



Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

Arthur Tadeu Freitas de Almeida Araújo

Pirólise de cascas de grãos de girassol: determinação de parâmetros cinéticos, e influência da atmosfera (H_2 ou He) e da catálise *ex-situ* (HZSM-5) na geração de vapores

Uberaba

2024

Arthur Tadeu Freitas de Almeida Araújo

Pirólise de cascas de grãos de girassol: determinação de parâmetros cinéticos, e influência da atmosfera (H_2 ou He) e da catálise *ex-situ* (HZSM-5) na geração de vapores

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito para obtenção do título de doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Alves Cerqueira.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Cássia Regina Cardoso.

Uberaba

2024

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

A687p Araújo, Arthur Tadeu Freitas de Almeida
Pirólise de cascas de grãos de girassol: determinação de parâmetros cinéticos, e influência da atmosfera (H₂ ou He) e da catálise *ex-situ* (HZSM-5) na geração de vapores. / Arthur Tadeu Freitas de Almeida Araújo. -- 2024.
193 p. : il., graf., tab.

Tese (Doutorado Multicêntrico em Química de Minas Gerais) --
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2024
Orientador: Prof. Dr. Daniel Alves Cerqueira
Coorientadora: Profa. Dra. Cássia Regina Cardoso

1. Pirólise. 2. Biomassa. 3. Girassóis – Grãos. 4. Cinética. 5. Efeito de compensação. I. Cerqueira, Daniel Alves. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 66.092-977:620.95



Ministério da Educação
Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Coordenação do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais
Uberaba - MG

ATA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Programa de Pós-Graduação:	Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais				
Evento:	DEFESA DE TESE DE DOUTORADO				
Data:	12/03/2024	Início em:	08h00	Término em:	11:00
Número de matrícula aluno:	2019.1143.6				
Nome do aluno:	Arthur Tadeu Freitas de Almeida Araújo				
Título do trabalho:	"Pirólise de cascas de grãos de girassol: determinação de parâmetros cinéticos, e influência da atmosfera (H ₂ ou He) e de catálise ex-situ (HZSM-5) na geração de vapores"				
Área de concentração:	Química				
Linha de Pesquisa:	Materiais				
Projeto de pesquisa vinculado:	Produção e caracterização de carvão ativado proveniente de cascas de café e de cascas de semente de girassol (FAPEMIG/APQ-00652-18)				

Reuniu-se de forma remota, utilizando-se a plataforma Googlemeet <<https://meet.google.com/hhf-uifo-jtt>> em conformidade com as recomendações do Ofício Circular n.º 03F/2020/PROPPG/UFTM, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, assim composta dos Professores Doutores: **José Alair Santana Júnior (Universidade Federal de Uberlândia)**, **Nádia Guimarães Sousa (Universidade Federal do Triângulo Mineiro)**, **Luiz Gustavo Martins Vieira (Universidade Federal de Uberlândia)**, **Rosana Maria Nascimento de Assunção (Universidade Federal de Uberlândia)** e **Daniel Alves Cerqueira (Universidade Federal do Triângulo Mineiro)** orientador do candidato. Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. **Daniel Alves Cerqueira**, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa. A seguir o senhor presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos examinadores, que passaram a arguir o candidato. Concluída a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca se reuniu e atribuiu o resultado final, considerando o candidato:

APROVADO

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

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

Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada, dela sendo lavrada a presente ata, que foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **DANIEL ALVES CERQUEIRA, Professor do Magistério Superior**, em 14/03/2024, às 10:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por **José Alair Santana Júnior, Usuário Externo**, em 14/03/2024, às 12:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por **NADIA GUIMARAES SOUSA, Professor do Magistério Superior**, em 26/03/2024, às 15:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Gustavo Martins Vieira, Usuário Externo**, em 28/03/2024, às 18:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rosana M. N. Assunção, Usuário Externo**, em 05/04/2024, às 16:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufmt.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1213163** e o código CRC **4727F8FC**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Professor Daniel Alves Cerqueira, pela paciência, por sempre estar disposto a me auxiliar em todas as vezes que tive dúvidas e por construir este trabalho comigo.

Também agradeço a minha coorientadora, Professora Cássia Regina Cardoso, por me auxiliar e tirar dúvidas, especialmente em relação aos estudos cinéticos.

Agradeço a minha esposa, Talita Perez Araújo, por sempre estar ao meu lado me apoiando e incentivando.

À professora Nádia Guimarães Sousa (Departamento de Engenharia Química/UFTM) pelo auxílio com as simulações computacionais realizadas no trabalho.

À Faculdade de Engenharia Química (UFU), em especial a José Alair Santana Júnior (UFU) e a Anderson Lima de Menezes, pela realização de análises presentes neste estudo.

A Fernando Lucas Tíbola, pelo trabalho prévio realizado na mesma linha deste projeto.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais, pelos recursos disponibilizados através dos projetos APQ-02058-14 e APQ-00652-18.

Agradeço à Universidade Federal do Triângulo Mineiro, ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química e à Rede Mineira de Química, por tornarem possível a realização deste trabalho.

RESUMO

O crescimento populacional juntamente com a modernização da sociedade traz consigo muitos desafios. Entre eles está o de encontrar alternativas para substituir a principal fonte de energia e produtos químicos, pois sendo de base fóssil o petróleo não é sustentável. Resíduos de biomassa vegetal se apresentam como uma fonte promissora de recursos para atender parte dessa demanda.

Existem várias metodologias para se converter biomassa em energia e/ou produtos químicos valiosos. O processo de conversão termoquímico chamado de pirólise é capaz de gerar esses produtos nas fases sólida, líquida e gasosa, podendo apresentar um alto nível de seletividade, a depender das condições do processo.

Esse trabalho teve como objetivo realizar a pirólise de cascas de grãos de girassol (CGG) a fim de analisar o material de partida e os produtos de reação. Além disso um estudo cinético para a obtenção dos parâmetros tríplices (energia de ativação, modelo de reação e fator de frequência) pode fornecer um melhor entendimento do processo de pirólise.

A cinética pirolítica das CGG utilizou dados prévios de energia de ativação e partindo do chamado efeito de compensação cinética calculou como valor médio de fator de frequência $3,517 \times 10^9$ 1/s; o modelo de reação bidimensional (D2), baseado em fenômenos difusionais, cuja representação matemática é $[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$, foi o que melhor representou a pirólise das CGG; e os parâmetros cinéticos calculados foram eficientes para prever o comportamento cinético experimental, uma vez que seus desvios apresentaram baixos valores, com flutuações máximas de 6 %.

Foram realizados testes de pirólise rápida analítica das CGG em quatro condições diferentes: CGG puras em atmosfera de hélio (CGHe); CGG puras em atmosfera de hidrogênio (CGHi); CGG com zeólita *ex-situ* em atmosfera de hélio (CG-ZeHe); e CGG com zeólita *ex-situ* em atmosfera de hidrogênio (CG-ZeHi). A zeólita HZSM-5 foi utilizada como catalisador. Para cada condição experimental mencionada foram realizados testes nas temperaturas de 450, 550 e 650 °C e os vapores pirolíticos foram analisados em um sistema Py-GC/MS.

Os resultados demonstraram que a condição de maior efeito, quanto às funções orgânicas presentes nos voláteis e também à distribuição de seletividade, especialmente para formação de hidrocarbonetos, foi a utilização do catalisador

zeolítico. Esse material conseguiu auxiliar a promoção de reações de desoxigenação dos voláteis pirolíticos, possibilitando a geração de vapores melhorados; em CG-ZeHi a produção de hidrocarbonetos com rendimento máximo de 42 % de área de pico foi alcançada em 550 °C. A temperatura e atmosfera gasosa de reação desempenharam papéis secundários; a temperatura mais elevada (650 °C) resultou em maiores quantidades de voláteis; já a atmosfera de hidrogênio apresentou resultados semelhantes à atmosfera de hélio.

Diante dos resultados é possível afirmar que as representações matemáticas encontradas para as reações pirolíticas estudadas são eficientes e que esse resíduo de biomassa lignocelulósica (CGG) pode ser utilizado como fonte de energia e produtos químicos altamente demandados pela sociedade, aparecendo como uma alternativa mais limpa e sustentável à utilização de recursos fósseis. O presente estudo é pioneiro ao calcular a tríplice cinética para as CGG via efeito de compensação cinética, e a investigar a hidropirólise e a hidropirólise catalítica para os resíduos em questão.

Palavras-chave: Pirólise. Biomassa. Hidropirólise. HZSM-5. Casca de girassol. Tríplice cinética. Efeito de compensação.

ABSTRACT

The growing population, along with societal modernization, presents numerous challenges. Among these challenges is the need to find alternatives to replace the primary source of energy and chemicals, petroleum, since it is fossil-based and unsustainable. Biomass plant residues emerge as a promising source of resources to meet some of this demand.

There are several methodologies for converting biomass into energy and/or valuable chemicals. The thermochemical conversion process known as pyrolysis can generate these products in solid, liquid, and gaseous phases, and it exhibits a high level of selectivity depending on process conditions.

This study aimed to perform the pyrolysis of sunflower seeds husks (SSH) in order to analyze the starting material and the reaction products. Additionally, a kinetic study to obtain triple parameters (activation energy, reaction model, and frequency factor) to better understand the pyrolysis process.

The pyrolytic kinetics of SSH used previous activation energy data and, based on the so-called kinetic compensation effect, calculated a mean frequency factor value of 3.517×10^9 1/s; the two-dimensional reaction model (D2), based on diffusion phenomena, for which the mathematical representation is $[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$, was the one that best represented the pyrolysis of SSH; and the calculated kinetic parameters were efficient in predicting the experimental kinetic behavior, as their deviations showed low values, with a maximum magnitude of 6%.

Analytical fast pyrolysis tests of SSH were conducted under four different conditions: pure SSH in a helium atmosphere (SHHe); pure CGG in a hydrogen atmosphere (SHHi); CGG with *ex-situ* zeolite in a helium atmosphere (SH-ZeHe); and SSH with *ex-situ* zeolite in a hydrogen atmosphere (SH-ZeHi). HZSM-5 zeolite was used as the catalyst. For each mentioned experimental condition, tests were conducted at temperatures of 450, 550, and 650 °C, and the pyrolytic vapors were analyzed in a Py-GC/MS system.

The results demonstrated that the condition with the greatest effect, regarding the organic functions present in the volatiles and also the selectivity distribution, especially for hydrocarbon formation, was the use of the zeolitic catalyst. The catalyst promoted deoxygenation reactions of the pyrolytic volatiles, enabling the generation of improved vapors; in SH-ZeHi, the production of hydrocarbons with a maximum yield

of 42 % peak area was achieved at 550 °C. The reaction temperature and gas atmosphere played secondary roles; the higher temperature (650 °C) resulted in greater quantities of volatiles; while the hydrogen atmosphere yielded results similar to the helium atmosphere.

Based on the results, it is possible to affirm that the mathematical representations found for the studied pyrolytic reactions are efficient and that this lignocellulosic biomass residue (SSH) can be used as a source of energy and chemicals highly demanded by society, emerging as a cleaner and more sustainable alternative to the use of fossil resources. This study is pioneering in calculating the kinetic triple for SSH via the kinetic compensation effect, and in investigating hydrolysis and catalytic hydrolysis for the residues in question.

Keywords: Pyrolysis. Biomass. Hydrolysis. HZSM-5. Sunflower husk. Kinetic triple. Compensation effect.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Processo de fotossíntese.....	21
Figura 2 - Ciclo do carbono.	22
Figura 3 - Componentes da biomassa vegetal.	23
Figura 4 - Estrutura molecular da celulose.....	24
Figura 5 - Ligações de hidrogênio na celulose.	25
Figura 6 - Monômeros das hemiceluloses.....	26
Figura 7 - Unidades básicas da lignina.	29
Figura 8 - Macromolécula de lignina.	30
Figura 9 - Processos de conversão de biomassa.....	38
Figura 10 - Processo de combustão de biomassa.	41
Figura 11 - Reações de gaseificação de biomassa.....	45
Figura 12 - Esquema de uma planta de gaseificação de biomassa.	46
Figura 13 - Reações representativas de pirólise.	50
Figura 14 - Processo de Pirólise de biomassa.	52
Figura 15 - Processo de pirólise rápida de biomassa.....	54
Figura 16 - Produtos da pirólise rápida.	59
Figura 17 - Fluxograma de projeto geral para pirólise de biomassa.....	60
Figura 18 - Esquema de um pirolisador analítico.	74
Figura 19 - Sistema Py-GC/MS.	76
Figura 20 - Modos de operação na PRC (<i>in-situ</i> e <i>ex-situ</i>).....	79
Figura 21 - Estruturas moleculares de zeólitas.	80
Figura 22 - Cascas de grãos de girassol.....	83
Figura 23 - CGG moída.....	85
Figura 24 - Esquema do micropirolisador CDS 5200.	94
Figura 25 - Sistema Py-GC/MS.....	97
Figura 26 - Métodos de obtenção da tríplice cinética.	103
Figura 27 - Efeito de compensação cinética da pirólise de CGG.	105
Figura 28 - Curvas experimentais e teóricas de $f(\alpha)$	106
Figura 29 - Curvas teóricas e experimentais da pirólise das CGG.....	108
Figura 30 - Fração de voláteis e carvão formados a partir de CGHe.	112
Figura 31 - Grupos de compostos presentes nos voláteis da pirólise CGHe.	115
Figura 32 - Hidrocarbonetos x oxigenados (CGHe).	116
Figura 33 - Fração de voláteis e carvão formados a partir de CGHi.	122

Figura 34 - Grupos de compostos presentes nos voláteis da pirólise CGHi.	124
Figura 35 - Hidrocarbonetos x oxigenados (CGHi).....	125
Figura 36 - Fração de voláteis e carvão formados a partir de CG-ZeHe.....	129
Figura 37 - Grupos de compostos presentes nos voláteis da pirólise CG-ZeHe.	130
Figura 38 - Hidrocarbonetos x oxigenados (CG-ZeHe).	132
Figura 39 - Fração de voláteis e carvão formados a partir de CG-ZeHi.	139
Figura 40 - Grupos de compostos presentes nos voláteis da pirólise CG-ZeHi.	140
Figura 41 - Hidrocarbonetos x oxigenados (CG-ZeHi).	141
Figura 42 - Esquema pirolítico das CGG e seus produtos.	147

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Técnicas de pirólise de biomassa e suas respectivas condições operacionais e principais produtos.	49
Tabela 2 – Propriedades de bio-óleo de madeira e petróleo bruto pesado.	58
Tabela 3 – Modelos de reação diferenciais $f(\alpha)$ e integrais $g(\alpha)$ para cinética de estado sólido.	69
Tabela 4 – Análise imediata e composicional das CGG.	98
Tabela 5 – Análise imediata e composicional de biomassas tipo cascas.	99
Tabela 6 – Desvios percentuais médios entre curvas teóricas e experimentais $f(\alpha)$	107
Tabela 7 – DPM entre α e da/dt teóricas e experimentais.	109
Tabela 8 – Principais compostos presentes nos voláteis CGHe.	116
Tabela 9 – Principais compostos presentes nos voláteis CGHi.	127
Tabela 10 – Principais compostos presentes nos voláteis CG-ZeHe.	133
Tabela 11 – Principais compostos presentes nos voláteis CG-ZeHi.	142

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Fator pré-exponencial da Equação de Arrhenius
CF	Teor de carbono fixo (%)
CGG	Cascas de grãos de girassol
cP	CentiPoise
CZ	Teor de cinzas (%)
E_{α}	Energia de ativação da Equação de Arrhenius (kJ/mol)
$f(\alpha)$	Modelo de reação diferencial
$g(\alpha)$	Modelo de reação integral
HDO	Hidrodessoxigenação
HZSM-5	Catalisador ácido (H^+) zeolítico (Zeolite Socony Mobil), com abertura dos poros de 5 angstroms
K	Constante de velocidade
m	Massa instantânea (g)
m_{am}	Massa da amostra (g)
m_c	Massa do cadinho (g)
m_{ci}	Massa do cadinho mais a massa inicial da amostra (g)
m_{cr}	Massa do cadinho mais o resíduo (g)
m_f	Massa final (g)
m_i	Massa inicial (g)
MV	Teor de materiais voláteis (g)
MWe	Megawatt elétrico
m_{cf}	Massa do cadinho mais a massa final da amostra (g)
PCS	Poder calorífico superior (MJ/kg)
PRC	Pirólise rápida catalítica
Py-GC/MS	Sistema microanalítico de um micropirolisador (Py) acoplado a um cromatógrafo gasoso (GC) e um espectrômetro de massas (MS)
R	Constante universal dos gases (J/mol.K)
T	Temperatura (K)
t	Tempo (s)
TG	Termogravimetria
TU	Teor de umidade (%)
α	Conversão de massa (g)

β	Taxa de aquecimento da análise termogravimétrica (K/min)
CGHe	CGG puras em atmosfera de hélio
CGHi	CGG puras em atmosfera de hidrogênio
CG-ZeHe	CGG com zeólita (<i>ex-situ</i>) em atmosfera de hélio
CG-ZeHi	CGG com zeólita (<i>ex-situ</i>) em atmosfera de hidrogênio
PR	Pirólise rápida
HPR	Hidropirólise rápida
HPRC	Hidropirólise rápida catalítica
HCAr	Hidrocarboneto aromático
AL	Álcoois
CE	Cetonas
AC	Ácidos carboxílicos
HC	Hidrocarbonetos
ET	Éteres
AR	Aromáticos
EL	Ésteres/lactonas
AD	Aldeídos
N	Nitrogenados
FN	Fenólicos
BTX	Benzeno, tolueno e xileno
Å	Angstrom (10^{-10} m)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	REFERENCIAL TEÓRICO	20
3.1	BIOMASSA: UMA FONTE DE ENERGIA RENOVÁVEL.....	20
3.1.1	Celulose	23
3.1.2	Hemiceluloses	26
3.1.3	Lignina	28
3.2	GIRASSOL	32
3.3	PROCESSOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA.....	35
3.3.1	Combustão	38
3.3.2	Gaseificação	41
3.3.3	Pirólise	47
3.3.3.1	<i>Pirólise rápida para produção de bio-óleo</i>	52
3.5	CINÉTICA DE PIRÓLISE	59
3.5.1	Métodos isoconversionais	65
3.5.2	Modelo de reação [f(α)] a partir de <i>masterplots</i>	67
3.5.2.1	Determinação de A e parâmetros globais	70
3.5.3	Cálculo de A e f(α) utilizando o efeito de compensação cinética	71
3.6	PIRÓLISE ANALÍTICA.....	72
3.7	PIRÓLISE CATALÍTICA	77
3.7.1	Zeólitas	79
3.8	HIDROPIRÓLISE.....	81
4	PARTE EXPERIMENTAL	83
4.1	MATERIAIS	83
4.1.1	Biomassa lignocelulósica	83
4.1.2	Catalisador	83
4.1.3	Equipamentos	84
4.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	84

4.2.1	Moagem das CGG.....	84
4.2.2	Análise imediata	85
4.2.3	Análise de composição química	86
4.2.4	Poder Calorífico	87
4.2.5	Termogravimetria	87
4.2.5.1	<i>Tratamento dos dados</i>	88
4.2.5.2	<i>Determinação da energia de ativação aparente (E_a)</i>	89
4.2.5.3	<i>Determinação do fator de frequência (A)</i>	90
4.2.5.4	<i>Determinação do modelo de reação $f(\alpha)$</i>	91
4.2.5.5	<i>Reconstrução de curvas α e da/dt</i>	92
4.2.6	Pirólise analítica	93
4.2.6.1	<i>Pirólise Rápida</i>	93
4.2.6.2	<i>Hidropirólise</i>	95
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	98
5.1	ANÁLISE IMEDIATA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA	98
5.2	PODER CALORÍFICO	99
5.3	ESTUDO CINÉTICO.....	100
5.3.1	Degradação térmica e Energia de ativação.....	100
5.3.2	Fator de frequência (A)	104
5.3.3	Modelo de reação $f(\alpha)$	105
5.3.4	Curvas teóricas e experimentais α e da/dt	108
5.4	PIRÓLISE ANALÍTICA.....	112
5.4.1	CGG puras em atmosfera inerte.....	112
5.4.2	CGG puras em atmosfera de hidrogênio	122
5.4.3	CGG com catalisador de zeólita e atmosfera inerte	129
5.4.4	CGG com catalisador de zeólita e atmosfera de hidrogênio	138
6	CONCLUSÃO	148
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	150
8	REFERÊNCIAS	151
9	APÊNDICES	168
9.1	APÊNDICE A – Cromatogramas CGHe.	168
9.2	APÊNDICE B – Cromatogramas CGHi.....	174
9.3	APÊNDICE C – Cromatogramas CG-ZeHe.....	180

9.4	APÊNDICE D – Cromatogramas CG-ZeHi.....	186
10	ANEXOS	192
10.1	ANEXO A – TG (I) E DTG (II).....	192
10.2	ANEXO B – REGRESSÕES LINEARES PARA ESTIMATIVA DE E_{α} DA PIRÓLISE DE CGG.....	193

1 INTRODUÇÃO

A população do planeta tem aumentado e se desenvolvido rápido nas últimas décadas, e isso faz com que demandas por energia e produtos também cresçam. Atualmente, as principais fontes de energia do mundo são oriundas de combustíveis fósseis, tais como carvão, petróleo e gás natural. Dentro desses combustíveis o petróleo figura como uma das principais fontes de produtos químicos orgânicos na sociedade moderna (CRUZ *et al.*, 2020; HEATON, 1996; REN *et al.*, 2020).

Porém, esse aumento na população, juntamente com a demanda por energia e produtos é contraditório, pois os combustíveis fósseis tradicionais têm reservas finitas. E também, aliado a finitude das reservas desses combustíveis existe a questão de que eles não são ambientalmente corretos, pois o consumo de combustível fóssil pode prejudicar o meio ambiente, levando ao aquecimento global, poluição e danos ao equilíbrio ecológico (CRUZ *et al.*, 2020; REN *et al.*, 2020).

Uma das alternativas para mitigar os mencionados problemas ambientais e permitir o desenvolvimento sustentável é a utilização da biomassa como fonte de energia e produtos químicos orgânicos de valor agregado. A madeira e outras formas de biomassa são alguns dos principais recursos de energia renovável disponíveis e fornecem a única fonte renovável de combustíveis líquidos, gasosos e sólidos (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999; SHARIFZADEH *et al.*, 2019).

Existem vários métodos disponíveis para converter biomassa em forma utilizável de energia. O principal deles é a conversão térmica, em que combustão, gaseificação e pirólise são usadas para recuperar energia da biomassa. A escolha efetiva de um desses processos dependerá do tipo e quantidade de matéria-prima de biomassa disponível, do objetivo da conversão térmica, padrões ambientais, condições econômicas e outros fatores (SAIDUR *et al.*, 2011).

A pirólise é uma das formas de converter biomassa em energia, este processo ocorre por decomposição térmica direta dos componentes da biomassa na ausência parcial ou total de oxigênio, com vistas à produção de gases, sólidos e líquidos. Há vários tipos de processos de pirólise, dependendo do reator empregado, da atmosfera gasosa e do tempo de permanência no interior do reator. A pirólise é um processo flexível em relação à matéria-prima usada e entrega de produtos. Os produtos da pirólise de biomassa incluem água, biocarvão (sólido carbonáceo), óleos ou alcatrões de pirólise e gases permanentes, incluindo metano, hidrogênio, monóxido de carbono

e dióxido de carbono. A natureza das mudanças na pirólise depende do material que está sendo pirolisado, da temperatura final e taxa de aquecimento do processo de pirólise (BALAGURUMURTHY; BHASKAR, 2014; OLIVEIRA; CARDOSO; ATAÍDE, 2015).

A chamada pirólise rápida é um dos processos mais promissores pelo qual a biomassa lignocelulósica é convertida principalmente em produto líquido. Pirólise rápida é a degradação térmica de materiais orgânicos na ausência de oxigênio, a taxas de aproximadamente 500 °C/s, até uma temperatura final de 500 a 600 °C. O aquecimento rápido decompõe as grandes moléculas de biomassa em outras menores, que são liberadas na forma de compostos voláteis. Os voláteis são rapidamente resfriados de volta à temperatura ambiente, gerando um combustível líquido acastanhado, geralmente chamado de "bio-óleo" (RESENDE, 2016).

Os líquidos de pirólise rápida, também referidos como 'bio-óleo' ou 'biopetróleo', são castanhos escuros e fluidos, parecendo um óleo combustível médio em viscosidade. O bio-óleo também é sensível às temperaturas elevadas quando sofre alterações químicas, portanto é complicada a sua destilação. Ele tem um valor energético mais baixo de cerca de 17 MJ/kg, em comparação com cerca de 42 - 44 MJ/kg para o óleo combustível convencional. Apresenta também elevado nível de oxigênio, alta acidez e instabilidade química. Portanto, sua utilização industrial e como combustível na área de transportes se torna problemática. O bio-óleo pode substituir o óleo combustível ou o diesel em muitas aplicações estáticas, incluindo caldeiras, fornos, motores e turbinas. Há ainda uma variedade de produtos químicos que podem ser extraídos ou derivados do bio-óleo, incluindo aromas alimentares, resinas, agroquímicos, fertilizantes e agentes de controle de emissões (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000; RESENDE, 2016).

