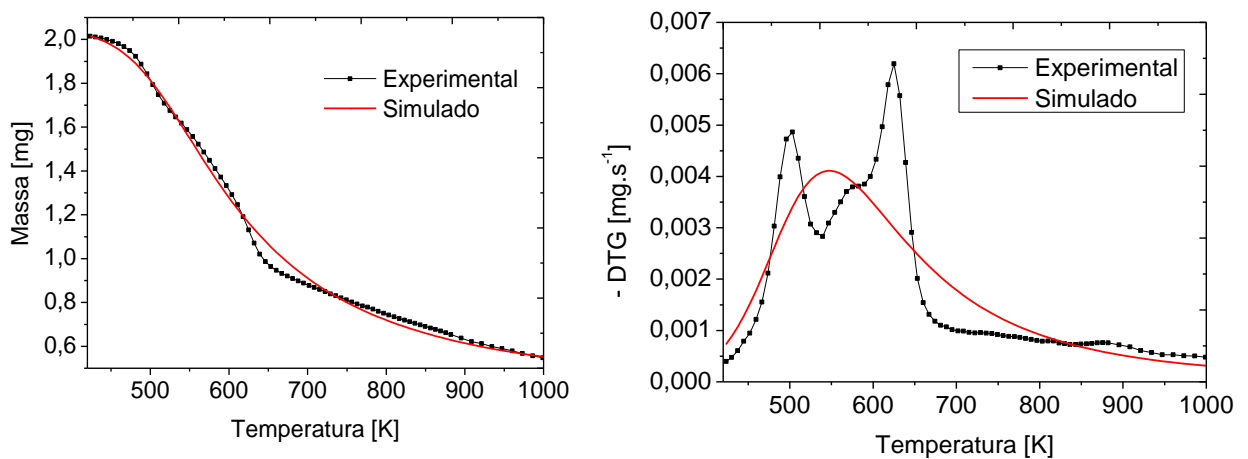


Figura C.3- Curvas de perda de massa e DTG experimentais e calculadas para o modelo de reação global reparametrizado para taxa de aquecimento de 50 K.min^{-1} para fibra de coco .

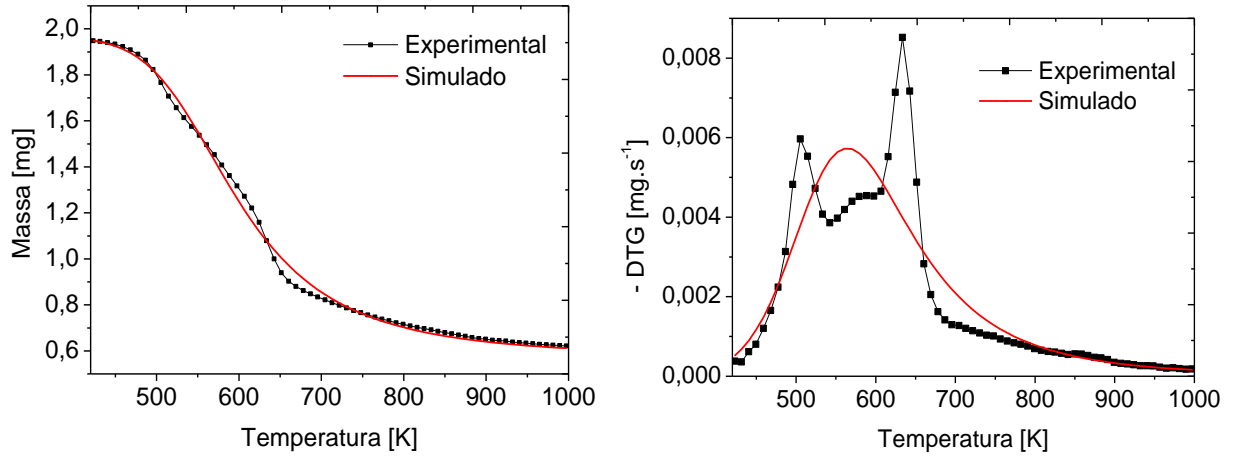


Figura C.4- Curvas de perda de massa e DTG experimentais e calculadas para o modelo de reação global reparametrizado para taxa de aquecimento de 30 K.min^{-1} para casca de cebola.