A utilização de precursores lignocelulósicos, ou biomassa vegetal, oriundos de resíduos da atividade agrícola, como matéria-prima para a produção de bio-óleo com a finalidade de obter produtos de maior valor agregado oferece vantagens. Se do ponto de vista econômico a utilização desses resíduos agroindustriais diminui os custos com seu descarte e viabiliza o uso de matéria-prima mais barata para os processos termoconversionais, o menor volume de descarte desses resíduos e a possibilidade de sua parcial substituição por combustíveis fósseis irá contribuir para um desenvolvimento mais sustentável (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

O girassol (*Helianthus annuus L.*) é cultivado em todo o mundo, em todos os

continentes. É uma espécie anual de dicotiledôneas de Asteraceae, a maior família de angiospermas, sendo originária da América do Norte. Esta cultura está entre as mais importantes oleaginosas do mundo, juntamente com o dendê, soja e colza, desempenhando um papel importante na economia mundial. Esta planta é uma das mais importantes oleaginosas produtoras de óleo vegetal comestível. Além disso o girassol é extremamente versátil, podendo se explorar praticamente todas as suas partes. Suas cascas são intensamente produzidas como resíduo a partir do beneficiamento dos seus grãos. Essas cascas, que são fonte de biomassa vegetal, são usadas na alimentação animal, e ainda podem ser prensadas na forma de aglomerado para a indústria de móveis, além de serem utilizadas como combustível sólido. Uma outra possibilidade para as cascas de girassol é a sua utilização em processos termoconvencionais, por exemplo na pirólise, para ofertar produtos com maior valor agregado (CASTRO; LEITE, 2018; SMANIOTTO, 2016; TIBOLA, 2019).

Diante do exposto essa pesquisa utilizou as cascas dos grãos de girassol, uma biomassa ainda pouco explorada, em processos pirolíticos como forma de aproveitamento desse resíduo agroindustrial, com vistas a alcançar produtos de melhor qualidade em relação ao material de partida. A micropirólise rápida foi realizada e seus vapores foram analisados sob diversas condições. Além disso, um estudo cinético foi conduzido por meio da técnica de termogravimetria para melhor compreensão da degradação térmica desse material.

O presente estudo é pioneiro ao calcular a tríplice cinética para as CGG via efeito de compensação, e a investigar a hidropirólise e a hidropirólise catalítica para os resíduos em questão.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a pirólise das cascas de grãos de girassol tanto do ponto de vista cinético quanto analítico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estimar os parâmetros de fator de frequência (A) e modelo de reação [$f(\alpha)$] que melhor representam a pirólise da biomassa pelo método do efeito de compensação cinética.

Comparar as curvas de degradação térmica da biomassa teóricas e experimentais.

Identificar qualitativamente a composição dos vapores oriundos da micropirólise rápida da biomassa sob diversas condições experimentais.

Comparar os principais compostos presentes nos vapores pirolíticos investigando a influência das diversas condições experimentais.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 BIOMASSA: UMA FONTE DE ENERGIA RENOVÁVEL

A energia e os produtos químicos consumidos atualmente são em grande parte oriundos de combustíveis fósseis, o que tem gerado preocupações tanto de cunho energético quanto ambiental, tais como incerteza em relação ao suprimento sustentável de energia, poluição, aquecimento global e desequilíbrio ecológico. Nesse sentido tem-se buscado recursos alternativos aos combustíveis fósseis para mitigar essas questões, e vários recursos renováveis foram ou estão sendo explorados, incluindo recursos solares, eólicos, geotérmicos e de biomassa. Entre essas energias renováveis, a biomassa é uma alternativa abundante que pode ser processada para energia, combustíveis e produtos químicos (PANG, 2019).

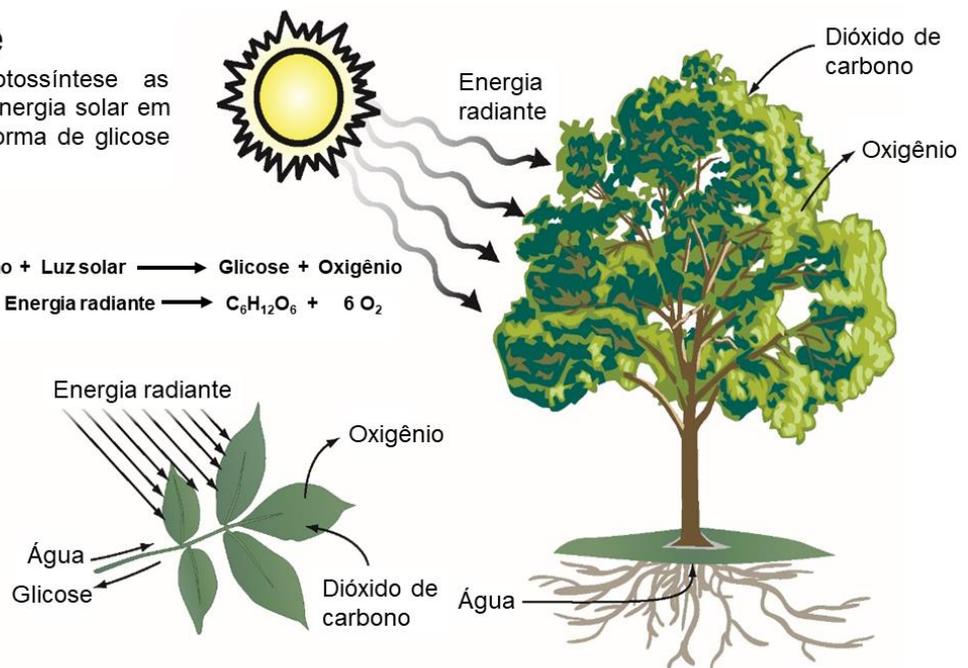
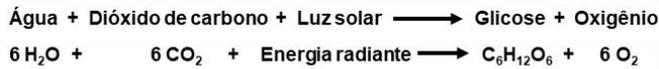
Biomassa é um termo surgido por volta de 1975 para designar qualquer matéria orgânica de origem biológica, inclusive aqueles decorrentes de sua transformação natural ou artificial, e que podem ser utilizados como combustível. São exemplos de biomassa, madeira, produtos agrícolas, algas marinhas, resíduos de processos agrícolas e florestais e resíduos orgânicos industriais, humanos e animais (SAIDUR *et al.*, 2011; SANTOS, 2011).

A energia solar, quando interceptada pelas plantas e convertida por meio da fotossíntese em energia química (bioenergia), é “fixada” ou armazenada na forma de vegetação terrestre e aquática, como ilustrado na Figura 1. Por sua vez, a vegetação quando usada como alimento pelos animais é convertida em biomassa animal (SAIDUR *et al.*, 2011).

Figura 1 - Processo de fotossíntese.

Fotossíntese

No processo de fotossíntese as plantas convertem a energia solar em energia química, na forma de glicose (ou açúcar).

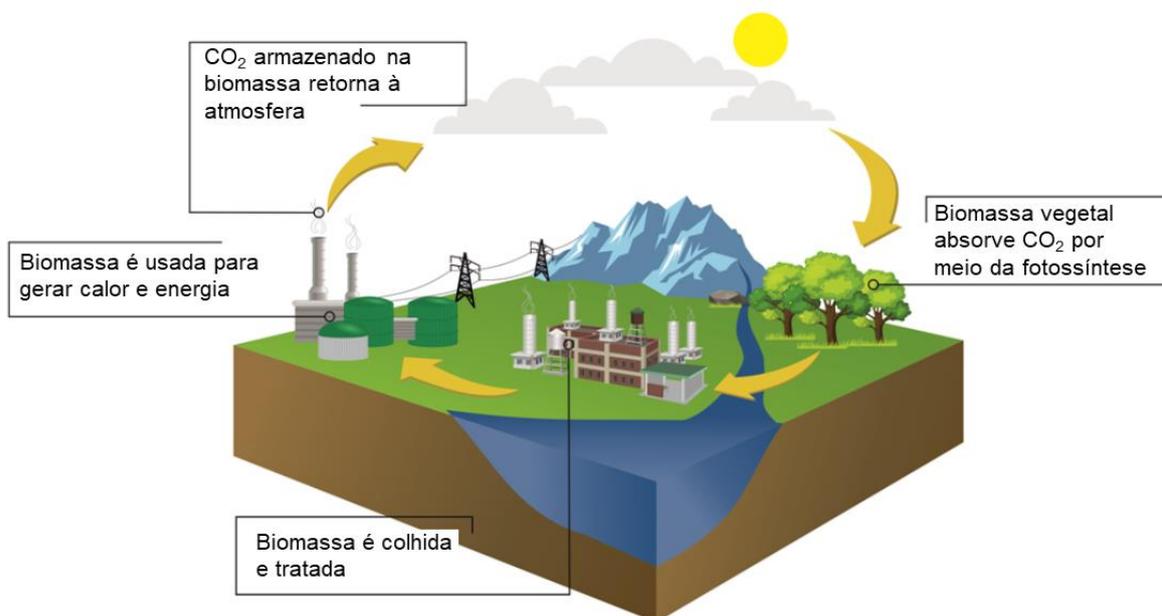


Fonte: adaptado de ("TNP. The need project: biomass.", 2018).

A biomassa é considerada uma fonte de energia renovável, uma vez que por meio da fotossíntese, as plantas convertem o CO_2 (dióxido de carbono) da atmosfera nos compostos orgânicos usados em seu crescimento e armazenam energia proveniente do sol. Essa energia armazenada na planta pode ser recuperada por vários processos, sendo o mais simples a combustão. Enquanto ocorre a combustão, a biomassa libera sua energia em forma de calor e o carbono é reoxidado, devolvendo à atmosfera o CO_2 absorvido pela planta durante seu crescimento. Isso é o que se chama de ciclo do carbono e está representado pela Figura 2. Dessa forma, o ciclo de crescimento e combustão é autossustentável (PÉREZ, 2004).

Naturalmente, a biomassa se decompõe em suas moléculas elementares, liberando calor. Porém, a liberação de energia pela termoconversão de biomassa reproduz a decomposição natural de forma mais rápida, e essa energia então é chamada de renovável. Utilizando-se a biomassa, o carbono é reciclado, mantendo a proporção de CO_2 na atmosfera, diferente do que ocorre com os combustíveis fósseis. De todas as formas de energia renovável, a biomassa é a única que efetivamente armazena a energia proveniente do sol. Também, é a única fonte renovável de carbono e pode ser empregada na produção de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos (PÉREZ, 2004; SAIDUR *et al.*, 2011).

Figura 2 - Ciclo do carbono.

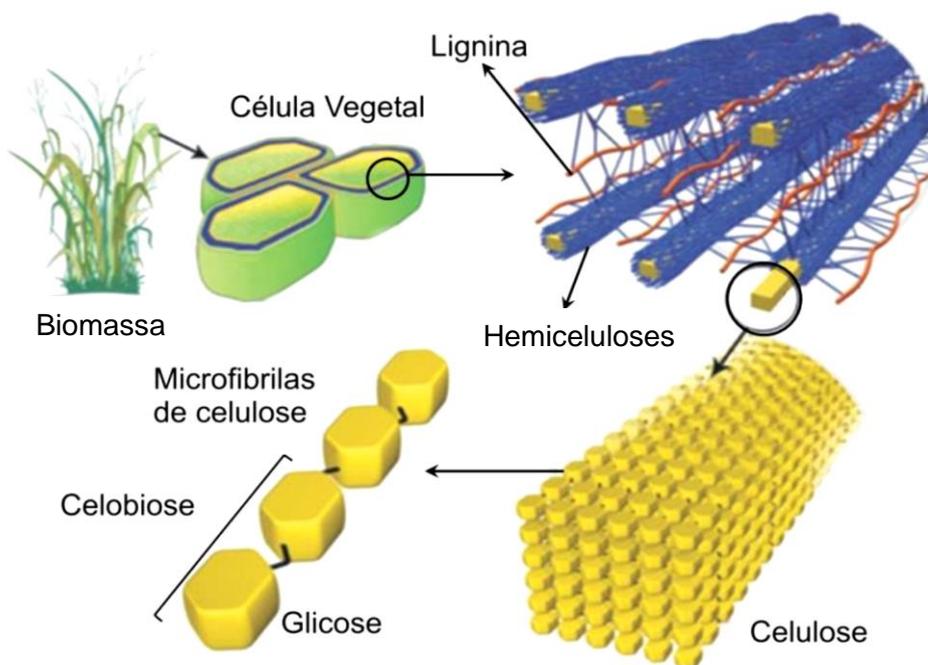


Fonte: adaptado de (TURSI, 2019).

O recurso de biomassa é estimado em 146 bilhões de toneladas por ano. Se 10 % da biomassa (considerando resíduos florestais, processamento de madeira e agricultura) for usado para energia com uma eficiência de conversão de 50 % e, em seguida gerar 3,1 trilhões de toneladas de energia equivalente a petróleo, isso representaria mais de 200 vezes o consumo mundial de energia de 2015. Como alternativa, se 10 % de biomassa for usada para a produção de produtos químicos orgânicos a uma taxa de conversão de 10 %, poderão ser produzidos 1,6 bilhão de toneladas desses produtos químicos (PANG, 2019).

A maioria das biomassas disponíveis é classificada em biomassa vegetal e biomassa animal. Em se tratando mais especificamente da biomassa vegetal oriunda de resíduos agroindustriais, pois é com esse tipo de material que este trabalho se ocupa, esse recurso natural também é conhecido como biomassa lignocelulósica. Os materiais lignocelulósicos são uma mistura complexa de biopolímeros conhecidos como celulose, hemiceluloses, além de lignina e pequenas quantidades de extrativos, os quais estão contidos na parede celular das plantas. A Figura 3 ilustra os componentes básicos da biomassa lignocelulósica, sendo possível observar que as hemiceluloses e a lignina juntas formam uma matriz em torno da celulose, penetrando nos espaços vazios entre as moléculas de celulose, o que aumenta a rigidez do vegetal (SANTOS, 2011). Os principais subcomponentes da biomassa lignocelulósica são apresentados mais detalhadamente a seguir.

Figura 3 - Componentes da biomassa vegetal.



fonte: adaptado de (SANTOS *et al.*, 2012).

3.1.1 Celulose

A celulose é o polímero natural mais abundante da Terra. Esse biopolímero representa cerca de 10^{12} toneladas/ano da produção total de biomassa, sendo também considerado uma fonte contínua de matéria-prima para a crescente demanda por produtos ecologicamente corretos e biocompatíveis (KLEMM *et al.*, 2005).

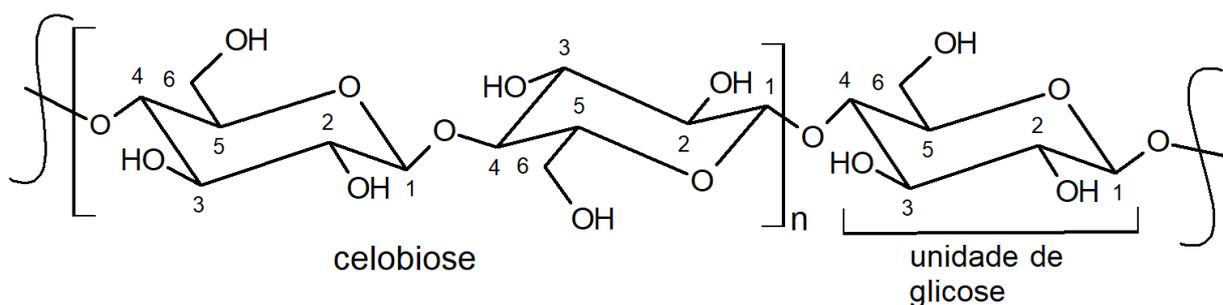
As fontes de celulose são diversas, sendo a principal delas a madeira. Contudo, além da madeira, esse material também é encontrado na parede celular da maioria dos vegetais, como um componente estrutural importante; na composição de algas e oomicetos; e ainda, algumas bactérias são capazes de excretar a celulose (KEIJSERS; YILMAZ; VAN DAM, 2013; RODRIGUES, 2014).

O teor médio de celulose frente aos outros componentes da biomassa lignocelulósica é de aproximadamente 25 – 50 %, o qual varia de acordo com a espécie vegetal (IOELOVICH; MORAG, 2012). Como exemplos, a madeira possui em sua estrutura cerca de 40 – 55 % de celulose; gramíneas e juncos 40 – 45 % (KEIJSERS; YILMAZ; VAN DAM, 2013); álamo 44 %; espigas de milho 37 % (IOELOVICH; MORAG, 2012); bagaço de cana-de-açúcar 42 % (CHEN *et al.*, 2012);

semente de romã 27 %; e casca de noz 40 % de celulose (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015).

No que diz respeito à estrutura da molécula, a celulose é um homopolímero de carboidrato que apresenta alta massa molar, de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$, constituída por unidades de anidroglicose (β -D-glucopiranoose) ligadas entre si por ligações glicosídicas do tipo β -(1 \rightarrow 4) formando uma cadeia linear, como está representado na Figura 4. Por meio da eliminação de uma molécula de água duas unidades de glicose adjacentes formam uma ligação glicosídica, envolvendo os grupos hidroxílicos dos carbonos 1 e 4. Esta estrutura dissacarídica formada recebe o nome de celobiose, a qual é definida como a unidade conformacional mínima de celulose, enquanto a glicose representa a unidade fundamental das cadeias celulósicas (RIBEIRO, 2017).

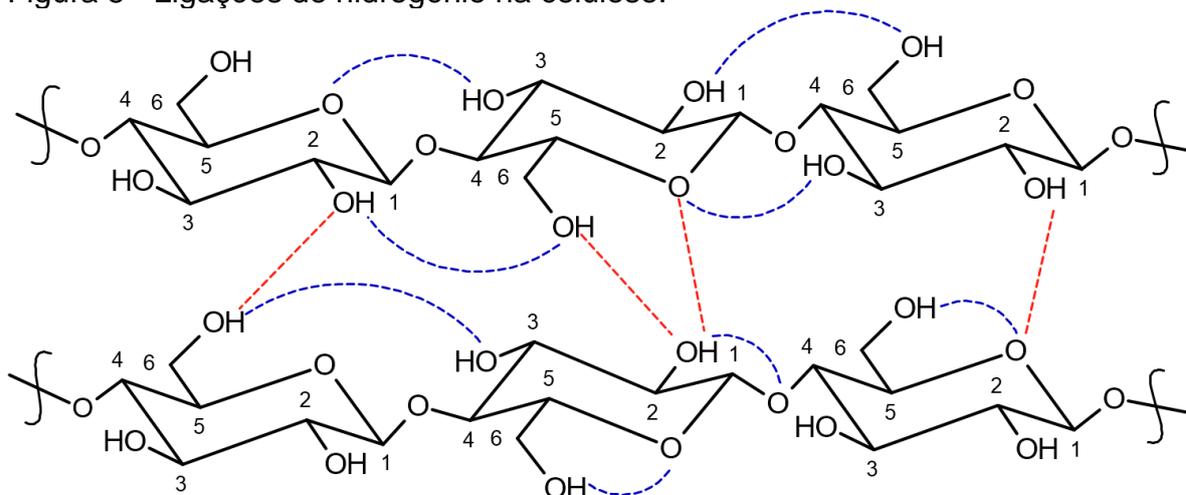
Figura 4 - Estrutura molecular da celulose.



Fonte: adaptado de (MEIRELES, 2007).

É possível observar pela Figura 4, que na estrutura macromolecular da celulose cada unidade de glicose contém três grupos hidroxilas livres, ligados aos carbonos 2, 3 e 6, respectivamente. Por conta da disponibilidade destes grupos hidroxilas, as macromoléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio intramoleculares (dentro da mesma molécula) e intermoleculares (entre as moléculas) (Figura 5). Essas ligações de hidrogênio são extremamente importantes para as características químicas e físicas da celulose. As ligações intramoleculares conferem à celulose grande rigidez e as intermoleculares são responsáveis pela formação da fibra vegetal. Além disso, estas ligações influenciam várias propriedades da celulose, tais como solubilidade, reatividade química, degradabilidade e morfologia (CERQUEIRA, 2009; KLEMM *et al.*, 2005).

Figura 5 - Ligações de hidrogênio na celulose.



Fonte: do autor, 2021.

Nota: Linhas azuis ligações intramoleculares e linhas vermelhas ligações intermoleculares.

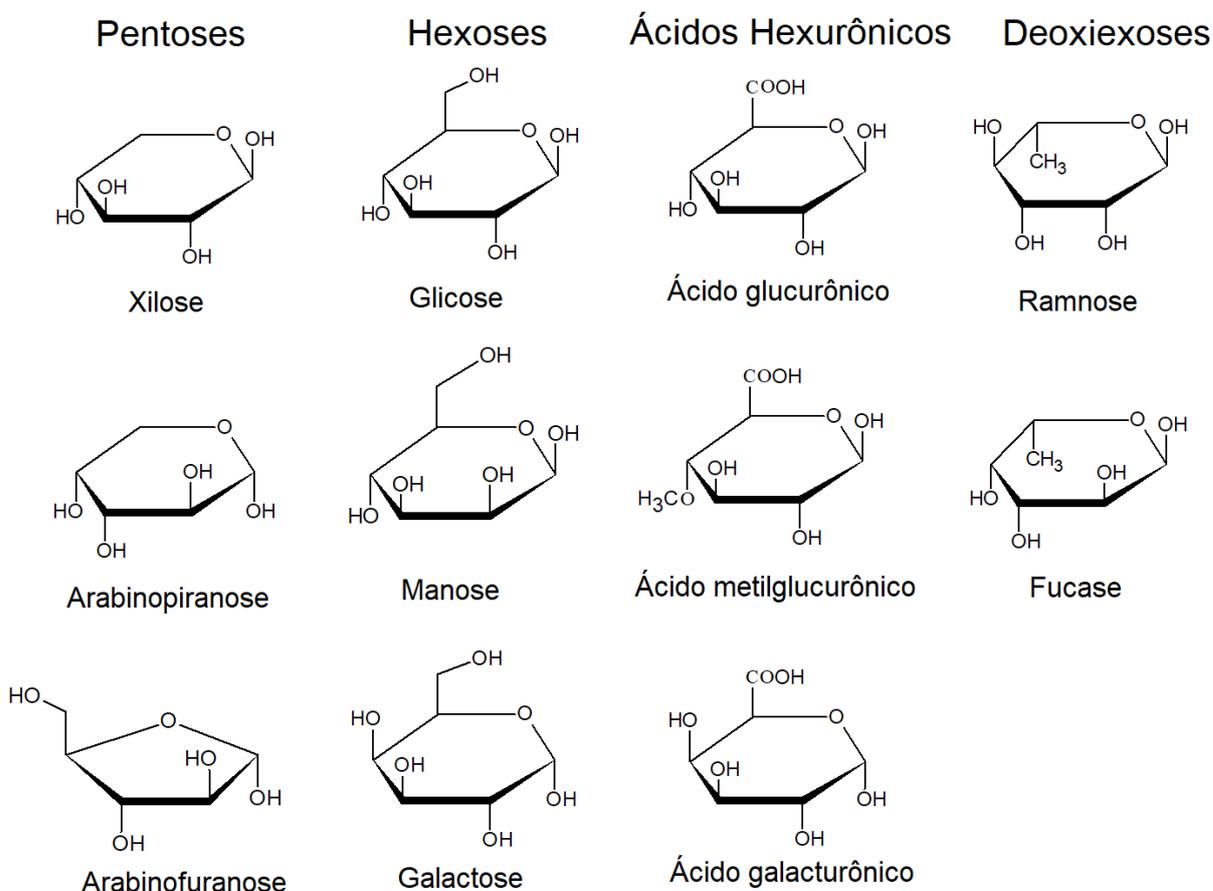
A celulose ainda é um biopolímero semicristalino apresentando duas fases distintas, uma com grande ordenamento das moléculas, denominada fase cristalina, e outra fase com baixo ordenamento denominada fase amorfa. Na região cristalina, as fibras têm maior resistência à tração, ao alongamento e à solvatação (absorção de solvente) que na região amorfa, onde a fibra possui sua maior flexibilidade. Desse modo, dependendo do índice de cristalinidade as possibilidades de uso da celulose ficam limitadas, pois ela pode ser pouco acessível a solventes e reagentes (MEIRELES, 2007; VÁSQUEZ *et al.*, 2007).

Dada a sua disponibilidade abundante na natureza e excelentes características tais como resistência mecânica, biocompatibilidade e hidroflicidade, a celulose é considerada um recurso promissor de matéria-prima. Na forma de fibras vegetais tem desempenhado um papel importante na vida humana, sendo usada para energia, materiais de construção e tecidos, além de ser um material básico na produção de polpa e papel. Por meio do uso de tecnologia e desenvolvimento de novos conhecimentos, a celulose juntamente com seus derivados apresenta uma ampla capacidade de utilização em diversas áreas, tais como medicina, farmácia, setor alimentício, indústria de produtos químicos, membranas e filtros, além de sistemas de produção e armazenamento de energia limpa (ANDRIANI; APRIYANA; KARINA, 2020; KLEMM *et al.*, 2005).

3.1.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses, também conhecidas por poliozes, são um conjunto de polissacarídeos presente na parede celular das plantas. Elas representam um tipo de heteropolissacarídeo com estrutura complexa, contendo pentoses (xilose, arabinopiranosose e arabinosefuranose), hexoses (glicose, manose e galactose), ácidos hexurônicos (glucurônico, metilglucurônico e galacturônico) e deoxiexoses (ramnose e fucose). Esses monômeros que compõem as hemiceluloses podem ser vistos na Figura 6. As hemiceluloses se associam à celulose e à lignina nas paredes celulares dos vegetais, e geralmente são ligadas também a outros componentes, como proteínas e compostos fenólicos, por ligações covalentes, ligações de hidrogênio e por interações iônicas e hidrofóbicas. Geralmente designa-se por holocelulose o material composto por celulose e hemiceluloses (PENG *et al.*, 2012).

Figura 6 - Monômeros das hemiceluloses.



Fonte: do autor, 2021.

As polioses são responsáveis pela flexibilidade nas plantas e também atuam como um agente de ligação entre a celulose e a lignina (Figura 3), para a coesão das fibras e aumento da integridade da parede celular. Elas apresentam suas cadeias poliméricas ramificadas, amorfas e com baixa massa molar. A composição estrutural das hemiceluloses, ao contrário da celulose que contém somente um tipo de monossacarídeo (glicose), varia em diferentes proporções em relação aos monômeros de açúcar que lhe dão origem, sendo a xilose o monômero mais comum. Portanto as hemiceluloses não são um composto químico definido, mas sim uma classe de compostos poliméricos presentes em vegetais fibrosos, possuindo cada um destes componentes propriedades características (GOMEZ, 2002; MARABEZI, 2009; MORAIS; NASCIMENTO; MELO, 2005).

Dentro da composição química de biomassa vegetal as hemiceluloses representam cerca de 20 a 35 % de sua massa (LIU *et al.*, 2018; SHEN; GU; BRIDGWATER, 2010a). E ainda, pode haver grandes variações no conteúdo de hemiceluloses entre diferentes tipos de biomassa, tais como: madeira de álamo (19 %), madeira de abeto (30 %) (BRAGHIROLI; PASSARINI, 2020), palha de trigo (39 %), casca de cana de açúcar (22 %), espiga de milho (37 %), palha de arroz (25 %), palha de aveia (27 %), caule de milho (28 %) (LIU *et al.*, 2018; PENG *et al.*, 2012). Além disso, existem variações nas quantidades de hemiceluloses entre diferentes componentes de um organismo individual (caule, galhos, raízes e casca) (PENG *et al.*, 2012).

A reatividade química das polioses é maior que a de outros compostos lignocelulósicos, tais como a celulose, principalmente devido as suas diferenças físicas. Pelo fato das polioses apresentarem baixa cristalinidade, devido à estrutura ramificada e composição aleatória de monômeros, baixa massa molar (menor grau de polimerização ou tamanho de cadeia polimérica) e menor resistência mecânica, a acessibilidade aos seus grupos hidroxila é menos impedida, fazendo com que esse material tenha um maior potencial para reações químicas (GOMEZ, 2002; LANDIM, 2013; VIEIRA, 2012).

Por possuírem grupos de hidroxilas livres as hemiceluloses podem sofrer reações de esterificação, eterificação, oxidação e outras, como hidrólise e redução. A modificação química das hemiceluloses é útil para adicionar ou alterar suas funcionalidades, produzindo derivados poliméricos com diversas possibilidades de

utilização (EBRINGEROVÁ; HEINZE, 2000).

As possibilidades de aproveitamento das hemiceluloses são amplas. Esse biopolímero isolado pode ser utilizado em diversas áreas, tais como indústria de alimentos, fabricação de papel, materiais, medicina, indústrias farmacêuticas, combustíveis e energia térmica. Como exemplos, elas podem ser facilmente hidrolisadas em pentoses e hexoses e podem ser transformadas em etanol combustível e outros produtos químicos de valor agregado, como o 5-hidroximetilfurfural (HMF), furfural, ácido levulínico e xilitol. As hemiceluloses podem ser convertidas em vários biopolímeros por modificação química, usadas como modificadores de viscosidade no filme de embalagem de alimentos, como aditivos de resistência à umidade na fabricação de papel e como aglutinantes de comprimidos; também têm sido investigadas para possíveis usos médicos, como para proteção contra úlceras, para imunoestimulação e como ativo antitumoral; além disso, os xilooligosacarídeos apresentam utilização para aplicações como o tratamento de processos virais e de câncer no corpo humano (LIU *et al.*, 2018; PENG *et al.*, 2012).

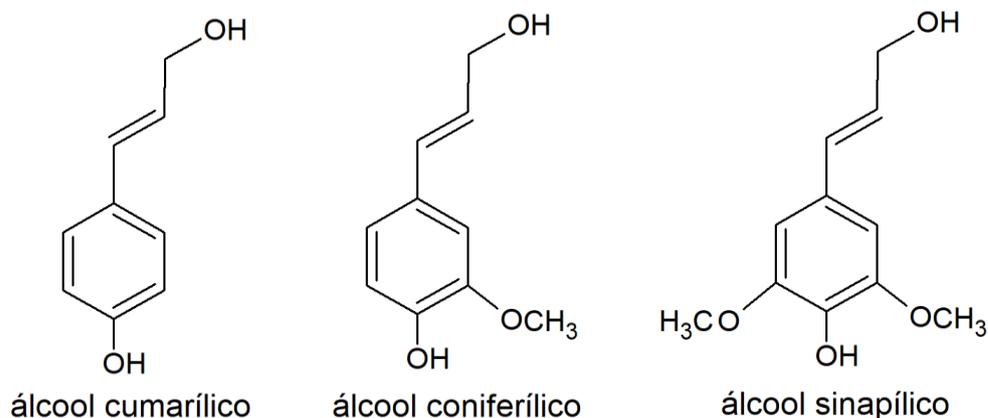
3.1.3 Lignina

A lignina é um dos principais componentes da biomassa vegetal. Ela também é um biopolímero ou macromolécula, porém apresenta natureza química diferente da celulose e das hemiceluloses. Enquanto macromolécula, ela não pode ser facilmente descrita pela simples combinação de uma ou poucas unidades monoméricas, ou pela combinação de poucas ligações químicas, como acontece com celulose e hemiceluloses. A lignina apresenta uma estrutura macromolecular complexa na qual as unidades monoméricas não se repetem de forma regular e encontram-se entrelaçadas por diferentes ligações carbono-carbono e ligações éter (JÚNIOR, 2018; PÉREZ, 2004; PITARELO, 2013; RODRIGUES, 2014).

Ainda se tratando da estrutura da lignina esta possui natureza aromática, polifenólica, heterogênea, amorfa, ramificada e de alta massa molar, construída a partir de três monolignóis básicos através de reações de acoplamento fenólico. Esses três monolignóis que formam as unidades básicas da lignina são: álcool cumarílico (unidade p-hidroxifenila), coniferílico (unidade guaiacila) e sinapílico (unidade siringila), conforme mostra a Figura 7. Dependendo da fonte vegetal, e mesmo dentro de mesmas espécies vegetais, esses monolignóis variam em proporção, tornando

improvável que duas macromoléculas de lignina sejam perfeitamente idênticas. (FERDOSIAN *et al.*, 2014; MARABEZI, 2009; RODRIGUES, 2014).

Figura 7 - Unidades básicas da lignina.

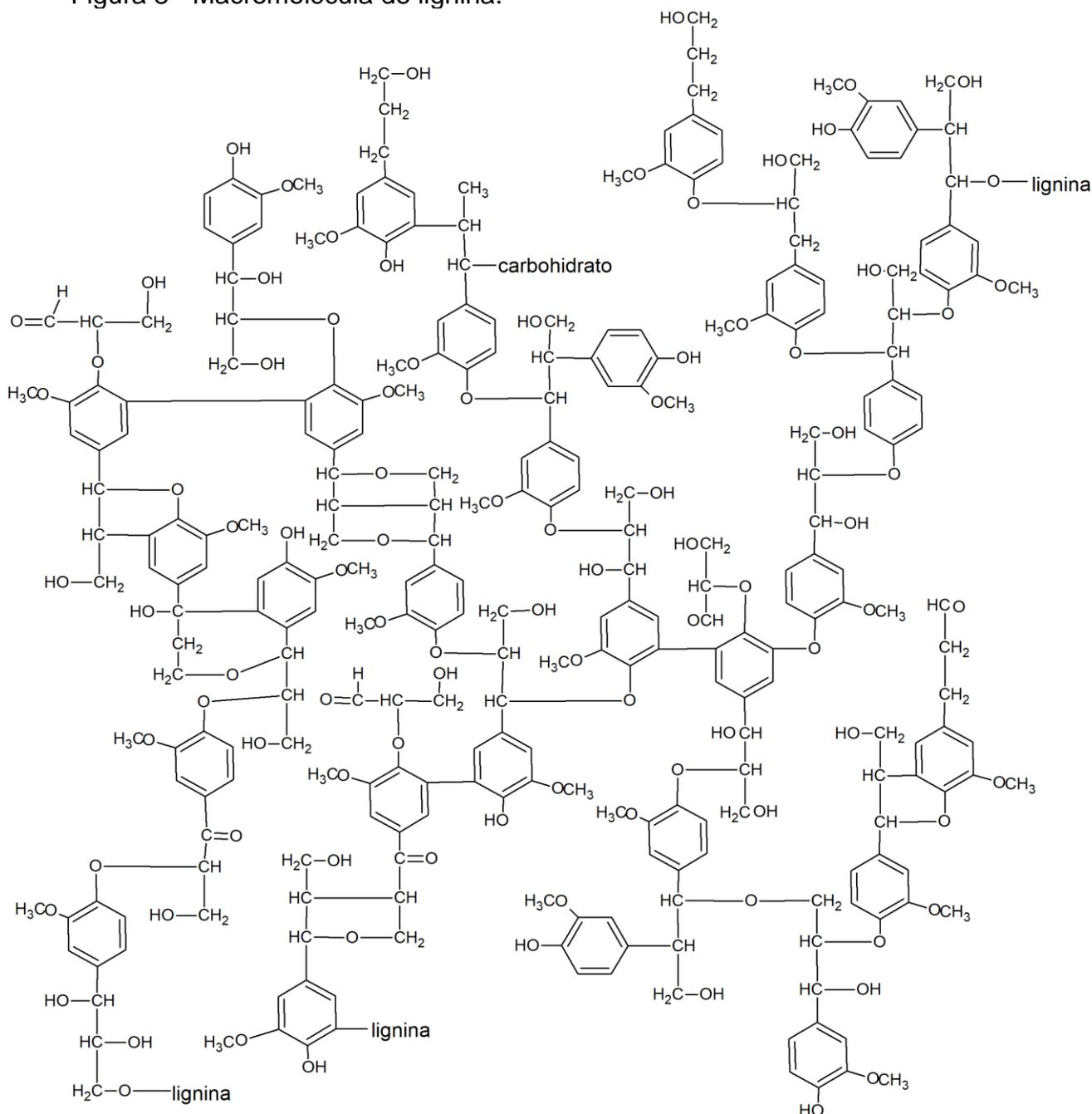


Fonte: do autor, 2021.

O arranjo irregular dessas unidades aromáticas de fenilpropano, as quais podem conter grupos hidroxila, éter e metoxila como substituintes no grupo fenil, e ainda, os diferentes graus de suas ligações químicas do tipo carbono-carbono e etéreas formam a rede macromolecular tridimensional da lignina, conforme ilustra a Figura 8 que representa parcialmente a lignina de madeira de faia europeia (*Fagus sylvatica*) (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006; RIBEIRO, 2017; SANTANA JÚNIOR, 2018; YOO *et al.*, 2020).

A lignina está presente na parede celular das plantas atuando como um material aglutinante (“cimento”) entre as fibrilas e no interior das fibras. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre suas cadeias e os constituintes da celulose e das hemiceluloses (Figura 3). Sua estrutura polifenólica tridimensional fornece rigidez e também resistência à degradação biológica e química para o vegetal. Isto é devido a sua natureza hidrofóbica e a sua insolubilidade em sistemas aquosos que impedem o acesso a produtos químicos e organismos degradantes. Essa macromolécula ainda desempenha um importante papel no transporte de água e nutrientes, e também funciona como suporte para dispersão dos metabólitos excretados pelas células (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006; MORAIS; NASCIMENTO; MELO, 2005; RINALDI *et al.*, 2016).

Figura 8 - Macromolécula de lignina.



Fonte: adaptado de (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

Um modo de classificar a lignina se dá em função das espécies vegetais e dos padrões aromáticos de substituição. Lignina de coníferas são mais homogêneas, contendo quase que exclusivamente unidades guaiacila (Ligninas-G); ligninas de folhosas apresentam quantidades equivalentes de grupos guaiacila e siringila, e pequenas unidades p-hidroxifenila (Ligninas-GS); e ligninas de gramíneas apresentam maior quantidade de unidades p-hidroxifenila que o encontrado em madeiras (coníferas ou folhosas), mas sempre em proporção menor que as outras

unidades (Ligninas-GSH) (MARABEZI, 2009).

De acordo com alguns autores a lignina é o segundo polímero natural mais abundante da Terra depois da celulose e constitui cerca de 15 a 40 % em peso seco de matéria-prima lignocelulósica (CLINE; SMITH, 2017; SANTANA JÚNIOR, 2018; SOUZA, 2009; VIEIRA, 2012). O teor de lignina varia em diferentes tipos de biomassa e decresce de acordo com o seguinte: coníferas > folhosas > gramíneas (ZAKZESKI *et al.*, 2010). Alguns exemplos da variação no conteúdo de lignina em biomassas são: palha de cana (22 – 25 %); bagaço de cana (23 – 32 %); madeira dura (16 – 24 %); madeira mole (25 – 31 %); talo de milho (35 %); sisal (11 %); fibra de coco (41 – 45 %); e fibra de bananeira (5 – 10 %) (SANTOS *et al.*, 2012).

A produção anual de lignina na biosfera é de cerca de 100 bilhões de toneladas. Estima-se que cerca de 1,5 – 1,8 bilhões de toneladas desse polímero sejam produzidos a partir de fontes industriais. Entre as indústrias atualmente, a maioria da lignina (50 - 70 milhões de toneladas/ano) é produzida somente na indústria de papel e celulose, porém é esperado que sua produção possa aumentar em 225 milhões de toneladas por ano até 2030 (HAQ; MAZUMDER; KALAMDHAD, 2020).

Os materiais derivados de lignina representam 1 a 2 % de sua produção mundial e os 98 % restantes são queimados para obtenção de calor e energia ou depositados em aterros. Os produtos atuais de lignina podem ser segmentados em várias categorias: agentes ligantes, controle reológico, agentes dispersantes (cerca de 90 % da lignina comercializada é utilizada como aditivo de concreto devido a essa propriedade), estabilizadores de emulsão, resinas de troca iônica e retardadores. A vanilina é um produto de valor agregado exclusivo da lignina, fabricada para utilização em aromatizantes, cosméticos e outros produtos químicos (CLINE; SMITH, 2017; TEJADO *et al.*, 2007).

Existem vários estudos em desenvolvimento para melhor utilização da lignina, podendo transformá-la em produtos de maior valor agregado. Alguns desses estudos abordam a utilização dessa macromolécula em diversas áreas industriais, tais como polpa e papel (embalagem e laminação); biocombustíveis (bio-óleo, produção de diesel verde e biogás); bioquímicos (adesivos, tintas, compostos fenólicos, dispersantes, flocculantes e solventes); meio ambiente (agente de retenção de água, adsorção de metais tóxicos, herbicida, pesticida, estabilização do solo e agente de controle de poeira); e farmacêutico (agente antimicrobiano, cosmético, prebiótico e antioxidante) (HAQ; MAZUMDER; KALAMDHAD, 2020).

A expansão dos produtos de maior valor comercial derivados de biomassa é uma alternativa para valorizar esse material e auxiliar no desenvolvimento mais sustentável e ambientalmente correto, uma vez que tais produtos podem substituir em parte os materiais derivados de combustíveis fósseis.

3.2 GIRASSOL

O girassol (*Helianthus annuus L.*) é uma planta cultivada em todos os continentes do planeta devido a sua capacidade adaptativa em várias condições climáticas e de solo. É classificado como uma espécie de dicotiledônea anual de asteraceae, a maior família de angiospermas (CASTRO; LEITE, 2018; DITTA; KING, 2017).

Originário na América do Norte o girassol foi inserido na Europa no século XVI, como planta cultivada e reinserido na América a partir da Europa no século XIX. No Brasil, o cultivo se iniciou no século XIX, na região Sul, provavelmente trazido por colonizadores europeus (CASTRO; LEITE, 2018; SMANIOTTO, 2016).

Atualmente a principal utilização comercial desta planta é a produção de óleo vegetal, o que a torna uma importante oleaginosa. No entanto, alguns produtos não derivados de óleo, tais como farelo para ração animal, horticultura, confeitaria e silagem são também oriundos do cultivo de girassol. Do ponto de vista do mercado mundial, o girassol é a terceira semente oleaginosa produzida no mundo, representando 8 % da produção global, precedida por soja (60 %) e colza (12 %). Ele ocupa a quarta posição no mercado de óleos vegetais; com 9,5 % em 2018/19 (19,4 milhões de toneladas), depois de óleo de palma (36,4 %), óleo de soja (27,4 %) e óleo de colza (13,6 %) na produção mundial total de 203,5 milhões de toneladas de óleos vegetais em 2018/19 (BAYSAL *et al.*, 2018; RADANOVIĆ *et al.*, 2018; USDA, 2020).

De acordo com dados do departamento de agricultura dos Estados Unidos (USDA), na safra 2018/2019 a área cultivada de girassol no mundo foi de 25,8 milhões de hectares, com uma produção de 50,59 milhões de toneladas de seus grãos, correspondendo a 19,38 milhões de toneladas de óleo e 20,71 milhões de toneladas de farelo. Os principais países e suas respectivas contribuições percentuais para a produção global de grãos de girassol nessa safra (2018/2019) foram: Ucrânia (30 %), Rússia (25 %), União Europeia (19 %), Argentina (8 %), Turquia (4 %) e outros países (15 %) (USDA, 2020).

No Brasil, segundo levantamento realizado pela Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB, a área destinada ao plantio dessa cultura foi de 62,8 mil hectares na safra 2018/19, resultando em uma produção de 104,9 mil toneladas de grãos. O rendimento da produtividade brasileira nesse mesmo período foi de 1.669 kg/ha, porém em lavouras com maior emprego de tecnologia pode-se alcançar valores mais expressivos, da ordem de 2.500 kg/ha chegando a 5.000 kg/ha em áreas irrigadas. A principal região produtora de girassol no Brasil é o centro-oeste, e mais especificamente o estado do Mato Grosso com uma contribuição de 58 % (60,7 mil toneladas) da produção na safra 2018/19 (CASTRO; LEITE, 2018; CONAB, 2020).

Esse vegetal é amplamente versátil, com a possibilidade de se explorar quase todas as suas partes. A planta pode ser utilizada como adubo verde, forragem e silagem; as raízes são utilizadas como matéria orgânica, para reciclagem de nutrientes e melhoria do solo; o caule é usado na construção civil, como isolante térmico e acústico; as folhas podem ser usadas como herbicidas naturais; dos grãos é extraído óleo, utilizado na alimentação humana e em cosméticos; as cascas são usadas na alimentação animal e podem ser prensadas na forma de aglomerado para a indústria de móveis. Além disso, esta planta também é muito utilizada em paisagismo e decoração (FIGUEIREDO *et al.*, 2008).

O uso industrial dominante de girassol está na produção de óleo (a partir das sementes), na indústria de alimentos e, mais recentemente, como fonte de energia renovável através da produção de biodiesel. As sementes de girassol possuem alto teor de óleo (35 – 50 %) de alta qualidade, usado principalmente para consumo humano (BAYSAL *et al.*, 2018; CASTRO; LEITE, 2018; HUSSAIN *et al.*, 2018; SMANIOTTO, 2016).

O processo de extração de óleo envolve tratamentos mecânicos, térmicos e químicos, o qual geralmente envolve duas etapas consecutivas. O primeiro passo inclui a quebra de grãos (mecanicamente por descascadores ou abrasivos/centrífugos e pneumáticos) para extrair a maior parte do óleo de girassol através de prensas (*expellers*). Isso resulta em uma torta contendo entre 15 – 20 % de óleo. Na segunda etapa, a extração com solvente (geralmente n-hexano) aumenta a remoção de óleo e resulta em um subproduto (torta) desengordurado (DITTA; KING, 2017).

O óleo de girassol é considerado de alta qualidade. Possui características valiosas do ponto de vista culinário, nutricional e energético, sendo considerado um alimento funcional. Normalmente ele contém entre 60 – 75 % de ácido linoleico,

quantidades superiores a 90 % de ácido linoleico e oleico combinados, e ausência ou traços de ácido linolênico. É um dos óleos que mais atendem ao padrão de qualidade de biodiesel exigido pelo mercado europeu. O uso comercial do óleo de girassol vai desde a alimentação humana, em margarinas e óleos de cozinha, como também pode ser usado em áreas como indústrias farmacêuticas, química e cosmética, na produção de mel, além da produção de biocombustível (CASTRO; LEITE, 2018; GUO; GE; JOM, 2017; RADANOVIĆ *et al.*, 2018; SMANIOTTO, 2016).

A semente de girassol apresenta também cerca de 17 – 24 % de proteína que pode ser utilizada tanto para alimentação animal quanto para alimentação humana. Após a extração de óleo das sementes de girassol, a torta, formada como subproduto contendo aproximadamente 50 % de proteína, é processada e transformada em farelo. A cultura de girassol é a terceira maior produtora de farelo de oleaginosas, com 5,6 % da produção global; após farelo de soja (66 %) e farelo de colza (10 %). O farelo de girassol é utilizado em dietas para bovinos, suínos e aves em confinamento (CASTRO; LEITE, 2018; HUSSAIN *et al.*, 2018; PILORGÉ, 2020; SMANIOTTO, 2016).

Por fim, o beneficiamento dos grãos de girassol, no processo de extração de óleo, produz cerca de 25 % em massa de casca, que é um material considerado como resíduo agroindustrial e rico em fibras lignocelulósicas. De acordo com os dados de produção de grãos de girassol da safra 2018/19 no Brasil (104,9 mil toneladas), estima-se um potencial para ter sido gerado aproximadamente 26,2 mil toneladas de cascas. Esse material é utilizado principalmente como uma fonte de combustível para queima direta em caldeiras, com o intuito de produzir energia elétrica e calor. Outras aplicações comuns para esse resíduo de biomassa estão relacionadas à alimentação animal e também à formação de aglomerado para a indústria de móveis (COSEREANU *et al.*, 2015; DITTA; KING, 2017; FIGUEIREDO *et al.*, 2008; OLIVEIRA; VIEIRA, 2004; QUARANTA *et al.*, 2011; SALIMI *et al.*, 2016; TIBOLA *et al.*, 2019).

Apesar da utilização deste material para as atividades mencionadas anteriormente, ainda há um excedente de sua produção, provocando um volumoso estoque desse resíduo de biomassa, levando-se também em consideração a baixa densidade aparente das cascas de girassol que variam entre 150 e 200 kg/m³, o que também eleva o seu custo de transporte. Esse volume excedente de resíduo muitas vezes é subutilizado, sendo alocado em aterros sanitários, armazenado ao ar livre ou

simplesmente queimado, gerando inclusive preocupações de caráter ambiental (CASONI *et al.*, 2015; CASONI; GUTIERREZ; VOLPE, 2019; COSEREANU *et al.*, 2015).

As cascas de grãos de girassol são constituídas basicamente de hemiceluloses (35 %), celulose (48 %) e lignina (17 %), com seus valores percentuais podendo variar dependendo da área de cultivo. Tal composição química e abundância faz com que esse material seja uma fonte de biomassa promissora para obtenção de energia renovável e produtos químicos. Neste cenário, a pirólise, como método de conversão térmica de biomassa, se apresenta como uma alternativa para o tratamento deste resíduo, podendo transformá-lo em produtos de alto valor agregado; como energia, biocarvão, matéria-prima bioquímica e combustíveis líquidos para transporte, representando um processo viável do ponto de vista econômico e ambiental. Aliado à situação mencionada cabe destacar que a CGG é um resíduo de biomassa ainda pouco investigado em processos de conversão térmica, fazendo com que seja conveniente o estudo relativo aos seus produtos pirolíticos, bem como a cinética de reação de decomposição (AÇIKALIN *et al.*, 2014; CASONI *et al.*, 2015; CASONI; GUTIERREZ; VOLPE, 2019).

3.3 PROCESSOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA

A geração de energia e obtenção de produtos químicos a partir de fontes renováveis é de crescente importância para atender às preocupações ambientais e econômicas com o uso de combustíveis fósseis. Sendo a biomassa reciclável e abundantemente presente em todo o planeta foram atribuídos a ela vários papéis para o desenvolvimento sustentável. Além de ser fonte de alimento e matéria-prima renovável, a biomassa pode ser utilizada para produção de energia, sequestro de carbono e como elemento essencial para a obtenção de materiais de valor agregado, tais como produtos químicos, produtos farmacêuticos, aditivos alimentares, biocombustíveis e outros materiais (BRIDGWATER, 2003; JAIN; BALASUBRAMANIAN; SRINIVASAN, 2016; YU *et al.*, 2020).

Além dos setores de energia e transportes, a biomassa também é uma matéria-prima promissora para a indústria química devido à presença de uma ampla gama de funcionalidades disponíveis em sua estrutura composicional. A biomassa representa uma fonte renovável de carbono fixo, sendo adequada às necessidades de

combustível e bens de consumo na sociedade moderna. A madeira e outras formas de biomassa, incluindo as colheitas anuais e os resíduos agrícolas e florestais são alguns dos principais recursos energéticos renováveis disponíveis (BALAGURUMURTHY; BHASKAR, 2014; YOO *et al.*, 2020).

Os resíduos da atividade industrial agrícola podem ser convertidos em outros produtos (energia, combustíveis, produtos químicos etc.) por meio de vários processos. A escolha efetiva de um processo dependerá do tipo e quantidade de matéria-prima disponível; sua utilização final; padrões ambientais; condições econômicas e outros fatores (SAIDUR *et al.*, 2011; SANTANA JÚNIOR, 2018).