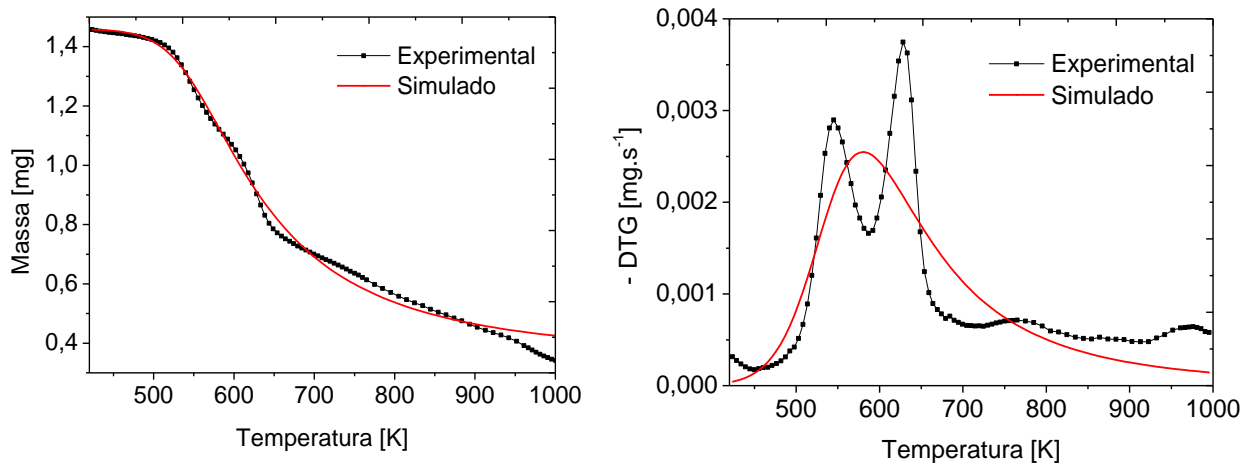


Figura C.5- Curvas de perda de massa e DTG experimentais e calculadas para o modelo de reação global reparametrizado para taxa de aquecimento de 40 K.min^{-1} para casca de cebola.

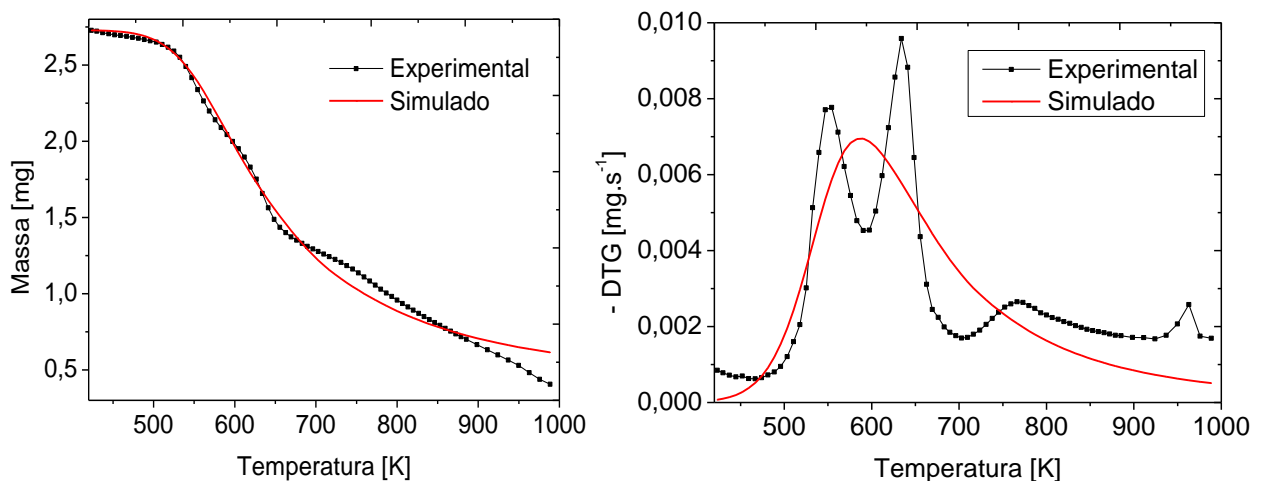


Figura C.6- Curvas de perda de massa e DTG experimentais e calculadas para o modelo de reação global reparametrizado para taxa de aquecimento de $50 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ para casca de cebola.