A conversão física, a conversão bioquímica e a conversão termoquímica são as três principais formas de conversão da biomassa. Atualmente, existe também o processamento por micro-ondas, uma tecnologia emergente, potencialmente superior ao aquecimento convencional em termos de maior eficiência em transferência térmica. Embora de aplicação comum e fácil, o aquecimento convencional por condução e convecção apresenta desvantagens, como distribuição de calor desigual, alto custo de aquecimento e, muitas vezes, longo tempo de processo. A irradiação de micro-ondas por sua vez, permite um aquecimento interno mais eficaz pois a energia é transferida diretamente para as moléculas para elevar a temperatura por meio da rotação dipolo e da condução iônica. Isso reduz significativamente o tempo de reação de horas para minutos, melhora a qualidade dos produtos de valor agregado e reduz os custos de processamento (REN *et al.*, 2020; YU *et al.*, 2020).

Os processos físicos/mecânicos não são exatamente processos de conversão, pois eles não alteram o estado físico da biomassa. Exemplos de processos mecânicos são a compactação de resíduos na forma de pellets, moagem ou picagem de palha, favorecendo o aumento da densidade da biomassa; e extração mecânica de óleo em filtro prensa (ALMEIDA, 2008).

Há vários processos de densificação de biomassa disponíveis atualmente, porém o mais utilizado é o de peletização. Este processo, denominado extrusão, consiste em aplicar alta pressão à biomassa semisseca, pré-processada em pó, serragem ou aparas, passando-a por um orifício de alguns milímetros de tamanho e produzindo pequenos cilindros que são cortados no comprimento desejado. Esse processo aumenta a densidade aparente da biomassa, reduzindo assim os custos de manuseio, transporte e armazenamento. Posteriormente à peletização, a biomassa pode ser utilizada em vários processos termoquímicos, tais como: combustão, para

gerar calor e eletricidade; gaseificação, para produzir biocombustível gasoso; e também pirólise, no qual pode ser gerado bio-óleo e biocarvão, que podem ser utilizados em várias aplicações energéticas e indústria química (PICCHIO *et al.*, 2020; PRADHAN; MAHAJANI; ARORA, 2018).

No caso dos óleos extraídos por prensagem mecânica, processos seguintes de conversão química podem levar à produção de biocombustíveis. Mais especificamente, vários tipos de óleos vegetais são convertidos em biodiesel por meio de processos de esterificação e/ou transesterificação (TURSI, 2019).

Os processos de conversão bioquímica permitem a decomposição da biomassa em carboidratos disponíveis utilizando agentes biológicos como micro-organismos ou enzimas. Esses carboidratos podem ser convertidos em biocombustíveis líquidos e biogás, bem como diferentes tipos de bioprodutos, tais como solventes, compostos lipídicos, ácido succínico, ácido butírico, ácido lático e celulose bacteriana. Esses produtos têm grande potencial para aplicação nas áreas de energia, química, de materiais, de indústria leve, de alimentos e medicina. Existem dois métodos principais de conversão bioquímica para a transformação de biomassa: a digestão anaeróbica e a fermentação. Na digestão anaeróbica bactérias são usadas para quebrar a matéria orgânica da biomassa, na ausência de oxigênio, e durante a conversão, uma mistura de gases contendo majoritariamente metano e dióxido de carbono é produzida. Já na fermentação ocorre o processo metabólico no qual um substrato orgânico (biomassa) sofre alterações químicas devido às atividades de enzimas secretadas por micro-organismos e seu principal produto é o etanol (BRAGHIROLI; PASSARINI, 2020; HUANG *et al.*, 2019; NAIK *et al.*, 2010; TURSI, 2019).

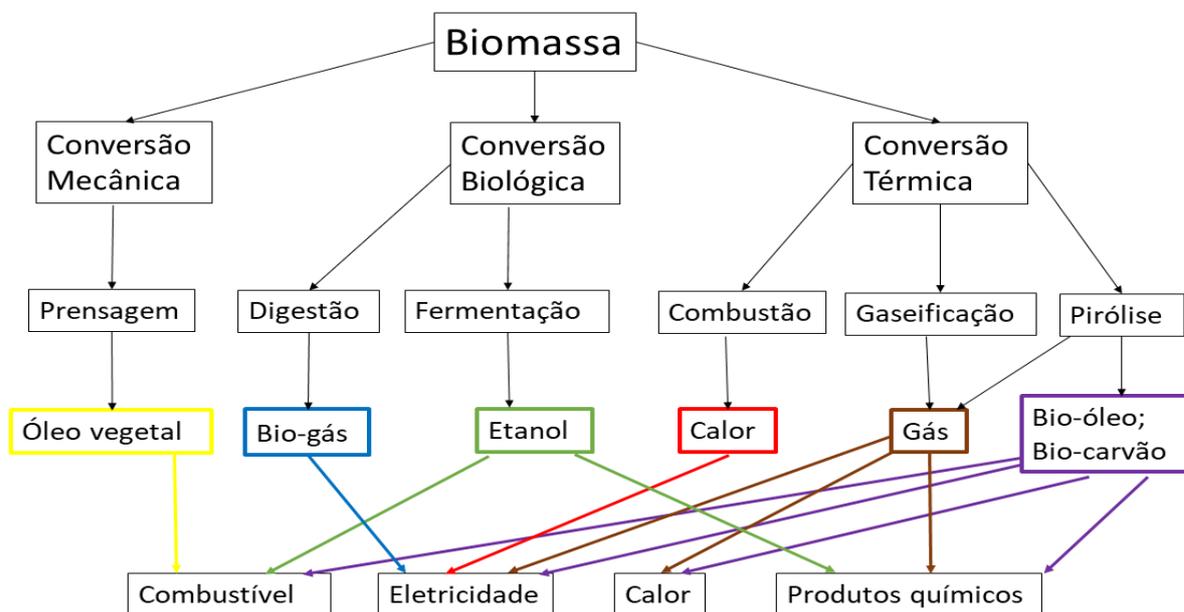
Os processos de conversão termoquímica são muito variados e abrangem desde os mais antigos procedimentos, como a carbonização e combustão direta da biomassa, até os mais avançados como a pirólise rápida. Esses processos visam converter a biomassa original em formas mais convenientes de materiais, na obtenção de gases de síntese, bio-óleo e biocarvão entre outros produtos. Os produtos obtidos a partir da biomassa apresentam maior densidade que o material original, o que se traduz em benefícios, por exemplo, na redução do custo de transporte e a previsão e melhora das características de combustão, o que amplia sua possibilidade de utilização final (GOMEZ, 2002; SHARMA *et al.*, 2019).

Quanto à tecnologia de conversão termoquímica da biomassa, existem três principais processos disponíveis: combustão, gaseificação e pirólise. A combustão é

a oxidação completa das substâncias presentes na biomassa, formando CO₂, água, e liberando calor. Na gaseificação a biomassa sofre oxidação parcial a uma temperatura elevada, convertendo-se em um gás. E no processo de pirólise a biomassa é degradada termicamente na ausência total ou parcial de um agente oxidante, gerando produtos sólidos, líquidos e gasosos (BRIDGWATER, 2006; IANNELLO; MORRIN; MATERAZZI, 2020; SAIDUR *et al.*, 2011; SANTANA JÚNIOR, 2018). Cada um desses processos é revisado com maiores detalhes nas seções seguintes.

A Figura 9 apresenta um fluxograma indicando os principais processos de conversão de biomassa e seus desdobramentos. Observa-se que o material lignocelulósico tem potencial para fornecer produtos de valor agregado e que são bastante, e cada vez mais, demandados pela sociedade. O aproveitamento de resíduos agrícolas, como fonte de biomassa, torna-se interessante nesse cenário, pois além de agregar valor comercial a esses resíduos, evitando seu descarte inadequado, contribui para a substituição de combustíveis fósseis em uma perspectiva de desenvolvimento sustentável.

Figura 9 - Processos de conversão de biomassa.



Fonte: adaptado de (BRIDGWATER, 2006).

3.3.1 Combustão

A combustão representa a utilização mais antiga de combustíveis sólidos em

processos termoquímicos. Esse método é geralmente empregado para converter energia química em energia mecânica ou eletricidade, calor e outros produtos, por meio de várias etapas e/ou equipamentos tais como, fogões, fornos, caldeiras, turbinas a vapor ou turbo geradores (CRUZ *et al.*, 2020; IANNELLO; MORRIN; MATERAZZI, 2020).

A combustão é a reação química entre um combustível e o oxigênio, geralmente presente no ar atmosférico e é comumente conhecida como queima. Algumas características, como tipos de combustível e propriedades do combustível, condições do processo, tamanho das partículas, fluxo de ar e umidade do combustível, afetam diretamente o processo de combustão, alterando a geração e transferência de calor, e as taxas de reação (CRUZ *et al.*, 2020; NAIK *et al.*, 2010).

A combustão de biomassa e materiais relacionados é muito praticada comercialmente para produzir calor para o aquecimento de ambientes, gerar vapor em caldeiras e movimentar turbinas geradoras de eletricidade. O produto de maior interesse desse processo termoquímico é o calor, que deve ser usado imediatamente em outros processos e/ou para geração de energia elétrica ou mecânica, pois o armazenamento não é uma opção viável (BRIDGWATER, 2003; SHARMA *et al.*, 2019).

Os processos de combustão produzem aproximadamente 90 % da energia renovável total obtida a partir da biomassa. As usinas de combustão podem operar com diferentes tipos de biomassa, tais como madeira, folhas secas, resíduos agrícolas, florestais, industriais e animais. No processo de combustão, biomassa e oxigênio são combinados em um ambiente de alta temperatura para formar dióxido de carbono, vapor de água e calor, de acordo com as seguintes equações para biomassa típica (NUSSBAUMER, 2003; TURSI, 2019):



A equação química aproximada para combustão de biomassa é:



De acordo com Tursi (2019) e Nussbaumer (2003), nessa equação química as proporções de C, H e O descrevem uma composição média da biomassa típica usada

para combustão, ou seja, madeira, palha ou material semelhante, e conseqüentemente a quantidade de oxigênio estequiométrica para a queima completa da biomassa.

A combustão é um processo termoquímico que envolve uma série de reações químicas exotérmicas, de origem complexa. Nesse sistema, vários processos ocorrem simultaneamente e em temperaturas que podem variar aproximadamente de 100 a 1.300 °C. Inicialmente, o teor de umidade é eliminado pelo calor na câmara de combustão (ou caldeira), seguido pela liberação de seu teor de voláteis (conhecido como desvolatilização). A combustão efetiva começa quando os voláteis são inflamados na presença de ar (CRUZ *et al.*, 2020; IANNELLO; MORRIN; MATERAZZI, 2020).

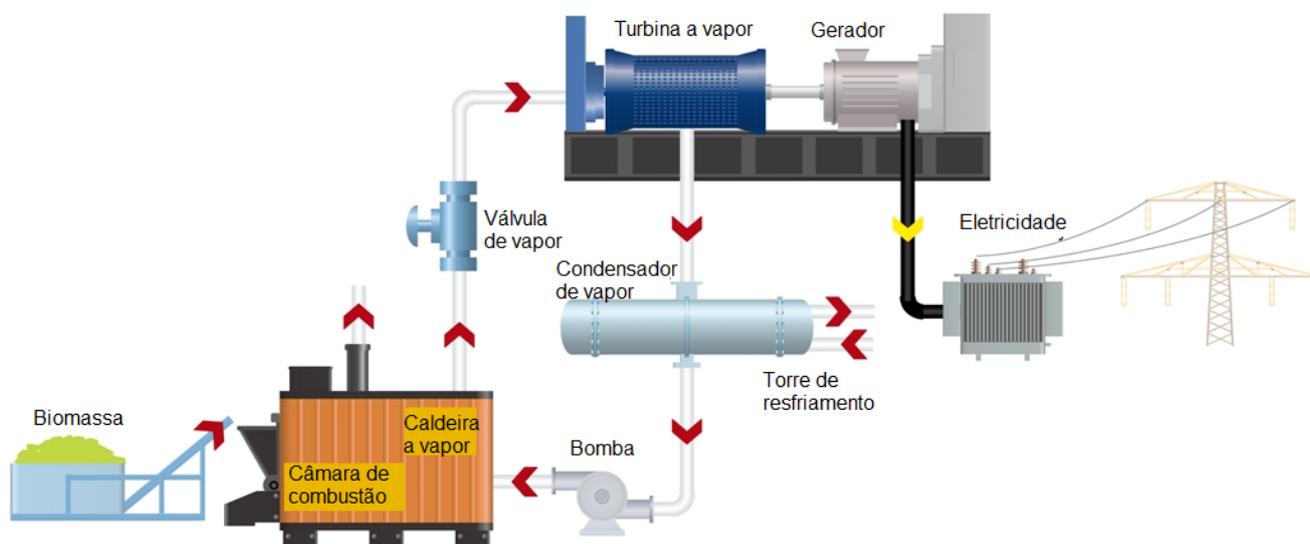
Os principais elementos químicos dos combustíveis sólidos (incluindo biomassa) são o carbono (C), o hidrogênio (H) e o oxigênio (O). Enxofre (S) e nitrogênio (N) participam parcialmente do processo de queima. Durante a combustão, C e H são oxidados, e reações exotérmicas levam à formação de CO₂ e H₂O. O valor calorífico de um combustível depende do conteúdo de C, H, O e N. À medida que os conteúdos de H e C aumentam na biomassa, o índice de valor calorífico aumenta, porém o valor calorífico diminui com o aumento da proporção de O (SAIDUR *et al.*, 2011).

A eficiência da combustão depende da interação entre o oxigênio e o combustível de biomassa. A combustão eficiente dá origem a CO₂ e vapor de água como os principais produtos, enquanto os subprodutos incluem fumaça, alcatrão e partículas de cinza. Ao projetar um sistema de combustão eficiente uma das principais preocupações é a minimização desses subprodutos, para reduzir a produção de compostos indesejáveis. A eficiência de um dispositivo em operação depende da qualidade do equipamento e da forma como ele é operado. O sistema de combustão de biomassa pode ajudar a recuperar 65 – 90 % da energia contida no combustível. A quantidade de energia produzida durante a queima de um quilograma de biomassa seca é de cerca de 20 MJ. O alto teor de umidade no combustível é uma das principais causas da baixa eficiência do sistema. A quantidade de umidade na biomassa que pode ser usada para operação eficiente não deve ser superior a 20 % (SHARMA *et al.*, 2019).

As tecnologias típicas para combustão de biomassa sólida incluem fogões (especialmente para toras de madeira), caldeiras de pellets, queimas de grelha,

queimas de leito fluidizado e queimas de pó. De acordo com Tursi (2019), geralmente as usinas de combustão de biomassa (que usam madeira e resíduos florestais como combustível) geram entre 20 a 50 MWe, com eficiências elétricas entre 25 – 30 %. Algumas atualizações dessas tecnologias e a aplicação de sistemas de leito fluidizado e limpeza avançada de gás resultam no aumento da produção de eletricidade a partir de biomassa, em uma escala de 50 - 80 MWe, com eficiências elétricas de até 30 – 40 % (DERNBECHER *et al.*, 2019; TURSI, 2019). A Figura 10 representa um esquema típico do processo de combustão de biomassa.

Figura 10 - Processo de combustão de biomassa.



Fonte: adaptado de (TURSI, 2019).

3.3.2 Gaseificação

A tecnologia desenvolvida para a gaseificação data de aproximadamente 200 anos e surgiu na Europa, mais especificamente na França e Inglaterra. As primeiras usinas de gaseificação foram construídas para processar carvão mineral para a produção de combustíveis líquidos. Porém, as mudanças climáticas e a preocupação mais recente com a destinação dos resíduos levaram, nos últimos 30 anos, à aplicação da biomassa como matéria-prima nos processos de gaseificação, sendo a biomassa lignocelulósica uma das alternativas mais relevantes (NAIK *et al.*, 2010; SANTOS; ALENCAR, 2020; SHARMA *et al.*, 2019; SIWAL *et al.*, 2020).

A gaseificação é utilizada para converter qualquer material carbonáceo, sólido ou líquido (biomassa, carvão, petróleo, bio-óleo), em misturas de gases de baixo peso

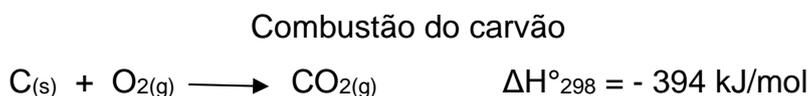
molecular. Nesse processo de conversão termoquímica a matéria-prima, na presença de vapor, ar, O₂, CO₂ ou uma mistura destes gases, reage com uma quantidade específica de oxigênio subestequiométrico, de tal modo que ocorra a oxidação parcial do combustível. Tais reações ocorrem em ambientes que apresentam temperaturas elevadas entre 500 e 1.400 °C, e pressões atmosféricas ou elevadas de até 33 bar (ATIKAH *et al.*, 2016; IANNELLO; MORRIN; MATERAZZI, 2020; SHARMA *et al.*, 2019; ZENG; MUTLU, 2020).

O principal produto de um processo de gaseificação típico, um produto gasoso conhecido como gás de síntese, consiste principalmente em hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO), com menores quantidades de dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O), metano (CH₄), hidrocarbonetos superiores (C₂+) e nitrogênio (N₂). O valor calorífico líquido do gás de síntese varia conforme o agente oxidante presente na gaseificação: com a utilização do ar o produto da gaseificação apresenta baixo poder calorífico (~5 MJ/m³), devido à diluição com o nitrogênio; e quando oxigênio puro ou vapor estão presentes o poder calorífico é médio (~10 – 12 MJ/m³ e ~15 – 20 MJ/m³, respectivamente) (ATIKAH *et al.*, 2016; BRIDGWATER, 2006; MEHRPOOYA *et al.*, 2018; ZENG; MUTLU, 2020).

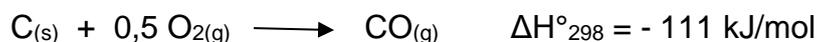
A gaseificação da biomassa ocorre em reatores chamados gaseificadores, categorizados por diferentes critérios, como tipo de ambiente de gaseificação, material do reator, fonte de fornecimento de calor e as características da mecânica dos fluidos no interior do reator. Cada tipo de gaseificador tem seu próprio projeto, construção e características operacionais, juntamente com diferentes áreas de aplicação. Dependendo da configuração, os gaseificadores são classificados em três tipos principais: leito fixo (corrente ascendente e corrente descendente); leito fluidizado (borbulhamento e circulação); e fluxo de arraste (PANG, 2019; SHAHABUDDIN *et al.*, 2020; ZENG; MUTLU, 2020).

O processo de gaseificação de biomassa se desenvolve por meio de quatro etapas principais, oxidação, secagem, pirólise e redução:

- a) Oxidação: esta etapa é exotérmica, e é realizada para atingir a temperatura de operação necessária para implementar os processos endotérmicos. As reações que ocorrem durante a fase de oxidação são as seguintes:



Oxidação parcial

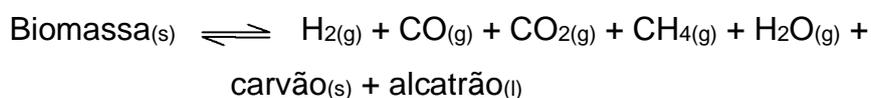


Combustão de hidrogênio



O objetivo principal dessa etapa é obter a energia térmica para que todo o processo seja realizado. O produto de combustão resultante é uma mistura de CO, CO₂ e água (SANTOS; ALENCAR, 2020; SIWAL *et al.*, 2020; TURSI, 2019).

- b) Secagem: nesta etapa a umidade na biomassa é removida a mais de 100 °C, convertendo-a em vapor seguido da elevação da temperatura para 150 °C para completar o processo. A entrada de calor necessária para esta fase (endotérmica) é proporcional ao teor de umidade da matéria-prima e geralmente deriva da fase de oxidação anterior (SANTOS; ALENCAR, 2020; SIWAL *et al.*, 2020; TURSI, 2019).
- c) Pirólise: a pirólise é a decomposição térmica, com ausência total ou parcial de oxigênio, do material carbonáceo oriundo da biomassa, que gera um produto sólido (representado por uma fração de alto teor de carbono, denominada "carvão" e por resíduos inertes na forma de cinzas), uma fração líquida (denominada "alcatrão" que consiste em substâncias orgânicas complexas e condensáveis a temperaturas relativamente baixas) e uma fração gasosa (uma mistura de gases não condensáveis como H₂, CO₂ e CO e hidrocarbonetos leves em temperatura ambiente, chamada de gás de pirólise). A etapa de pirólise é endotérmica e ocorre em temperaturas que variam entre 250 e 700 °C de acordo com a seguinte reação (SANTOS; ALENCAR, 2020; SIWAL *et al.*, 2020; TURSI, 2019):



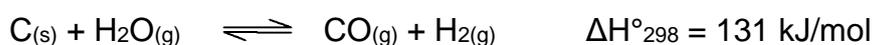
- d) Redução: na fase de redução (reações de fase gasosa), as misturas de

gás e carvão, derivadas das fases anteriores de pirólise e oxidação, são transformadas. Os produtos das fases anteriores reagem entre si, levando à formação do gás de síntese final. As principais reações que ocorrem na fase de redução são mostradas a seguir:

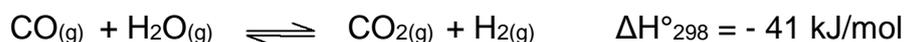
Reação de Boudouard



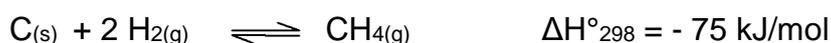
Reação água-gás



Deslocamento da água



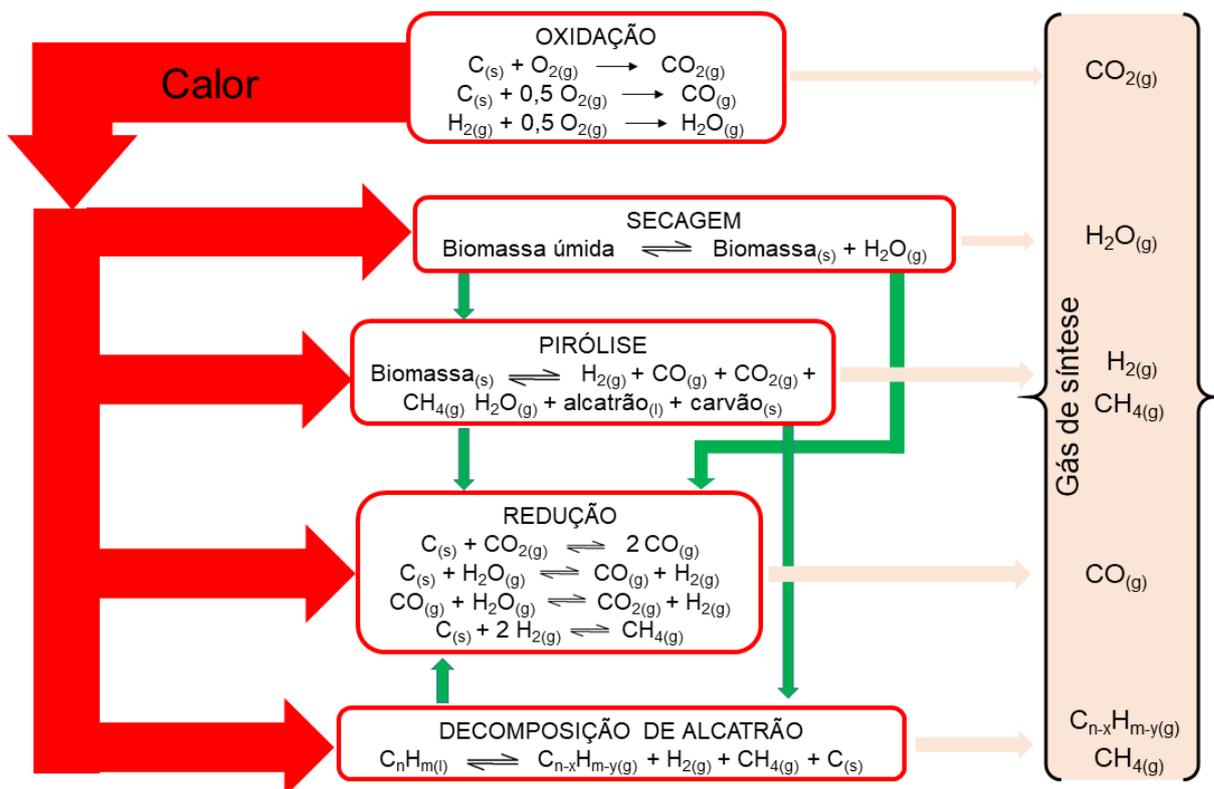
Metanação



A contribuição das reações endotérmicas é maior que as reações exotérmicas, logo toda esta etapa requer energia (SANTOS; ALENCAR, 2020; SIWAL *et al.*, 2020; TURSI, 2019).

A Figura 11 representa um fluxograma geral para as reações de gaseificação de biomassa.

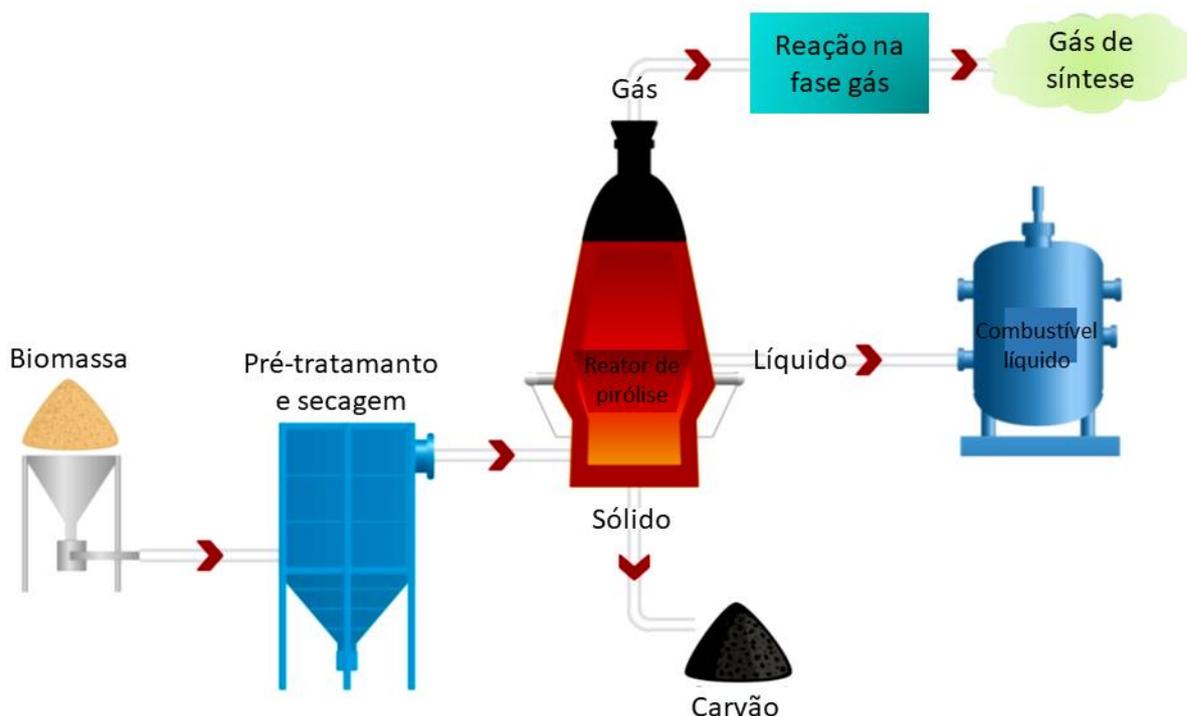
Figura 11 - Reações de gaseificação de biomassa.



Fonte: adaptado de (CRUZ *et al.*, 2020).

A gaseificação, como outras técnicas de processamento, também é influenciada pelas condições de reação, incluindo temperatura de pico, pressão, tempo de residência, taxa de aquecimento e tamanho de partícula. Da mesma forma, a atmosfera dentro da câmara de reação afeta as propriedades resultantes do gás de síntese e do carvão. Além disso, há uma heterogeneidade natural em diferentes matérias-primas em termos de composição e propriedades termoquímicas que influenciam diretamente no rendimento e na composição dos produtos de gaseificação (AKHTAR; KREPL; IVANOVA, 2018; MEHRPOOYA *et al.*, 2018). A Figura 12 representa um esquema simplificado de uma planta de gaseificação de biomassa.

Figura 12 - Esquema de uma planta de gaseificação de biomassa.



Fonte: adaptado de (TURSI, 2019).

Por fim, o gás de síntese de biomassa é um gás combustível que pode ser utilizado diretamente, sem processamento adicional, para produzir energia elétrica em turbinas e células a combustível. No entanto, a demanda atual do mercado revela o potencial desse gás como matéria-prima para combustíveis líquidos (diesel, gasolina) e insumos químicos de alto valor agregado. Os produtos químicos derivados do gás de síntese incluem álcoois, amônia, olefinas, gás natural e outros compostos. Existem diferentes rotas para conversão de gás de síntese em combustíveis e produtos químicos, porém a síntese Fischer-Tropsch (FT) é destacada como uma das principais rotas, pois os produtos da reação FT são constituídos basicamente por hidrocarbonetos. O processo é uma coleção de reações químicas realizadas em catalisadores heterogêneos que converte uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio em hidrocarbonetos líquidos. O produto líquido pode ser posteriormente refinado em diferentes tipos de combustíveis, desde petróleo bruto e diesel até querosene. Duas outras rotas notáveis são a síntese de amônia, por meio das reações de deslocamento; e a produção de metanol, a partir da qual é possível gerar produtos úteis para vários processos industriais. A maior aplicação do gás de síntese é na

produção de amônia (CLAUDE *et al.*, 2016; SANTOS; ALENCAR, 2020).

3.3.3 Pirólise

Dentre as várias tecnologias de conversão de biomassa, a pirólise tem sido usada para obtenção de outras matérias-primas há milênios. É uma técnica que remonta pelo menos aos tempos da antiguidade egípcia, quando, a partir especialmente da madeira, era usada para a produção de carvão, coque e alcatrão para calafetar barcos de madeira, vedação de tumbas e para certos fluidos de embalsamamento. Além disso, no antigo Egito, muitos produtos químicos eram adquiridos como subprodutos da pirólise, por exemplo, ácido acético e metanol (SANTOS, 2011; SHARIFZADEH *et al.*, 2019; TAMER *et al.*, 2020) .

Os estudos pioneiros sobre pirólise de biomassa foram iniciados no século XIX. No entanto, pouco progresso foi feito até meados do século XX. Desenvolvimentos tecnológicos mais proeminentes do processo de pirólise começaram na década de 70 nos Estados Unidos, no Japão e em alguns países da Europa: como Alemanha, Inglaterra, Bélgica e Suécia. Os estudos eram conduzidos com resíduos da indústria de pneus, resíduos sólidos e líquidos de esgotos, objetivando-se a produção de líquidos combustíveis e carvão. Nas últimas décadas, a pirólise vem sendo abordada para outros fins como a obtenção de químicos valiosos e/ou combustíveis de transporte. A pirólise é considerada uma das tecnologias termoquímicas mais promissoras, com o potencial de converter a biomassa lignocelulósica em produtos de maior valor agregado (GOMEZ, 2002; SANTANA JÚNIOR, 2018; WANG *et al.*, 2017).

A pirólise pode ser entendida como um processo termoquímico no qual por meio da utilização de calor e na ausência total ou parcial de um agente oxidante qualquer material orgânico é decomposto em outros produtos. Essa técnica de conversão resulta em produtos nas três fases da matéria, ou seja, sólidos, líquidos e gases. O principal objetivo da pirólise é que seus produtos tenham maior densidade energética que o material de partida (AKHTAR; KREPL; IVANOVA, 2018; PÉREZ, 2004; SANTOS, 2011).

O produto sólido de pirólise é conhecido como biocarvão, carvão vegetal ou simplesmente carvão (*char*). O produto líquido é mais conhecido como bio-óleo, porém, a literatura o aborda com outros nomes também, tais como: óleo de pirólise,

bio-óleo bruto, biocombustível, líquido de madeira, óleo de madeira, líquido condensado da fumaça, destilado da madeira, alcatrão pirolenhoso, ácido pirolenhoso, etc. Por fim, a fração gasosa dos produtos da pirólise é conhecida como gás de síntese, gás combustível ou gás pirolítico (BRIDGWATER, 2003; IANNELLO; MORRIN; MATERAZZI, 2020; PÉREZ, 2004; SANTOS, 2011).

De forma simplificada, para obtenção dos produtos de pirólise, a biomassa lignocelulósica é submetida ao aquecimento em atmosfera parcial ou totalmente inerte, resultando na liberação de vapor orgânico, composto por fragmentos de celulose, hemiceluloses e lignina encontrados na biomassa. Parte desse vapor pode ser condensado para fornecer o produto líquido (bio-óleo). O vapor não condensável (gás pirolítico) é separado do sistema de reação e pode ser usado para vários fins, inclusive fornecer calor para a pirólise. E por último, o resíduo sólido deste processo, rico em carbono, é deixado como carvão (DHYANI; BHASKAR, 2018).

A proporção e qualidade dos produtos de pirólise são influenciadas pelas condições operacionais empregadas no processo e natureza do material de partida. Em termos operacionais, dependendo da taxa de aquecimento, temperatura e do tempo de residência do material, a pirólise da biomassa pode ser dividida em três técnicas principais: pirólise lenta ou convencional, pirólise rápida e pirólise *flash*. Alguns outros processos de pirólise também podem ser conduzidos entre esses tipos de pirólise (BRIDGWATER, 2006).

A pirólise lenta ou convencional tem sido tradicionalmente aplicada para a produção de carvão vegetal. Devido ao longo tempo de residência, temperatura relativamente baixa e a aceitação de uma ampla faixa de tamanhos de partícula, a decomposição térmica da biomassa prossegue sob uma taxa de aquecimento muito baixa com tempo suficiente permitido para reações que maximizam os rendimentos de sólidos (*char*). A pirólise rápida envolve temperaturas moderadas, altas taxas de aquecimento e tempos de residência curtos. O rendimento da fração líquida (bio-óleo) é favorecido nessas condições. O processo de pirólise *flash* (instantânea) é caracterizado por temperaturas altas/moderadas e taxas de aquecimento mais altas e tempos de residência mais curtos que a pirólise rápida, resultando em maiores proporções de gases não condensáveis (gás de pirólise) e bio-óleo (CARDOSO, 2012; HU; GHOLIZADEH, 2019; KAN; STREZOV; EVANS, 2016). A Tabela 1 mostra a comparação entre alguns diferentes tipos de pirólise em relação às condições de conversão e os principais produtos.

Tabela 1 – Técnicas de pirólise de biomassa e suas respectivas condições operacionais e principais produtos.

Tecnologia de pirólise	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura (°C)	Principais produtos
Carbonização	horas - dias	Muito baixa	300 - 500	Carvão
Lenta (convencional)	minutos - horas	Baixa	400 - 600	Carvão, bio-óleo e gases
Rápida	0,5 - 5 s	Muito alta	400 - 650	Bio-óleo
<i>Flash-líquido</i>	< 1 s	Alta	< 650	Bio-óleo
<i>Flash-gás</i> (gaseificação)	< 1 s	Alta	600 - 900	Gases e químicos
Ultra-pirólise	< 0,5 s	Muito alta	> 1000	Gases e químicos
Vácuo	2 - 30 s	Média	350 - 450	Bio-óleo
Hidro-pirólise	< 10 s	Alta	< 500	Bio-óleo
Metano-pirólise	< 10 s	Alta	> 700	Químicos

Fonte: adaptado de (CARDOSO, 2012; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006; SANTOS, 2011).

As diferenças estruturais e as interações entre os principais constituintes da biomassa lignocelulósica, como celulose, hemiceluloses e lignina, influenciam profundamente o comportamento da pirólise desse material e torna muito difícil sua previsão. Além disso, as propriedades da biomassa lignocelulósica diferem notavelmente dependendo da fonte, fazendo com que cada tipo de biomassa exiba uma característica particular quando é pirolisada, com mecanismos de reação e taxas de reação variáveis e que também dependem parcialmente das condições de processamento térmico e projetos de reatores (DHYANI; BHASKAR, 2018; KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

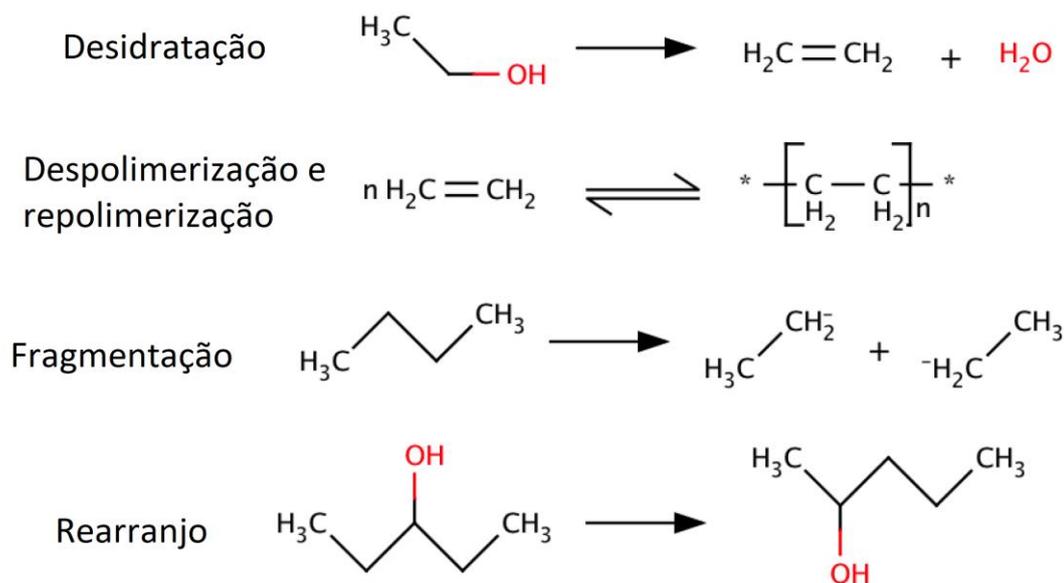
Uma forma de expressar a reação pirolítica global de decomposição da

biomassa é a seguinte:



A matéria volátil é composta por vapores condensáveis, que após resfriamento resultam no bio-óleo e gases não condensáveis (gás de pirólise). Porém, durante a pirólise de biomassa, um grande número de reações ocorre em paralelo e em série, incluindo desidratação, condensação, despolimerização, repolimerização, fragmentação e rearranjo. Essas reações são complexas e não são totalmente compreendidas (DICKERSON; SORIA, 2013; SAIDUR *et al.*, 2011; ZADEH *et al.*, 2020). Uma representação de algumas dessas reações é demonstrada na Figura 13.

Figura 13 - Reações representativas de pirólise.



Fonte: adaptado de (DICKERSON; SORIA, 2013).

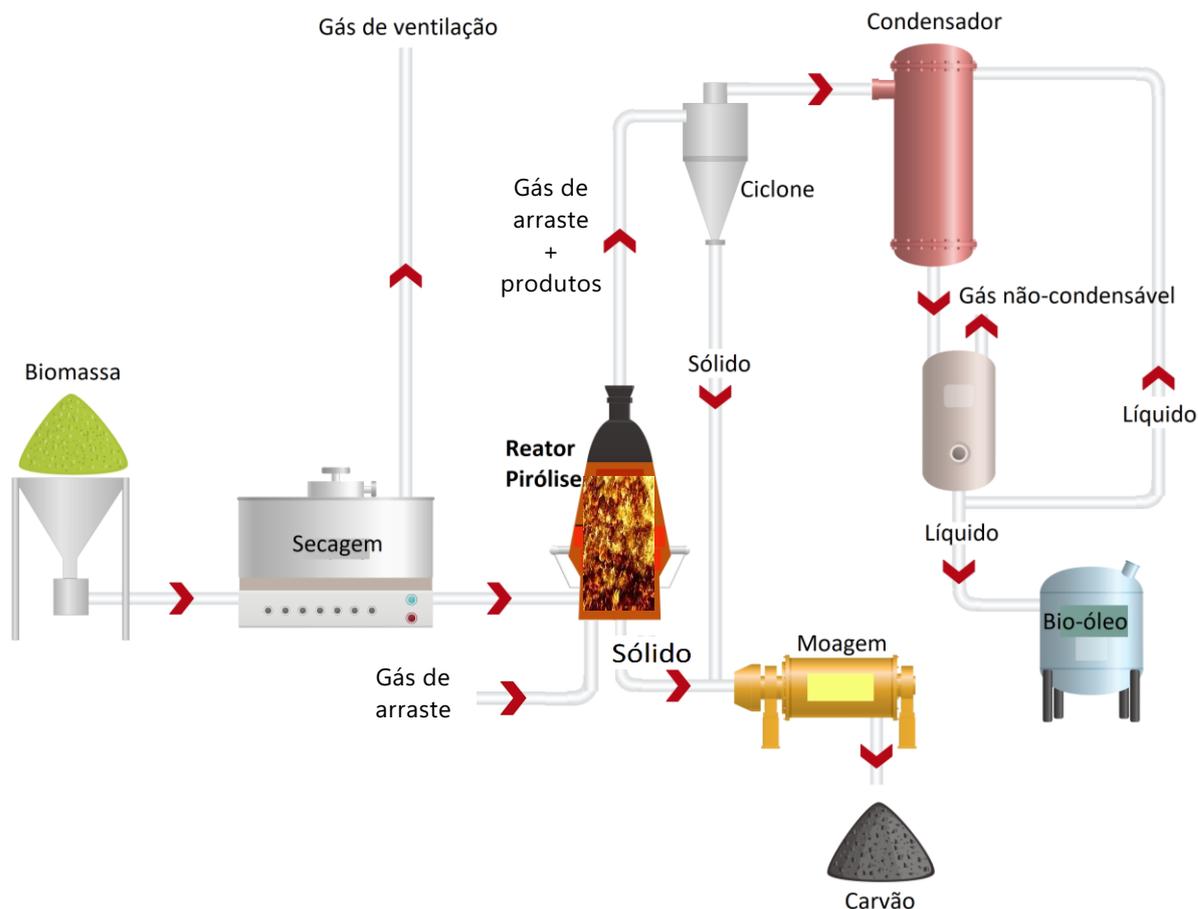
É geralmente aceito que a pirólise da biomassa consiste em três estágios principais: (a) evaporação inicial da umidade livre, (b) decomposição primária seguida por (c) reações secundárias. As reações primárias incluem formação de carvão, despolimerização e fragmentação. Na carbonização ocorre a combinação ou condensação de anéis de benzeno produzindo carvão que é um material de carbono policíclico aromático. A despolimerização envolve a quebra das ligações entre os monômeros. Durante a pirólise, a despolimerização é uma rota de reação dominante, que resulta na produção de voláteis e gases. E na fragmentação as

ligações covalentes dos monômeros e do biopolímero são fragmentadas. Os componentes com cadeia curta e alguns gases incondensáveis são produzidos na fragmentação da biomassa. Os compostos primários formados podem não ser estáveis e ainda podem sofrer reações secundárias, como as reações de quebra ou recombinação. Além disso, o carvão vegetal produzido pode catalisar as reações secundárias (HU; GHOLIZADEH, 2019; KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

De acordo com a literatura, existem faixas de temperaturas nas quais os principais componentes da biomassa lignocelulósica se decompõem mais especificamente. A pirólise das hemiceluloses ocorre principalmente a 220 – 315 °C e a pirólise da celulose varia aproximadamente de 315 – 400 °C. A lignina por sua vez, com uma estrutura mais complexa é decomposta em uma ampla faixa que varia de 160 – 900 °C. Também foi observado que do ponto de vista energético, a pirólise da celulose é considerada endotérmica, enquanto a da lignina e das hemiceluloses são exotérmicas (AKHTAR; KREPL; IVANOVA, 2018; DAI *et al.*, 2019; DHYANI; BHASKAR, 2018; KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

No processo de pirólise, as reações químicas por meio das quais o material de partida se converte em produtos acontece no reator de pirólise. Comumente, um pirolisador consiste em reator, ciclone e condensador. O material é alimentado no reator e convertido em diferentes produtos por meio de várias reações termoquímicas. O ciclone separa produtos sólidos de líquidos e gases. Após a separação dos produtos sólidos, os vapores são rapidamente resfriados no condensador e o bio-óleo é separado de outros gases. Os gases não condensáveis são geralmente reciclados no pirolisador para fluidização e aquecimento. O tipo de reator usado nas unidades de pirólise depende do processo. Na pirólise lenta, os reatores mais comuns são tambor, fornos rotatórios e rosca sem-fim. Já em sistemas de pirólise rápida, os reatores podem ser de leito fluidizado, cones rotativos, fluxo arrastado, vácuo e ablativo (BRIDGWATER, 2003; DHYANI; BHASKAR, 2018; KAN; STREZOV; EVANS, 2016; ROY; DIAS, 2017). A Figura 14 representa esquematicamente uma unidade de pirólise de biomassa.

Figura 14 - Processo de Pirólise de biomassa.



Fonte: adaptado de (TURSI, 2019).

3.3.3.1 Pirólise rápida para produção de bio-óleo

No processo de termoconversão pirolítica o material de partida pode dar origem a produtos sólidos, líquidos e gasosos, e a proporção desses produtos varia conforme alguns aspectos. Desde a década de 1980, quando alguns pesquisadores descobriram que a quantidade de produto líquido é aumentada por meio da pirólise rápida, essa tecnologia termoquímica vem ganhando atenção, devido ao crescente interesse na obtenção de combustíveis e produtos químicos a partir de biomassa, como alternativa de substituição aos produtos derivados do petróleo (DHYANI; BHASKAR, 2018; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). Além disso, a pirólise rápida para produção de líquidos é uma rota atrativa, pois o líquido, de maior densidade, pode ser transportado, estocado e manuseado com maior facilidade e menor custo que a biomassa sólida (ALMEIDA, 2008).

A pirólise rápida refere-se a um processo contínuo, de alta tecnologia e com

parâmetros cuidadosamente controlados, no qual as partículas de biomassa são aquecidas rapidamente e sofrem degradação térmica na ausência de oxigênio, com o intuito de maximizar as quantidades do produto líquido. Para isso, o processo precisa ser conduzido em condições de elevadas taxas de aquecimento, moderadas temperaturas finais de pirólise e curtos tempos de residência, tanto da partícula de biomassa quanto dos produtos voláteis, a fim de minimizar as reações secundárias entre os voláteis e os demais produtos e também o tempo de exposição que favoreça a formação de carvão. Mais especificamente, a pirólise rápida opera com uma taxa de aquecimento variando em torno de 10 – 1000 °C/s, temperaturas entre 400 – 600 °C, e em tempos de residência entre 0,1 e 2 s (BRIDGWATER, 2003; CARDOSO, 2012; ROY; DIAS, 2017; SANTOS, 2011; SHARIFZADEH *et al.*, 2019).

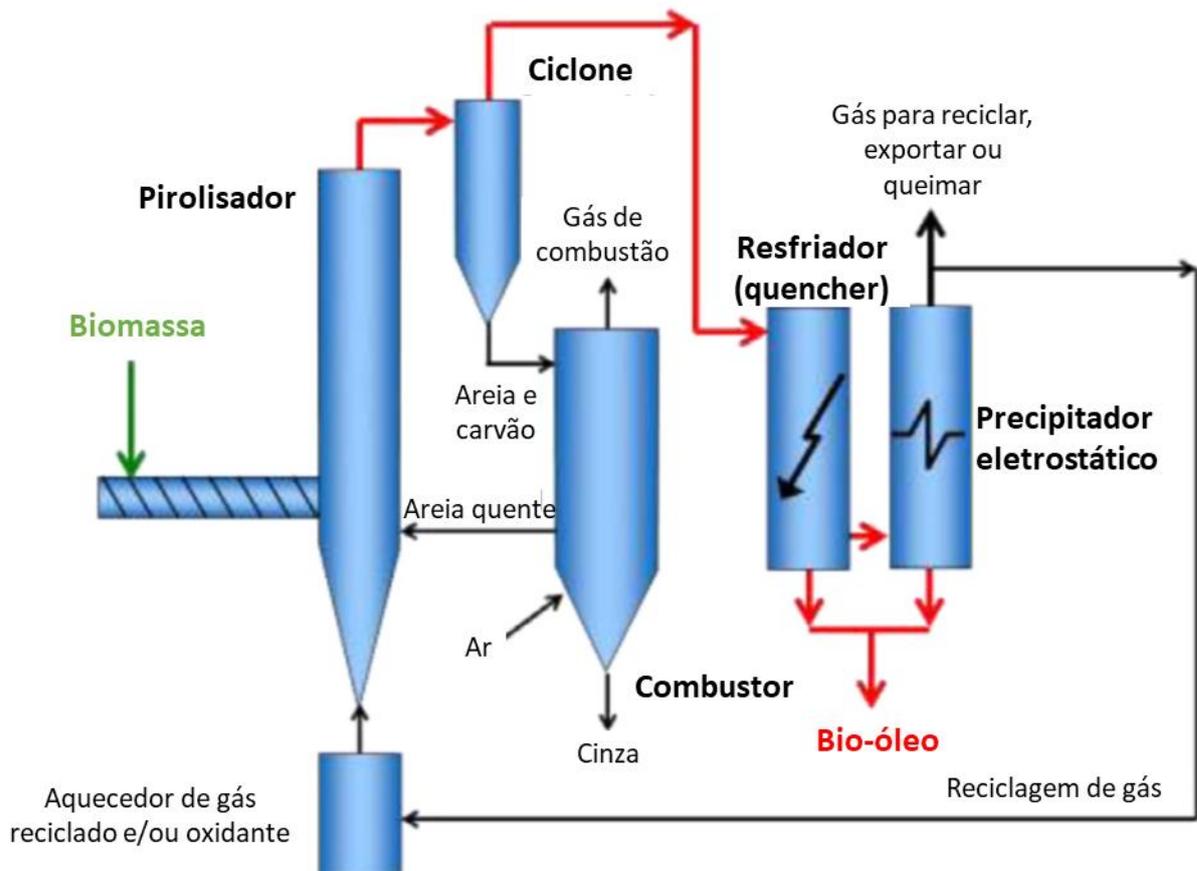
As etapas do processo de pirólise rápida de biomassa podem ser descritas da seguinte forma simplificada (ALMEIDA, 2008; BRIDGWATER, 2011):

- a) secagem da biomassa: tipicamente para menos de 10 % de umidade, para minimizar a quantidade de água no produto líquido (bio-óleo);
- b) moagem da biomassa: para obter tamanho de partículas suficientemente pequeno, em torno de 2 mm, com o intuito de se evitar problemas de transferência de calor e massa no interior da partícula;
- c) reação de pirólise com parâmetros operacionais altamente controlados, como descrito anteriormente;
- d) separação dos produtos: o carvão, os gases não condensáveis e os vapores são separados para posterior recuperação e utilização;
- e) condensação rápida dos vapores e coleta do bio-óleo: essencial para reduzir as reações secundárias e formação de carvão.

Este não é um processo de equilíbrio. Portanto, consideráveis mudanças ocorrem nos volumes de reagentes (biomassa) e produtos, promovendo a saída, em alta velocidade, de materiais voláteis da zona de pirólise, resultando no arraste de sólidos e aerossóis. Então a separação e coleta dos líquidos pirolíticos após o processo de pirólise rápida é uma técnica complexa por conta da natureza dos aerossóis nos produtos voláteis. Em diferentes processos pirolíticos vários tipos de sistemas são usados para este propósito. De maneira geral, combinam-se um sistema de resfriamento, que pode ser um condensador ou um *quencher*, e um recuperador de aerossóis, sendo que neste último os precipitadores eletrostáticos estão entre os mais eficientes (BRIDGWATER, 2011; CARDOSO, 2012; PÉREZ, 2004). A Figura 15

apresenta um esquema de processo de pirólise rápida para conversão de biomassa lignocelulósica. Esta é uma configuração de leito fluidizado circulante típica, com a utilização dos subprodutos separados gás e carvão para fornecer o calor do processo. O esquema suprime as etapas necessárias para secar e moer a biomassa.

Figura 15 - Processo de pirólise rápida de biomassa.



Fonte: adaptado de (HU; GHOLIZADEH, 2019).

A tecnologia de pirólise rápida é altamente flexível e pode processar uma ampla variedade de matérias-primas, incluindo resíduos florestais, resíduos de alimentos, resíduos de pneus e resíduos sólidos urbanos. A depender das propriedades da matéria-prima utilizada e parâmetros operacionais, além de fornecer o bio-óleo como principal produto, com um rendimento de 60 – 75 % em peso, esse processo também fornece 15 – 25 % em peso de carvão e 10 – 20 % em peso de gases não condensáveis. Em geral, os rendimentos de bio-óleo são mais altos para biomassa lenhosa, provavelmente porque a madeira contém maior quantidade de celulose e hemiceluloses em comparação com culturas energéticas e resíduos

agrícolas. Depois, os maiores rendimentos de bio-óleo são para as culturas energéticas (cana), seguidas pelos resíduos agrícolas (palha de linho, palha de trigo, etc.). O rápido aquecimento da biomassa e a eficiente condensação dos vapores orgânicos tendem a fazer com que a composição química dos produtos seja mais próxima da composição da biomassa original (CARDOSO, 2012; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006; ROY; DIAS, 2017; SHARIFZADEH *et al.*, 2019).

Os subprodutos oriundos do processo de pirólise rápida podem ser utilizados como combustíveis para fornecer energia ao próprio processo, mas também podem ser produtos finais de interesse comercial. O carvão pode ser utilizado, entre outras possibilidades, para melhoria do solo e materiais de construção; em células de combustível; como catalisador para limpeza de gás de síntese, esterificação ou síntese Fischer-Tropsch; como material de armazenamento para hidrogênio e CO₂; e como adsorvente para remoção de poluentes tóxicos ou contaminantes de águas ou solos afetados. Os gases formados constituem uma mistura de baixa energia, mas podem ser usados como combustíveis, e em alguns casos, como fonte de determinado produto químico (BRIDGWATER, 2006; CARDOSO, 2012; SHARIFZADEH *et al.*, 2019).

O líquido de pirólise bruto ou bio-óleo é viscoso e fortemente colorido, geralmente vermelho escuro, marrom ou preto. Além disso, possui odor característico de fumaça e sua composição química elementar é semelhante à composição da biomassa (BRIDGWATER, 2006; SHARIFZADEH *et al.*, 2019).

Esse líquido é constituído de água e uma mistura complexa de muitos compostos orgânicos formados pela degradação térmica de celulose, hemiceluloses, lignina e outras biomoléculas originalmente presentes na biomassa vegetal. Mais de 300 diferentes compostos, incluindo ácidos, álcoois, açúcares, fenóis, aldeídos, ésteres, cetonas e compostos aromáticos podem ser encontrados no bio-óleo bruto. As composições fenólicas são formadas pela decomposição da lignina, enquanto outros compostos oxigenados como alguns açúcares e o furano devem ser formados a partir da fragmentação da holocelulose. Os ésteres, ácidos, álcoois, cetonas e aldeídos podem ser formados a partir da decomposição dos produtos primários da celulose e hemiceluloses (DAVID, 2016; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006; SANTANA JÚNIOR, 2018).

O tipo de biomassa e as condições operacionais da pirólise afetam também e de forma significativa a composição química do bio-óleo produzido. Geralmente, o

conteúdo de água representa 15 – 35 % do peso do bio-óleo, sendo que o teor final de água depende da umidade inicial da matéria-prima e reações específicas, como exemplo a desidratação, que ocorre durante a decomposição térmica da biomassa. O bio-óleo pode conter ainda pequenas partículas de carvão e metais alcalinos dissolvidos oriundos das cinzas. Os compostos do bio-óleo possuem um peso molecular que variam de 18 a 5.000 g/mol. Por fim, esse líquido de pirólise pode ser considerado uma microemulsão, em que a fase contínua é uma solução aquosa dos produtos da fragmentação da celulose e hemicelulose, que estabiliza a fase descontínua, que são as macromoléculas originadas da pirólise da lignina (BRIDGWATER, 2011; KAN; STREZOV; EVANS, 2016; ZADEH *et al.*, 2020).

Existem algumas características particulares do bio-óleo que devem ser consideradas para qualquer tipo de aplicação desse material. A maioria dos bio-óleos tem aparência homogênea, mas apesar de ser um líquido macroscopicamente monofásico, sua estrutura microscópica é multifásica; possui elevado teor de oxigênio variando entre 35 – 60 % em peso, principalmente devido à presença de água e compostos oxigenados; apresenta um baixo valor de pH de 2 – 4 devido à presença de ácidos carboxílicos, tornando-o corrosivo para vários materiais; a densidade desse líquido é de aproximadamente 1,2 g/mL; o poder calorífico é de 14 – 18 MJ/kg; o bio-óleo pode possuir até 3 % em peso de sólidos, principalmente de carvão. Os ciclones são associados ao processo para separação de partículas sólidas dos vapores, porém não são eficientes para partículas menores que 10 µm; a viscosidade varia em uma ampla faixa de 10 – 100 cP a 40 °C; é solúvel em solventes polares, como metanol e etanol, mas completamente insolúvel em hidrocarbonetos; apresenta instabilidade química, pois como não é um produto de equilíbrio termodinâmico muitos dos seus componentes participam de diversas reações secundárias durante o armazenamento (BRIDGWATER, 2011; KAN; STREZOV; EVANS, 2016; QIANG; WEN-ZHI; XI-FENG, 2009).

A caracterização química de um material é uma tentativa de encontrar sua composição por meio de várias técnicas analíticas. No caso do bio-óleo essa se torna uma tarefa quase impossível de ser aplicada ao produto bruto, para sua caracterização completa, pois ele combina centenas de espécies e compostos diferentes. Apenas uma parte dos componentes pode ser detectada utilizando cromatografia gasosa e espectrometria de massas, mesmo com altas temperaturas de colunas robustas. Desse modo, vários equipamentos são necessários para a

completa caracterização do bio-óleo (CARDOSO, 2012; DHYANI; BHASKAR, 2018; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006; ZADEH *et al.*, 2020).

Esse líquido pirolítico é considerado como uma alternativa às fontes de petróleo em várias aplicações baseadas em energia, combustíveis e produtos químicos. Em relação a sua utilização como combustível o bio-óleo bruto pode ser empregado em muitas aplicações estáticas, incluindo caldeiras, fornos, motores e turbinas para geração de calor e eletricidade. No entanto, o bio-óleo possui algumas propriedades indesejáveis que prejudicam seu uso industrial e como combustível de transporte (comparado a combustíveis convencionais), entre as quais destacam-se: alto teor de oxigênio, baixo poder calorífico, alto teor de sólidos (carvão), alta viscosidade, baixo pH (corrosividade), volatilização incompleta e instabilidade química (AKHTAR; KREPL; IVANOVA, 2018; BRIDGWATER, 2011; DICKERSON; SORIA, 2013). Algumas propriedades do bio-óleo oriundo da madeira são comparadas com o óleo combustível pesado na Tabela 2. Pode-se observar que as características do bio-óleo são muito diferentes dos combustíveis de petróleo, o que resulta na grande diferença em propriedades combustíveis entre eles.

Para ser utilizado em aplicações mais exigentes, tais como combustível de transporte, o bio-óleo precisa ser melhorado. Os processos de melhoria podem ser físicos, químicos ou catalíticos. O principal método físico relativamente simples para melhoria do bio-óleo é a sua combinação com o óleo diesel, o que forma uma emulsão capaz de ser utilizada como combustível de transporte, contudo também existem outros métodos físicos a considerar, como filtração dos vapores condensáveis, adição de solvente ao bio-óleo e remoção de cinzas naturais da biomassa (BRIDGWATER, 2011).

Os processos químicos e catalíticos são mais complexos e diversas tecnologias têm sido desenvolvidas, entre as quais destacam-se nas áreas de desenvolvimento e pesquisa: a pirólise catalítica da biomassa em pressão atmosférica ou alta pressão, e também o craqueamento catalítico e hidroxigenação (HDO) do bio-óleo. Craqueamento catalítico e HDO têm se mostrado eficazes na eliminação do oxigênio do bio-óleo e no aumento da razão H/C, elevando assim o seu poder calorífico e melhorando o desempenho de combustão. Após a atualização, o conteúdo de oxigênio pode ser reduzido para 5 – 10 % ou até menos, resultando em um óleo líquido com muito menos espécies contendo oxigênio ativo e maior estabilidade. Em comparação com as tecnologias de atualização catalítica do bio-óleo, a pirólise

catalítica de biomassa exerce efeitos diretos sobre os vapores da pirólise, favorecendo o craqueamento dos fragmentos pirolíticos e evitando a repolimerização durante a formação do bio-óleo (KAN *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2017).

Tabela 2 – Propriedades de bio-óleo de madeira e petróleo bruto pesado.

Propriedade	Bio-óleo	Óleo combustível pesado
Água (% peso)	15 - 30	0,1
pH	2,5	neutro
Densidade (g/mL)	1,2	0,94
Carbono (% peso)	54 - 58	85
Hidrogênio (% peso)	5,5 - 7,0	11,0
Oxigênio (% peso)	35 - 40	1
Nitrogênio (% peso)	0,0 - 0,2	0,3
Enxofre (% peso)	vestígio	0,5 - 3,0
Sólidos (% peso)	0,2 - 1,0	1,0
Poder calorífico superior (MJ/kg)	16 - 19	40
Viscosidade (cP) a 50°C	40 - 100	180
H/C	0,9 - 1,5	1,5 - 2,0
O/C	0,3 - 0,5	≈ 0
Estabilidade Química	instável	estável

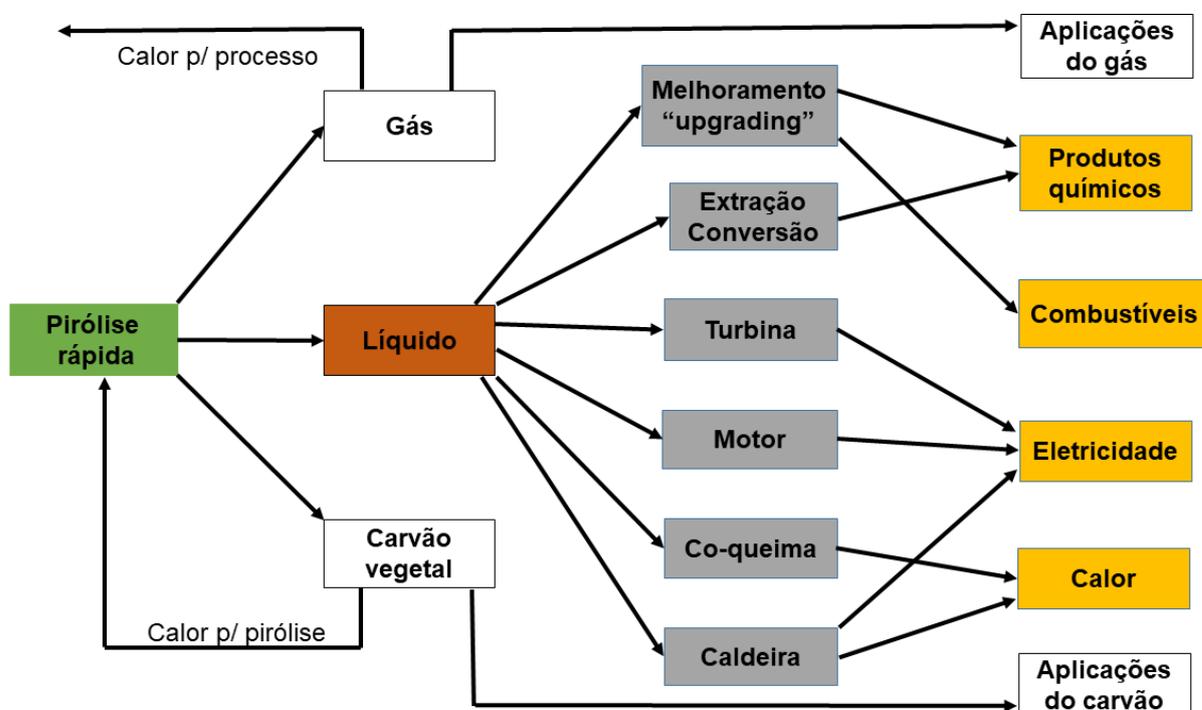
Fonte: adaptado de (DICKERSON; SORIA, 2013; HU; GHOLIZADEH, 2019).

Centenas de componentes do bio-óleo foram determinados, o que desperta grande interesse entre os pesquisadores. No entanto, as quantidades são baixas e o isolamento individual de compostos específicos raramente é prático e econômico, uma vez que requer técnicas de separação complexas. Mesmo assim, busca-se a obtenção de produtos a partir dos principais componentes do bio-óleo ou do bio-óleo como um todo, isolando os grupos funcionais predominantes (grupos carbonil, grupos fenólicos). Alguns produtos químicos industrialmente importantes que podem ser extraídos ou derivados do bio-óleo são: fenóis usados na indústria de resinas e

petroquímica, BTX (benzeno, tolueno e xilenos); ácidos orgânicos voláteis usados para a formação de descongelantes; hidroxiacetaldeídos e alguns aditivos aplicados na indústria farmacêutica; produtos para síntese de fibras ou fertilizantes; e agentes aromatizantes em produtos alimentícios (CARDOSO, 2012; DHYANI; BHASKAR, 2018; KAN *et al.*, 2020; KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

A Figura 16 apresenta um fluxograma dos produtos da pirólise rápida, dando maior ênfase ao desdobramento do produto líquido, pois sua obtenção é o objetivo principal dessa técnica de conversão termoquímica.

Figura 16 - Produtos da pirólise rápida.



Fonte: adaptado de (BRIDGWATER, 2006).

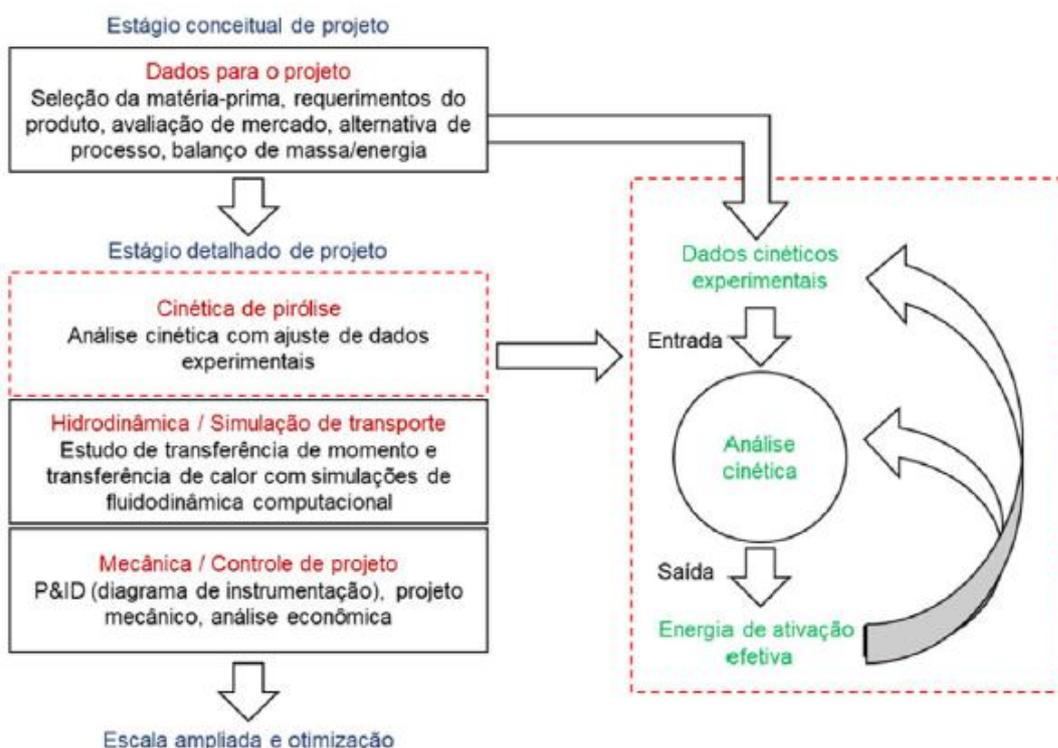
3.5 CINÉTICA DE PIRÓLISE

A análise cinética de reações de estado sólido, como a pirólise de biomassa lignocelulósica, tem como um dos seus principais objetivos a determinação da chamada tríplice cinética, a qual inclui: energia de ativação aparente, fator de frequência e modelo de reação (função de conversão). Tais parâmetros são de extrema importância para a compreensão da reação pirolítica, e conseqüentemente poder projetar, operar e modificar a escala dos processos de pirólise, bem como

fazer avaliações de viabilidade e uso de várias biomassas como matéria-prima em sistemas de conversão termoquímica (AÇIKALIN, 2021; LUO *et al.*, 2021).

A técnica mais empregada para investigar a decomposição térmica de sólidos e sua cinética de reação é a termogravimetria (TG). Nesse sentido a técnica mede a diminuição da massa do sólido, causada pela liberação de voláteis, ou desvolatilização, durante a decomposição térmica em função da temperatura ou do tempo. Como um processo simples e de alta precisão a TG pode fornecer valiosas informações sobre a pirólise de biomassa lignocelulósica (AÇIKALIN, 2021; WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011). A Figura 17 representa um projeto geral de pirólise de biomassa, dando ênfase para a avaliação dos parâmetros cinéticos, além de mostrar outros aspectos importantes, tais como simulações de transferência de calor e massa, e análise de mercado.

Figura 17 - Fluxograma de projeto geral para pirólise de biomassa.



Fonte: (SILVA *et al.*, 2022).

O programa de temperatura utilizado na termogravimetria pode ser isotérmico ou não isotérmico. Os dados cinéticos isotérmicos normalmente são adquiridos através da realização de vários experimentos sob condições isotérmicas em diferentes temperaturas. Por outro lado, as técnicas analíticas não isotérmicas usam

termobalanças modernas que submetem as amostras a um aumento de temperatura contínuo e programado. Geralmente, a cinética da reação de pirólise da biomassa lignocelulósica é avaliada por meio da abordagem não isotérmica, em que é possível abranger uma ampla faixa de temperatura sob condições experimentais controladas. Além disso, o programa não isotérmico da TG utiliza uma taxa de aquecimento lenta o suficiente para determinar com precisão medidas de temperatura e massa das amostras, o que não seria viável com uma taxa de aquecimento rápida (CARVALHO *et al.*, 2015; RUEDA-ORDÓÑEZ; TANNOUS; OLIVARES-GÓMEZ, 2015; WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

Com base na TG, métodos matemáticos com diferentes níveis de complexidade foram desenvolvidos para descrever a cinética da pirólise por meio dos parâmetros tríplexes. Alguns desses métodos incluem o modelo de reações paralelas e independentes (MRPI), modelos de energia de ativação distribuída (MEAD), ajuste de modelo e isoconversionais. Dentre estes, MRPI e MEAD consideram que a pirólise de materiais heterogêneos, como a biomassa lignocelulósica, ocorre por meio de várias reações paralelas e/ou consecutivas. Consequentemente, cada reação considerada é representada por uma equação, o que por sua vez aumenta a complexidade matemática para a modelagem do sistema. Entretanto, os métodos de ajuste de modelo e os isoconversionais supõem que a degradação térmica ocorre em uma única etapa, o que atenua a complexidade matemática do sistema, e por isso mesmo, estes dois métodos são os mais utilizados na análise cinética de biomassa (CASONI; GUTIERREZ; VOLPE, 2019; HU; JESS; XU, 2007; REN *et al.*, 2018; SIMÃO *et al.*, 2018).

O uso de métodos de ajuste de modelo requer a pré-suposição da função do mecanismo cinético (função de conversão) e pode levar ao problema de ambiguidade da tríplex cinética, uma vez que diferentes funções de conversão ajustam-se igualmente bem aos dados (do ponto de vista estatístico), enquanto os valores numéricos da energia de ativação e fator de frequência correspondentes divergem crucialmente para valores inadequados. Por outro lado, os métodos isoconversionais, ao contrário dos métodos de ajuste de modelo, não exigem a suposição de mecanismo cinético, e por isso também são chamados de métodos “livres de modelos”. Tais métodos utilizam multiaquecimento simples e podem ser usados para estimar a energia de ativação variando com o grau de conversão, porém não permitem, por si

mesmos, uma análise do fator de frequência e da função de conversão (AÇIKALIN, 2021; JANKOVI, 2008; LOPES; TANNOUS, 2020; LUO *et al.*, 2021).

Geralmente, em relação ao aspecto prático da TG no processo de pirólise, recomenda-se alguns procedimentos importantes com base nas propriedades físicas das amostras e condições operacionais do processo. A teoria cinética supõe que os materiais sólidos estão em temperaturas homogêneas durante a decomposição pirolítica. Entretanto, a baixa condutividade térmica apresentada em partículas lignocelulósicas dificulta a transferência de calor dentro da biomassa e pode resultar em um gradiente de temperatura das partículas. Além disso, com o aumento das taxas de aquecimento, o gradiente de temperatura dentro da partícula aumenta, incrementando a temperatura mínima pela qual a pirólise pode progredir. Dependendo das condições do processo a cinética de decomposição da biomassa pode ser restringida por limitações de transferência de calor e massa. Portanto, em relação às amostras é preferível a utilização de partículas pequenas (< 0,5 mm), para evitar os efeitos dos gradientes de temperatura e dos fenômenos de transporte. Outro fator importante, no caso de reação não isotérmica, é a utilização de pelo menos três taxas de aquecimento inferiores a 20 °C/min para obter precisão na determinação dos parâmetros cinéticos. Uma aplicação inadequada da termogravimetria pode levar a erros na interpretação e cálculos desses parâmetros (LOPES; TANNOUS, 2020; VYAZOVKIN *et al.*, 2011; WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

O uso de métodos de ajuste de modelo (modelísticos) tem sido criticado em estudos não isotérmicos porque pode levar a ajustes indistinguíveis ou expressões matemáticas com alta correlação. No entanto, os métodos isoconversionais são recomendados para derivar dados cinéticos significativos para um processo de estado sólido, gerando aproximações satisfatórias para os parâmetros cinéticos reais (JANKOVI, 2008; VUPPALADADIYAM *et al.*, 2021; VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

O estudo cinético da termoconversão de biomassa pode ser complexo dado que a estrutura química desse material varia, seja entre diferentes categorias ou dentro da mesma espécie. Então uma simplificação pode ser assumida, na qual a reação pirolítica ocorre em etapa única (reação global), conforme pode ser visto na seção 3.3.3 (Pirólise). Esse artifício permite a utilização de modelos matemáticos isoconversionais na determinação dos seus parâmetros cinéticos.

Para reações de estado sólido de materiais heterogêneos, a análise cinética geralmente assume a taxa de reação como sendo o produto de duas funções, uma

dependente da temperatura (T) e outra dependente da conversão (α), como pode ser observado na seguinte equação (BARONI *et al.*, 2016):

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

em que a dependência da temperatura $k(T)$, também chamada de constante de velocidade é representada pela equação de Arrhenius, apesar dessa ter sido desenvolvida para reações homogêneas:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2)$$

Substituindo-se a Eq. (2) na Eq. (1):

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3)$$

em que $f(\alpha)$ é a função de conversão diferencial (modelo de reação), A é o fator pré-exponencial ou fator de frequência (1/s), E é a energia de ativação (kJ/mol), R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol K), T é a temperatura absoluta (K) e t é o tempo (s).

A extensão da conversão ou grau de conversão, denotado por α , é determinada experimentalmente como uma fração da mudança geral ocorrida em uma propriedade física da amostra no decorrer de um processo. Se um processo for acompanhado de perda de massa, como na decomposição térmica de biomassa, a extensão da conversão é avaliada como uma fração da perda de massa total no processo, como mostra a seguinte equação (VYAZOVKIN *et al.*, 2011):

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (4)$$

em que m_i , m e m_f são, respectivamente, as massas iniciais, instantâneas e finais indecomponíveis da amostra durante a reação.

Cada um dos parâmetros da tríplice cinética está associado a algum conceito teórico fundamental. O fator de frequência (A) é baseado na teoria das colisões e fornece um número de choques que ocorrem na reação por unidade de tempo e a energia de ativação (E) é a barreira de energia mínima que deve ser superada para dar início à reação. O modelo de reação $f(\alpha)$ é baseado na conversão, e é uma representação matemática da conversão com a extensão da reação (RUEDA-ORDÓÑEZ *et al.*, 2019; SIDDIQI *et al.*, 2020; VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

A taxa de reação teórica, representada pela Equação 3, fornece uma base para métodos cinéticos diferenciais. Nesta forma, a equação é aplicável a qualquer programa de temperatura, seja isotérmico ou não isotérmico (VYAZOVKIN *et al.*, 2011). Para condições não isotérmicas, em que a temperatura muda linearmente com o tempo, a taxa de aquecimento é dada por β :

$$\beta = \frac{dT}{dt} = \text{const} \quad (5)$$

Nessas condições, em que a amostra é aquecida a uma taxa constante, o tempo e a temperatura podem ser trocados na expressão da taxa de reação e a Eq. (3) é frequentemente reorganizada para:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (6)$$

Existem também métodos cinéticos que são baseados na integração da Eq. (6) levando à obtenção da função $g(\alpha)$:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} \int_x^\infty \frac{\exp(-x)}{x^2} dx = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (7)$$

O lado esquerdo da Eq. (7), $g(\alpha)$, expressa a forma integral do modelo de reação. O lado direito representa a integral de temperatura e não possui solução analítica exata, sendo resolvida por meio de aproximações numéricas, $p(x)$, em que $x = E/RT$. Essas aproximações deram origem a uma variedade de métodos integrais aproximados. Os métodos integrais modernos fazem uso de integração numérica que permite resolver

as integrais com uma precisão muito alta (LOPES; TANNOUS, 2020; RUEDA-ORDÓÑEZ; TANNOUS, 2015; VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

3.5.1 Métodos isoconversionais

A cinética da pirólise de biomassa pode ser analisada pela aplicação de diferentes modelos isoconversionais incluindo métodos clássicos (diferencial e integral), como Friedman; Ozawa, Flynn e Wall; Coats-Redfern modificado e Starink; e também método isoconversional avançado, como Vyazovkin. Tais métodos têm sido amplamente usados para fornecer, em condições não isotérmicas e assumindo uma reação de etapa única, a energia de ativação aparente (E_α) em cada nível de conversão (α), além de seu valor médio E_0 (LOPES; TANNOUS, 2020; VASUDEV; KU; LIN, 2020; VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

O princípio isoconversional considera que a velocidade de reação para um grau de conversão constante ($\alpha=\text{constante}$) é apenas uma função da temperatura. Conseqüentemente, essa dependência da temperatura pode ser usada para avaliar os valores da energia de ativação aparente (E_α) sem assumir ou determinar qualquer forma particular do modelo de reação, $f(\alpha)$. É por isso que esses métodos são frequentemente chamados de métodos “sem modelo” ou “livres de modelos” (VASUDEV; KU; LIN, 2020; VYAZOVKIN *et al.*, 2011; WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

O método isoconversional diferencial mais utilizado é o de Friedman (FDM) por ser considerado um dos métodos mais simples. A Eq. (6) é reorganizada tomando o logaritmo natural em ambos os lados, o que dará a equação de Friedman da seguinte forma:

$$\ln \left(\beta_i \frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} = \ln[A_\alpha f(\alpha)] - \frac{E_{\alpha\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \quad (8)$$

Nessa equação, $T_{\alpha,i}$ corresponde à respectiva temperatura a cada nível de conversão (α) para as diferentes taxas de aquecimento, representadas pelo subíndice “i”. A energia de ativação aparente para cada conversão ($E_{\alpha\alpha}$) é calculada utilizando gráficos de linearização de $\ln[\beta_i (d\alpha/dT)_{\alpha,i}]$ em função do inverso da temperatura ($1/T_\alpha$), em que seus valores são obtidos pela multiplicação entre as inclinações das retas e a

constante universal dos gases (R). O método de Friedman é baseado em dados experimentais e não faz suposições ou simplificações, o que o torna confiável, porém sensível às condições experimentais (CARVALHO; TANNOUS, 2017; LOPES; TANNOUS, 2020; SIDDIQI *et al.*, 2020).

Vários métodos isoconversionais integrais diferem nas aproximações da integral de temperatura da Eq. (7), o que por sua vez resulta em diversas soluções matemáticas, como pode ser observado pelos métodos Ozawa-Flynn-Wall (OFW), Coats-Redfern modificado (CRM) e Starink (STK), os quais são representados pelas Equações (9), (10) e (11), respectivamente:

$$\log \beta_i = \left[\log \left(\frac{A_\alpha E_{a\alpha}}{R} \right) - \log [g(\alpha)] - 2,315 \right] - 0,4567 \frac{E_{a\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \quad (9)$$

$$\ln \left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2} \right) = \ln \left[\frac{A_\alpha R}{g(\alpha) E_\alpha} \right] - \frac{E_{a\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \quad (10)$$

$$\ln \left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^{1,92}} \right) = \ln \left[\frac{A_\alpha R}{g(\alpha) E_\alpha} \right] - 1,0008 \frac{E_{a\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \quad (11)$$

Essas equações também são utilizadas para plotar gráficos de linearização de dados termogravimétricos. A cada nível de conversão as inclinações das retas, $\log \beta$, $\ln (\beta/T^2)$ e $\ln (\beta/T^{1,92})$ são definidas em relação ao inverso da temperatura absoluta ($1/T$). A energia de ativação aparente para cada conversão pode então ser calculada pela multiplicação entre os valores das inclinações das retas e $[R/0,4567]$; R ; e $[R/1,0008]$, para os métodos Ozawa-Flynn-Wall (OFW), Coats-Redfern modificado (CRM) e Starink (STK), respectivamente. Por usarem várias aproximações matemáticas esses métodos são mais imprecisos e sujeitos a erros (JANKOVI, 2008; LOPES; TANNOUS, 2020; SIDDIQI *et al.*, 2020; VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

Aumento adicional na precisão pode ser obtido usando integração numérica. Vyazovkin (VZK) propôs um método integral avançado, no qual a energia de ativação aparente para cada nível de conversão é calculada usando regressão não linear para minimizar a Equação 12:

$$\varphi = \left| \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{\beta_j I(E_{\alpha\alpha}, T_{\alpha,i})}{\beta_i I(E_{\alpha\alpha}, T_{\alpha,j})} \right| = \min \quad (12)$$

em que n é o número de taxas de aquecimento e $I(E_{\alpha\alpha}, T_{\alpha,i})$ representa a expressão da integral de temperatura $(E_{\alpha\alpha}/R)[p(x)]$, na qual x é definido por $(E_{\alpha\alpha}/RT)$. Para a integral de temperatura, a função $p(x)$ geralmente é resolvida pela aproximação de Senum-Yang de 4º grau conforme a equação seguinte:

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x^2} \left(\frac{x^4 + 16x^3 + 86x^2 + 96x}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \right) \quad (13)$$

Este procedimento não linear sugerido por Vyazovkin mostra erros extremamente baixos na energia de ativação, que são praticamente independentes do valor de x (CARVALHO; TANNOUS, 2017; JANKOVI, 2008; RUEDA-ORDÓÑEZ *et al.*, 2019; VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

Para calcular a energia de ativação aparente pelos métodos isoconversionais, recomenda-se determinar os valores de E_{α} em uma ampla faixa discreta de $\alpha = 0,05$ – $0,95$ com um passo não maior que $0,05$ e relatar as dependências resultantes de E_{α} vs. α . A aplicação simultânea desses métodos é importante para garantir maior confiabilidade da energia de ativação aparente e fornecer um conhecimento geral da decomposição da biomassa (LOPES; TANNOUS, 2020; VASUDEV; KU; LIN, 2020; VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

Os outros dois parâmetros da tríplice cinética, $f(\alpha)$ e A , também podem ser estimados por diversos métodos. As seções seguintes apresentam dois desses métodos com maiores detalhes, são eles *masterplots* e efeito de compensação cinética.

3.5.2 Modelo de reação $[f(\alpha)]$ a partir de *masterplots*

O conhecimento do modelo de reação é fundamental nos estudos cinéticos de pirólise de biomassa, pois é uma função teórica que ajuda a descrever e melhorar o entendimento do mecanismo reacional. Uma das formas de estimar esse parâmetro é

por meio da técnica chamada de *masterplots*. Essencialmente, o método é baseado na comparação entre curvas teóricas e curvas experimentais, em que as curvas teóricas representam várias funções de mecanismo cinético ideal e as curvas experimentais derivam de dados experimentais e parâmetros cinéticos de métodos isoconversionais. Então os gráficos mestres teóricos e experimentais são plotados em função da conversão; por sua vez, a comparação entre suas curvas permite selecionar a função do mecanismo cinético mais provável do processo de reação (LUO *et al.*, 2021; RUEDA-ORDÓÑEZ; TANNOUS, 2015; VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

As curvas teóricas dependem apenas do modelo cinético usado para ajustar a reação, portanto são independentes dos parâmetros cinéticos do processo. Conseqüentemente, esse método pode ser usado para analisar dados experimentais de vários tipos de biomassas sob diversas condições. Algumas das funções teóricas mais importantes usadas para descrever o comportamento cinético das reações de estado sólido estão listadas na Tabela 3 (LUO *et al.*, 2021; VUPPALADADIYAM *et al.*, 2021; WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

Tabela 3 – Modelos de reação diferenciais $f(\alpha)$ e integrais $g(\alpha)$ para cinética de estado sólido.

Modelo de reação	Símbolo	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
<i>Nucleação</i>			
Lei de potência I	P ₁	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Lei de potência II	P ₂	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Lei de potência III	P ₃	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Lei de potência IV	P ₄	$2/3 \alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
Avrami-Erofe'ev I	AE ₁	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofe'ev II	AE ₂	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
Avrami-Erofe'ev III	AE ₃	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
<i>Contração geométrica</i>			
Contração de Cilindro	CC	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
Contração de Esfera	EC	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
<i>Ordem de reação</i>			
Primeira ordem	N ₁	$(1 - \alpha)$	$- \ln(1 - \alpha)$
n-ésima ordem	N _n	$(1 - \alpha)^n$	$[1 - (1 - \alpha)^{(1-n)}]/(1 - n)$
<i>Fenômenos difusionais</i>			
Unidimensional	D ₁	$1/2\alpha$	α^2
Bidimensional	D ₂	$[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$\alpha + (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)$
Equação tridimensional de Jader	D ₃	$(3/2)[(1 - \alpha)]^{2/3} [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
Equação tridimensional de Ginstling-Brounshtein	D ₄	$(3/2)[(1 - \alpha)^{1/3} - 1]^{-1}$	$(1 - 2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$

Fonte: adaptado de (LOPES; TANNOUS, 2020; WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

O método de *masterplots* considera a função de conversão integral, $g(\alpha)$ expressa na Eq. (7), para identificar o mecanismo cinético ideal de reação. Porém, nessa equação o fator de frequência (A) desconhecido é diretamente afetado pelo modelo de reação, $g(\alpha)$, e portanto é necessário eliminar sua influência. Assim, um ponto de referência de conversão intermediário é escolhido (geralmente $\alpha = 0,5$) para normalizar a Equação 7, gerando a Equação 14:

$$\frac{g(\alpha)}{g(0.5)} = \frac{\left(\frac{E_{\alpha}A}{\beta R}\right)[p(x)]}{\left(\frac{E_{\alpha}A}{\beta R}\right)[p(x_{0.5})]} = \frac{p(x)}{p(x_{0.5})} \quad (14)$$

em que $g(\alpha)/g(0,5)$ são as curvas teóricas e $p(x)/p(x_{0,5})$ são as curvas experimentais. Essa equação depende apenas da função $p(x)$, cuja solução normalmente utiliza a aproximação da integral de temperatura apresentada na Eq. (13). Além disso, tanto o perfil de temperatura de conversão ($\alpha - T$) quanto o valor de E_{α} para o processo devem ser conhecidos com antecedência, a fim de estimar $p(x)$, para garantir que a E_{α} não varie significativamente com a conversão do sólido. Dessa forma, a determinação de $x = E_{\alpha}/RT$, utiliza a média das energias de ativação fornecidas pelos métodos isoconversionais individualmente para cada nível de conversão. Por fim, a Eq. (14) indica que, para um dado α , o valor experimental de $p(x)/p(x_{0,5})$ e os valores teoricamente calculados de $g(\alpha)/g(0,5)$ são equivalentes quando um modelo de conversão apropriado é usado (CARVALHO; TANNOUS, 2017; JANKOVI, 2008; LOPES; TANNOUS, 2020; RUEDA-ORDÓÑEZ *et al.*, 2019; VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

3.5.2.1 Determinação de A e parâmetros globais

A determinação do parâmetro cinético fator pré-exponencial ou fator de frequência (A) pode ser realizada após o conhecimento do modelo de reação, $f(\alpha)$, que melhor representa a reação de estado sólido sob investigação. Além disso, é possível também determinar a energia de ativação global (E) para o modelo de etapa única (isoconversional). Para tanto, pode-se utilizar o método de linearização, no qual a Eq. (6) é reorganizada para gerar a Equação 15. Então uma reta é obtida quando se plota $\ln[\beta(d\alpha/dT)/f(\alpha)]$ contra o inverso da temperatura absoluta, $1/T$.

$$\ln\left(\frac{\beta(d\alpha/dT)}{f(\alpha)}\right) = \ln(A) - \frac{E}{RT} \quad (15)$$

Nessa plotagem, a interceptação da reta representa $\ln A$, e sua inclinação define a energia de ativação global (E). Variações de E menores que 10 % em relação aos valores obtidos pelos métodos isoconversionais indicam representação efetiva da

reação pirolítica pela tríplice cinética. Os dados para diferentes taxas de aquecimento devem ser agrupados em uma única relação, a partir da qual um único conjunto de parâmetros, A e E, é obtido (JANKOVI, 2008; LOPES; TANNOUS, 2020; RUEDA-ORDÓÑEZ; TANNOUS, 2015).

3.5.3 Cálculo de A e $f(\alpha)$ utilizando o efeito de compensação cinética

Apesar do fator de frequência (A) ser geralmente determinado após a escolha do modelo de reação, quando aplicada uma técnica isoconversional (*masterplots*), deve-se ressaltar que também existe um método de sua avaliação de forma independente do modelo de reação. Esse método considera a existência de uma relação linear entre os parâmetros de Arrhenius, $\ln A$ e E, obtidos sob uma única taxa de aquecimento e pode ser definido como efeito de compensação cinética (VUPPALADADIYAM *et al.*, 2021; WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011; XU *et al.*, 2018).

De acordo com esse efeito, qualquer alteração nas condições experimentais que provoque mudança no valor da energia de ativação também induzirá uma resposta compensatória complementar no valor do fator de frequência. A causa mais comum para o aparecimento do efeito de compensação cinética é a diferença no modo de decomposição para uma reação em estado sólido. Em relação à pirólise de biomassa lignocelulósica esse efeito de compensação tem sido estudado extensivamente, além de ser o método recomendado pela Confederação Internacional para Análises Térmicas e Calorimetria (ICTAC) para estimar A e $f(\alpha)$ (VYAZOVKIN, 2008; ZHANG *et al.*, 2020; ZHU; LIU, 2020).

O efeito de compensação cinética pode ser explicado matematicamente tomando o logaritmo em ambos os lados de uma equação de taxa, por exemplo a Eq. (6), e reorganizando os termos:

$$\ln \left[\frac{\beta(d\alpha/dT)}{f_i(\alpha)} \right] = \ln A_{i\alpha} - \frac{E_{i\alpha}}{RT} \quad (16)$$

em que, i refere-se a um modelo de reação específico. Substituindo os modelos de reação listados na Tabela 3 na Eq. (16) e ajustando aos dados experimentais

diferentes pares de $\ln A_i$ e E_i podem ser gerados. A equação de compensação pode então ser dada pela Equação 17:

$$\ln A_i = aE_i + b \quad (17)$$

em que, a e b são as constantes de compensação e dependem da taxa de aquecimento, podendo seus valores serem obtidos por ajuste linear dos diferentes pares de $\ln A_i$ e E_i . Substituindo os valores E_{α} , obtidos pelo método de isoconversão, e a e b obtidos da Eq. (17), os valores do fator de frequência em função do grau de conversão, A_{α} , além do valor médio A_0 , podem ser obtidos da Equação 18 (RAMA *et al.*, 2016; VUPPALADADIYAM *et al.*, 2021; VYAZOVKIN *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2020):

$$\ln A_{\alpha} = aE_{\alpha} + b \quad (18)$$

De posse dos valores E_0 e A_0 é possível reconstruir numericamente o modelo de reação na forma diferencial ou integral. A forma diferencial pode ser reconstruída substituindo os valores de E_0 e A_0 conforme a seguinte equação:

$$f(\alpha) = \beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha} \left[A_0 \exp \left(\frac{-E_0}{RT_{\alpha}} \right) \right]^{-1} \quad (19)$$

A partir da Equação 19 é possível obter um conjunto de valores numéricos de $f(\alpha)$ correspondentes a diversos valores de α em uma determinada taxa de aquecimento. Entretanto, os valores numéricos de $f(\alpha)$ não devem variar significativamente com a taxa de aquecimento (β), representando uma única dependência de $f(\alpha)$ em α . O modelo de reação então pode ser determinado ao plotar as dependências teóricas de $f(\alpha)$ em α e comparar com a curva reconstruída para encontrar a melhor correspondência (VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

3.6 PIRÓLISE ANALÍTICA

A investigação do processo de pirólise pode ser subdividida em dois métodos principais: pirólise aplicada e analítica. A pirólise aplicada tem como objetivo principal

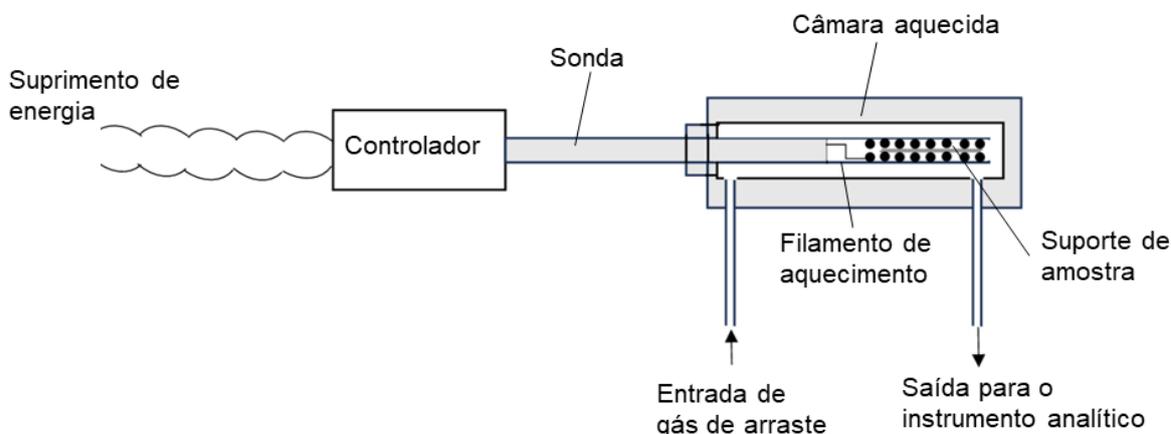
a produção de todos os seus compostos (sólidos, líquidos e gases), e em seguida a análise de cada um deles por meio de diversos métodos. Por sua vez, a pirólise analítica fornece informações preliminares úteis para o desenvolvimento do complexo processo de produção de bio-óleo. Esse método permite fazer um estudo com variações nos parâmetros do processo, tais como tempo e temperatura de reação, taxa de aquecimento, fluxo e composição do gás de arraste, e utilização de catalisador; analisando o efeito desses parâmetros nos produtos gerados (AKALIN; KARAGÖZ, 2014; OLIVEIRA; CARDOSO; ATAÍDE, 2015; SANTANA JÚNIOR, 2018).

O pirolisador pode ser conectado *on-line* ou *off-line* a um instrumento analítico. Amostras são submetidas a uma programação de aquecimento específica e em seguida os voláteis produzidos são identificados. Uma das configurações mais utilizadas é a de um micropirolisador acoplado a um cromatógrafo gasoso e um espectrômetro de massas (Py-GC/MS), em que ocorre a análise direta da amostra (AKALIN; KARAGÖZ, 2014; KAN *et al.*, 2020; SANTANA JÚNIOR, 2018).

A micropirólise utiliza pequenas quantidades de material e permite o aquecimento da amostra a taxas elevadas, da ordem de 10.000 °C/s, atingindo a temperatura final em milissegundos. O aquecimento rápido da amostra juntamente com o curto tempo de residência dos voláteis (15 – 20 ms) inibem a ocorrência de reações secundárias. Isso torna essa técnica favorável para investigar as reações primárias da pirólise de biomassa. Após atingir a temperatura final (400 – 800 °C), ela é mantida basicamente constante (CARVALHO *et al.*, 2015; TIBOLA *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2017).

O reator de pirólise analítica é geralmente composto por um controlador de taxa de aquecimento e um pirolisador. O controlador proporciona de forma adequada a energia para o aquecimento. A estrutura do pirolisador consiste em uma pequena câmara externa, aquecida entre 200 – 250 °C para evitar condensação de voláteis em suas paredes, as quais não entram em contato com a amostra. Na parte interna, uma sonda pode ser introduzida ou removida e em sua extremidade localizam-se o elemento de aquecimento e um porta-amostras. Um filamento helicoidal de platina e um tubo de quartzo geralmente são utilizados como elemento de aquecimento e porta-amostras, respectivamente. Uma corrente de gás (geralmente inerte) passa através da câmara e arrasta os voláteis para o instrumento analítico (MOLDOVEANU, 2005; SANTANA JÚNIOR, 2018). Um esquema simplificado de um pirolisador é mostrado na Figura 18.

Figura 18 - Esquema de um pirolisador analítico.



Fonte: adaptado de (MOLDOVEANU, 2005).

A técnica de cromatografia gasosa pode separar gases e substâncias voláteis. A separação ocorre em consequência da distribuição dos analitos entre uma fase estacionária (líquida ou sólida) e uma fase móvel (gasosa). Um cromatógrafo a gás é constituído de uma coluna de separação (fase estacionária), por onde passa a amostra vaporizada, transportada por um fluxo contínuo de gás inerte, sob temperatura controlada; os componentes da amostra atravessam a coluna com diferentes velocidades, a depender de suas propriedades e das interações resultantes com a fase estacionária. Desse modo, as amostras injetadas são retidas por tempos determinados e saem da coluna em momentos diferentes. A saída da coluna possui um detector que permite a identificação e a quantificação dessas substâncias (CARDOSO, 2012; SKOOG *et al.*, 2005).

Uma configuração importante para cromatografia gasosa é o programa de temperatura, uma vez que seu ajuste adequado pode melhorar a separação dos analitos e diminuir o tempo de análise. Outro ponto de destaque são as colunas, as quais podem ser recheadas ou capilares. As recheadas são compostas por vidro, cobre ou aço inox; apresentam diâmetros internos de 1 a 4 mm; e são preenchidas com uma fase estacionária sólida ou líquida espalhada sobre um suporte sólido. Por sua vez, as capilares são constituídas de sílica fundida e apresentam diâmetros entre 0,1 e 0,75 mm; sendo a fase estacionária dispersa ou imobilizada na parede interna do capilar (CARDOSO, 2012; COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

Após a amostra gasosa ser inserida no cromatógrafo, os constituintes dessa amostra serem separados e arrastados até o detector, este último registra e trata os dados. Os resultados são mostrados em um cromatograma, que idealmente apresenta picos simétricos, porém na prática pode ocorrer assimetria e sobreposição parcial (CARDOSO, 2012; COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

O espectrômetro de massas é um dos detectores mais eficientes para a cromatografia gasosa. Esse equipamento mede a razão massa/carga (m/z) de íons que são produzidos pela amostra. A determinação de espécies atômicas ocorre em meio gasoso para que os átomos individuais ou íons elementares estejam bem afastados uns dos outros. Desse modo, primeiro a amostra deve ser volatilizada e decomposta para produzir uma fase gasosa de átomos e íons (CARDOSO, 2012; SKOOG *et al.*, 2005).

A separação dos íons é baseada na razão massa/carga das espécies. A maioria dos íons produzidos apresenta uma carga unitária ($z=1$), assim a razão massa/carga pode ser tratada somente pelo termo massa. Porém, outras fontes de ionização, como as utilizadas em espectrometria de massas moleculares, produzem espécies mais carregadas, sendo incorreto considerar a separação iônica baseada em massa (CARDOSO, 2012; SKOOG *et al.*, 2005).

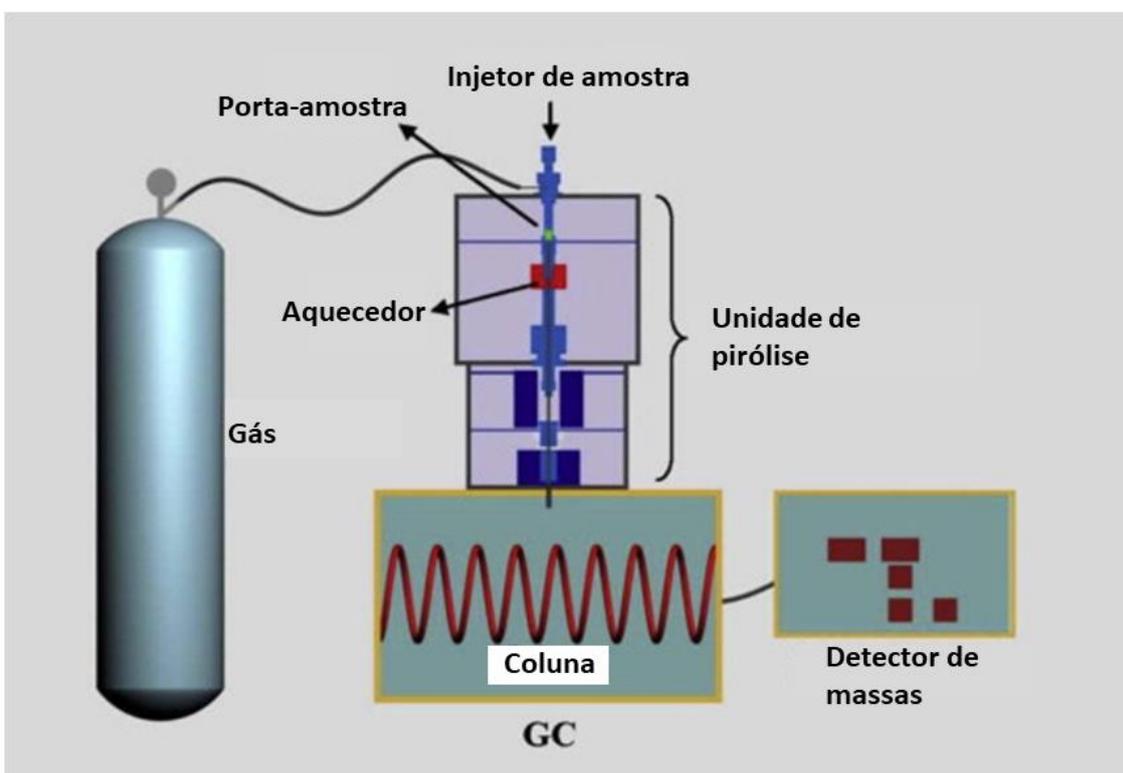
A ionização para a espectrometria de massas moleculares produz fragmentos que também podem ser ionizados. Assim, o fluxo que deixa a fonte de íons é composto pelos íons das moléculas da amostra (íons moleculares); pelos íons de fragmentos e pelas moléculas não-ionizadas. Estas duas últimas são geralmente extraídas da fonte de íons pelo sistema de vácuo. Após essa extração a amostra segue para o analisador, cuja função é separar e selecionar os íons de acordo com seus valores m/z . Em seguida, os íons separados são detectados e o resultado é um espectro de massas (CARDOSO, 2012; SKOOG *et al.*, 2005).

O espectrômetro de massas é amplamente utilizado tanto para compostos conhecidos como para compostos desconhecidos. Caso os compostos sejam conhecidos seus espectros de massas são comparados com outros provenientes de bibliotecas estabelecidas e extensas. Entretanto, para compostos desconhecidos é necessária uma investigação mais detalhada por meio de espectrometria complementar, podendo assim se chegar à identidade do novo composto (CARDOSO, 2012; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

O sistema Py-GC/MS não fornece uma análise totalmente quantitativa com alta precisão por conta da natureza das amostras e da possível falta de padrões comerciais. No entanto, as variações na área do pico cromatográfico de um componente são consideradas lineares com as variações de sua quantidade. Por sua vez, as variações na porcentagem da área do pico deste componente são lineares com as variações de sua concentração. Portanto, as porcentagens de área de pico dos compostos identificados podem ser comparadas para observar mudanças no conteúdo de vapores de pirólise (CARVALHO *et al.*, 2015; MACHADO *et al.*, 2018).

Em resumo, no sistema Py-GC/MS, os compostos para análise são gerados no micropirolisador, o qual é conectado diretamente ao orifício do injetor de um cromatógrafo a gás (GC) com um detector de massas (MS). Após esses compostos serem separados pela ação do GC eles entram no espectrômetro de massas onde são ionizados; os íons são separados pela razão massa/carga; um sinal é gerado e amplificado; o espectro de massas para cada composto é gravado resultando no cromatograma e na identificação dos compostos (CARDOSO, 2012; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). A Figura 19 ilustra um sistema Py-GC/MS.

Figura 19 - Sistema Py-GC/MS.



Fonte: adaptado de (AKALIN; KARAGÖZ, 2014).

Para análise direta de biomassas esse sistema é uma ferramenta valiosa, uma vez que auxilia na compreensão adequada do comportamento desses materiais sob diversas condições de pirólise. Portanto, Py-GC/MS da biomassa pode fornecer informações úteis para melhorar as características do bio-óleo (OLIVEIRA; CARDOSO; ATAÍDE, 2015; TRINE *et al.*, 2018).

3.7 PIRÓLISE CATALÍTICA

O bio-óleo geralmente não é adequado para utilização direta como combustível ou produto químico por apresentar várias características indesejáveis, tais como baixo poder calorífico, alta acidez e instabilidade química. Essas características são devidas principalmente ao seu elevado conteúdo de oxigênio (quase 40 %). No entanto, alguns métodos têm sido desenvolvidos para melhorar a qualidade do bio-óleo, destacando-se a introdução de catalisadores na pirólise rápida, que integra diretamente atualização catalítica e pirólise de biomassa lignocelulósica em um reator (KAN *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2020b; RAHMAN; LIU; CAI, 2018).

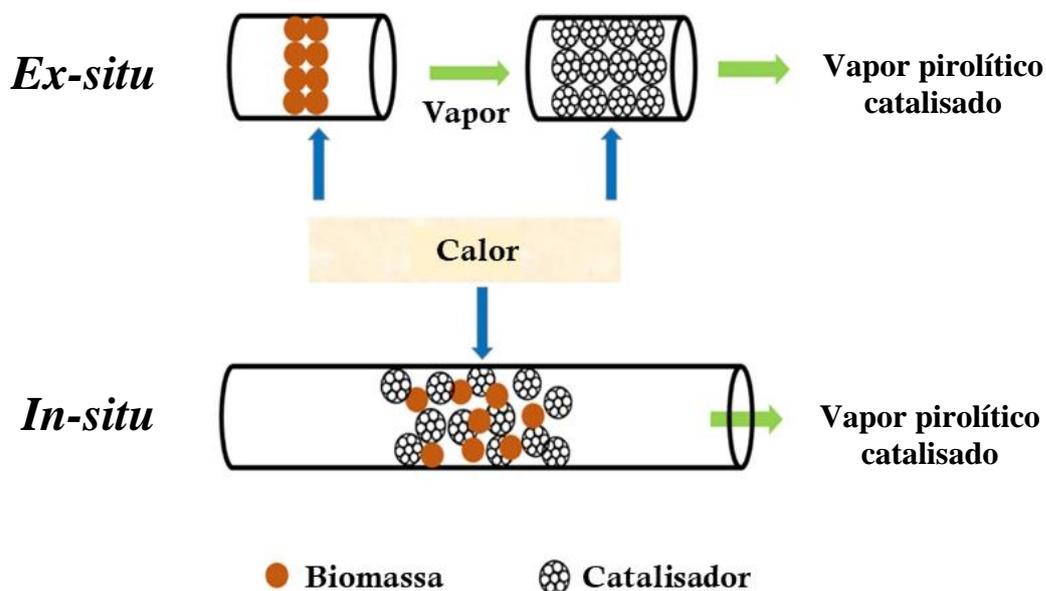
Os catalisadores desempenham um papel importante na eficiência da pirólise de biomassa, visando reações específicas e reduzindo a temperatura e o tempo de processamento. Eles afetam a composição química e a distribuição dos produtos da pirólise, podendo reduzir o teor de oxigênio para proporções de 5 a 10 %, resultando em um óleo líquido com espécies contendo oxigênio muito menos ativas e maior estabilidade. Os grupos catalisadores mais importantes usados na pirólise rápida catalítica (PRC) são zeólitas, óxidos metálicos, aditivos de sais inorgânicos e catalisadores à base de carbono, além de uma vasta combinação entre eles (CHEN *et al.*, 2019; DADA *et al.*, 2021; KAN *et al.*, 2020).

A PRC de biomassa pode envolver uma série de reações principais simultâneas tais como desoxigenação, craqueamento, aromatização, cetonização, condensação aldólica e reforma a vapor, a depender da biomassa, tipo de catalisador e outras condições de operação. A partir dessas reações a maioria dos oxigenados ativos dos vapores da pirólise são removidos na forma de CO₂, CO e H₂O. A remoção de oxigênio na forma de CO₂ é mais desejável porque tem a maior eficiência de desoxigenação e pode melhorar a relação H/C no bio-óleo e conseqüentemente aumentar sua densidade de energia. Essas reações podem ocorrer seletivamente,

dependendo do catalisador e das condições da reação, porém hidrocarbonetos aromáticos e algumas olefinas têm sido amplamente visados como produtos desejáveis que podem atuar como compostos originais de combustíveis de transporte e precursores de uma variedade de produtos químicos de alto valor agregado (DADA *et al.*, 2021; KABIR; HAMEED, 2017; KAN *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2020b; WANG *et al.*, 2017).

Em relação aos fatores que influenciam a PRC as propriedades do catalisador tais como estrutura química, tamanho do cristalito, tamanho do poro e acidez, além da sua taxa de carregamento são condições críticas que implicam no rendimento e qualidade do bio-óleo. Geralmente, maior carga de catalisador resulta em menor rendimento de bio-óleo, porém maior rendimento de hidrocarbonetos aromáticos. A temperatura é outro fator importante, sendo que o rendimento máximo de bio-óleo é geralmente alcançado entre 400 e 600 °C (KABIR; HAMEED, 2017; RAHMAN; LIU; CAI, 2018).

De acordo com a localização do catalisador na pirólise, o processo pode ser classificado de duas formas: *in-situ* e *ex-situ*. A Figura 20 representa essas configurações. Na PRC *in-situ* o catalisador é misturado diretamente com partículas de biomassa, em que os vapores gerados se difundem nos poros do catalisador e seguem as reações de craqueamento catalítico. Por outro lado, a PRC *ex-situ* apresenta o catalisador localizado a jusante, a biomassa é separada do catalisador, e o vapor pirolítico reage com ele em um reator secundário (CHEN *et al.*, 2019; DADA *et al.*, 2021).

Figura 20 - Modos de operação na PRC (*in-situ* e *ex-situ*).

Fonte: adaptado de (CHEN *et al.*, 2019).

As vantagens da abordagem *in-situ* são uma configuração de processo mais simples e um menor tempo de residência do vapor, além de ser elevada a seletividade para hidrocarbonetos poliaromáticos. Uma desvantagem é que as cinzas na biomassa podem desativar permanentemente os catalisadores ácidos sólidos, reduzindo sua área superficial e acidez. O modo *ex-situ* pode oferecer mais vantagens de flexibilidade e controle do processo, permitindo a catálise em diversas condições de reação, incluindo variações nas combinações de catalisadores, mudança de temperatura e alteração na atmosfera de gás. Além disso, essa configuração permite a recuperação e regeneração mais fácil do catalisador sem a separação problemática de catalisadores como no modo *in-situ* (DADA *et al.*, 2021; ESCHENBACHER; FENNELL; JENSEN, 2021; LIU *et al.*, 2020b).

3.7.1 Zeólitas

Os catalisadores zeolíticos são os mais usados e investigados na PRC de biomassa lignocelulósica devido ao seu custo relativamente baixo, disponibilidade e propriedades físico-químicas. Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos compostos de tetraedros de SiO_4 e $[\text{AlO}_4]^-$, sua estrutura tridimensional apresenta poros

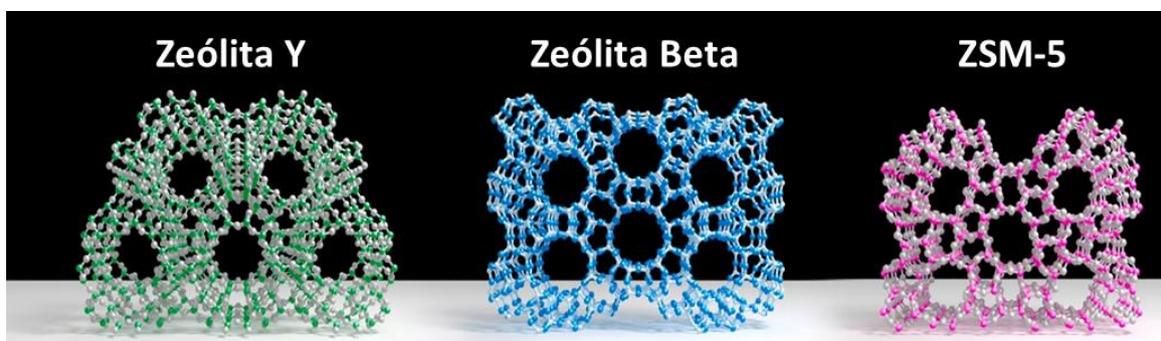
homogêneos possuindo canais interconectados e sítios com dimensão molecular de até 10 Å (DADA *et al.*, 2021; LIANG; SHAN; SUN, 2021; LIU *et al.*, 2020a).

As características porosas das zeólitas diferem no tamanho da abertura dos poros, espaço interno e impedimento estérico. O tamanho dos poros e a estrutura das zeólitas afetam amplamente a seletividade da reação, tornando-as catalisadores seletivos de forma. Outra característica importante é a acidez das zeólitas. Esses catalisadores possuem sítios ácidos de Brønsted-Lowry e Lewis, sendo os primeiros considerados os principais centros catalíticos. A interação dessas duas propriedades (porosidade e acidez) é determinante para o desempenho catalítico das zeólitas (LIANG; SHAN; SUN, 2021; LIU *et al.*, 2020a, 2020b; RAHMAN; LIU; CAI, 2018).

Em se tratando da PRC de lignocelulósicos as zeólitas com diferentes tamanhos de poros, razão Si/Al favorável e sítios ativos, principalmente ácidos, aumentam as reações de desoxigenação dos compostos presentes nos vapores pirolíticos, e aumentam o rendimento de hidrocarbonetos aromáticos. Cabe ainda observar que esses catalisadores podem sofrer ajustes em sua estrutura para a seletividade desejada dos produtos finais da pirólise (LIANG; SHAN; SUN, 2021; LIU *et al.*, 2020a; RAHMAN; LIU; CAI, 2018).

Existem zeólitas naturais como a mordenita, encontrada em rochas, e zeólitas sintéticas como Zeólitas Y, Zeólitas Beta e ZSM-5, além de suas formas modificadas, as quais são amplamente utilizadas em pesquisa e indústria (LIU *et al.*, 2020a). A Figura 21 representa as estruturas moleculares de alguns desses catalisadores.

Figura 21 - Estruturas moleculares de zeólitas.



Fonte: adaptado de (LIANG; SHAN; SUN, 2021).

Normalmente, a zeólita ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil), em que 5 é referente à abertura dos poros em angstroms, ilustra um papel determinante como catalisador para adaptar os produtos de pirólise de biomassa ao bio-óleo de alta qualidade. Essa

zeólita mostra seletividade para alcenos e hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, tolueno e xileno (BTX) devido ao seu espaço poroso interno moderado, combinação de sítios ácidos de Bronsted e Lewis e impedimento estérico. Além disso, PRC de biomassa sobre ZSM-5 modificadas com metal (Pb, Ni, Zn, Mo, Ga e Co) mostram mais seletividade à desoxigenação e resultam em menos formação de resíduo (KABIR; HAMEED, 2017; NISHU *et al.*, 2020; RAHMAN; LIU; CAI, 2018).

3.8 HIDROPIRÓLISE

A hidropirólise é uma técnica de pirólise que utiliza o gás hidrogênio (H₂) como reagente em vez de uma atmosfera inerte. Essa técnica foi inicialmente utilizada para o processamento do carvão, em que os parâmetros operacionais eram semelhantes à pirólise lenta, ou seja, baixas taxas de aquecimento e elevados tempos de residência dos vapores (KAN *et al.*, 2020; RESENDE, 2016; SANTANA JÚNIOR, 2018).

Atualmente, os trabalhos com hidropirólise passaram a focar em sistemas semelhantes à pirólise rápida (alta taxa de aquecimento e curto tempo de residência), os quais só podem ser desenvolvidos em alguns tipos de reatores (leito fluidizado, ciclones) e em sistemas de micropirólise, como Py-GC/MS (RESENDE, 2016; TIBOLA, 2019).

O controle operacional pode ser um fator que necessite de maior atenção, pois o hidrogênio, altamente reativo, pode ser submetido a altas pressões e temperaturas, demandando mais atenção à segurança. Além disso, o hidrogênio pode ser o único gás ou pode ser diluído em um gás inerte, como nitrogênio ou hélio. As fontes de hidrogênio podem ser oriundas de recursos renováveis, como por exemplo, a partir da eletrólise da água movida a energia solar ou eólica, o que auxilia a tornar o processo de hidropirólise eficiente e economicamente viável (RESENDE, 2016; SANTANA JÚNIOR, 2018; TRINE *et al.*, 2018).

Na hidropirólise rápida, o hidrogênio redutor produz radicais que reagem com os voláteis liberados pela biomassa, ajudando na clivagem de ligações dentro de componentes individuais, como celulose, hemiceluloses e lignina, e também entre esses componentes. Além disso, parte do oxigênio é removido na forma de água, dióxido ou monóxido de carbono; a formação de carvão é inibida; radicais livres e alguns compostos responsáveis pela instabilidade de bio-óleo não são formados.

Todas essas condições auxiliam na produção de hidrocarbonetos e outros químicos especiais (BALAGURUMURTHY; BHASKAR, 2014; SANTANA JÚNIOR, 2018).

Processos de hidropirólise podem ser realizados através de sistemas catalíticos ou não catalíticos. Pesquisas recentes mostraram que a hidropirólise catalítica é um método promissor para a produção de combustíveis líquidos de hidrocarbonetos a partir de biomassa lignocelulósica (STUMMANN *et al.*, 2021; TRINE *et al.*, 2018).

A presença de hidrogênio promove a redução de oxigênio do bio-óleo até certa medida, não atingindo uma desoxigenação profunda (aproximadamente 20 % em peso). A adição de um catalisador adequado, *in-situ* ou *ex-situ*, é necessária para atingir um nível desejado de hidrodesoxigenação (HDO) e rendimento líquido (RESENDE, 2016; SANTANA JÚNIOR, 2018).

No início, as reações da hidropirólise catalítica são provavelmente semelhantes às reações da pirólise rápida, na qual a biomassa é decomposta por aquecimento. Porém, na hidropirólise catalítica de biomassa a presença do catalisador e hidrogênio leva a uma rede adicional de reações catalíticas complexas, das quais a maioria é conhecida por hidrotreamento (STUMMANN *et al.*, 2021).

A hidrodesoxigenação (HDO) é a reação mais importante na hidropirólise catalítica, em que o oxigênio nos orgânicos reage com o hidrogênio e forma água. Reações de craqueamento e hidrocraqueamento ocorrem na hidropirólise catalítica, são reações desejáveis na medida em que diminuem o tamanho molecular para o diesel ou gasolina, mas também levam a um aumento no rendimento de gases leves, o que diminui a recuperação de carbono na fase orgânica condensada. A diferença importante entre HDO e descarbonilação/descarboxilação é que HDO remove oxigênio sem perda de carbono, levando a um maior rendimento de carbono no líquido às custas de um maior consumo de hidrogênio. A principal via de reação depende do tipo de catalisador (STUMMANN *et al.*, 2021).

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Biomassa lignocelulósica

A amostra de cascas de grãos de girassol (CGG) foi cedida pela empresa Parecis S/A como mostrado na Figura 22. A empresa situa-se em Campo Novo do Parecis – MT e é especializada em girassol, soja e caroço de algodão, sendo que sua finalidade é a produção de óleos vegetais e farelo para alimentação animal.

Figura 22 - Cascas de grãos de girassol.



Fonte: (TIBOLA, 2019).

4.1.2 Catalisador

O catalisador utilizado foi a zeólita de amônio ZSM-5, obtida da Alfa Aesar, que ao passar por um processo de calcinação à 500 °C, em condições semelhantes às relatadas por (LI *et al.*, 2014a; SANTANA JÚNIOR; MENEZES; ATAÍDE, 2019), foi transformada em sua forma protônica chamada catalisador de zeólita trocada por hidrogênio Socony Mobil-5 (HZSM-5 ou H⁺ZSM-5). O HZSM-5 é hoje em dia amplamente utilizado devido à presença de sítios ácidos fortes que favorecem altos rendimentos de bio-óleo e hidrocarbonetos (BHOI *et al.*, 2020).

De acordo com os dados fornecidos pelo fabricante (Alfa Aesar) a composição mássica da zeólita na relação SiO₂/Al₂O₃ foi de 23:1; área de superfície 425 m²/g;

volume dos poros $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ e densidade $2,11 \text{ g/cm}^3$.

As propriedades ácidas da ZSM-5 foram examinadas por meio da dessorção de amônia programada em temperatura (NH_3 -TPD). As análises de NH_3 -TPD foram realizadas em um analisador Micromeritics Autochem 2920 II com o detector de condutividade térmica (TCD). As amostras ($0,1 \text{ g}$) foram tratadas sob fluxo de hélio de 30 mL/min a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min . Depois de pré-tratadas, as amostras foram resfriadas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e expostas a um fluxo de NH_3 por 60 min para adsorção de amônia. A dessorção térmica da amônia foi realizada na faixa de temperatura de $100 - 650 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa crescente de temperatura de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$. A acidez total da zeólita, medida em $\text{mmol NH}_3/\text{g}$, foi de $1,23$ (SANTANA JÚNIOR; MENEZES; ATAÍDE, 2019).

4.1.3 Equipamentos

Para a realização dos experimentos de micropirólise analítica foram utilizados os seguintes equipamentos básicos: estufa de secagem da marca Quimis, modelo Q317-42; moinho de facas tipo willye da marca Fortinox, modelo FT-50/6-1; agitador de peneiras para classificação granulométrica da marca Bertel, número do equipamento 5146, série 04/16, com peneiras fabricadas em aço inoxidável; e uma micro balança analítica, marca A&D, modelo BM-20, com precisão de 10^{-6} gramas. Além disso, o sistema Py-GC/MS foi composto pelo micropirolisador CDS 5200 (CDS *Analytical*) acoplado ao GC/MS QP2010 Plus (*Shimadzu*).

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1 Moagem das CGG

A moagem das CGG foi realizada anteriormente por Tibola (2019) em um moinho de facas, e posteriormente peneiradas de acordo com a análise a ser realizada, a Figura 23 apresenta as CGG moídas.

Figura 23 - CGG moída.



Fonte: (TIBOLA, 2019).

4.2.2 Análise imediata

A análise imediata corresponde à determinação da umidade, do teor de materiais voláteis, do teor de carbono fixo e do teor de cinzas da amostra. A análise imediata das CGG foi realizada anteriormente por Tibola (2019) segundo a norma ABNT NBR 8112 (1986), em triplicata, e de acordo com o descrito a seguir:

- a) a amostra utilizada foi passante pela peneira de 65 mesh e retida na peneira de 100 mesh.
- b) O teor de umidade foi obtido utilizando uma estufa a 105 °C onde a amostra foi mantida em temperatura constante até que sua massa permanecesse constante. Após resfriamento em dessecador foi medida sua massa final e calculado o teor de umidade pela Equação 20:

$$TU = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (20)$$

em que TU é o teor de umidade, expresso em porcentagem, m_i massa inicial e m_f massa final.

- c) O teor de cinzas foi obtido com uma amostra inserida em um cadinho e aquecida no forno mufla a 700 °C até sua total queima, posteriormente a amostra foi resfriada em dessecador e sua massa final foi medida, o valor foi determinado pela Equação 21:

$$CZ = \frac{m_{cr} - m_c}{m_{am}} \cdot 100 \quad (21)$$

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

- d) O teor de materiais voláteis foi determinado colocando-se um cadinho contendo a amostra sobre a porta aberta do forno mufla pré-aquecido a 900 °C durante 3 minutos, depois introduzindo-o dentro do forno e mantendo a porta fechada por 7 minutos. Após resfriar em dessecador e medir a massa final da amostra o teor de voláteis foi calculado pela Equação 22:

$$MV = \frac{m_{ci} - m_{cf}}{m_{am}} \cdot 100 \quad (22)$$

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

- e) O teor de carbono fixo (CF), expresso em porcentagem, foi determinado indiretamente pela Equação 23 utilizando-se os teores de cinzas e materiais voláteis:

$$CF = 100 - (CZ + MV) \quad (23)$$

4.2.3 Análise de composição química

O conteúdo de extrativos, lignina e holocelulose (celulose e hemiceluloses) foi determinado por Tibola *et al.* (2022) de acordo com a norma ASTM (American Society for Testing and Materials) E871 e como descrito por Setter *et al.* (2020) em trabalho anterior. A quantidade de holocelulose foi obtida pela subtração da porcentagem de ligninas totais (solúveis e insolúveis) e extrativos a partir de 100 %. Todas as análises foram realizadas em triplicata (SETTER *et al.*, 2020; TIBOLA *et al.*, 2022).

4.2.4 Poder Calorífico

O poder calorífico superior (PCS) expressa a quantidade de energia da amostra por unidade de massa. Esse parâmetro geralmente é obtido com a utilização de uma bomba calorimétrica e leva em consideração a energia liberada pelo material na forma de calor em uma reação de combustão e a energia gasta na vaporização da água de combustão. Para se estimar o PCS das CGG foi utilizada a correlação empírica proposta por (YIN, 2011), representada pela Equação 24, a partir dos valores obtidos na análise imediata:

$$PCS = 0,1905MV + 0,2521CF \quad (24)$$

Essa equação foi desenvolvida através do método de regressão linear analisando dados experimentais de diversos tipos de biomassas obtidas de diferentes localizações geográficas. Os parâmetros estatísticos erro absoluto médio (EAM) e erro de viés médio (EVM) foram usados para avaliar a correlação estabelecida, em que EAM quantifica quão próximo o PSC previsto está do valor experimental e EVM indica superestimação ou subestimação geral da população da amostra. Para a correlação da Eq. (24) os valores de EAM e EVM foram de 5,49 e 0,67 % respectivamente, o que indica boa capacidade preditiva do PCS das CGG (YIN, 2011).

4.2.5 Termogravimetria

Os experimentos de termogravimetria foram realizados em um analisador simultâneo TGA/DTA SHIMADZU modelo DTG-60H. As CGG não passaram por pré-tratamentos, como lavagem ou extração, e foram escolhidas partículas passantes pela peneira de 100 *mesh* para minimizar os efeitos de transferência de calor. O gás de purga utilizado para as medições foi o nitrogênio (N₂), com vazão de 20 mL/min. Cada teste foi realizado em triplicata para atenuar os efeitos da heterogeneidade das amostras, cujas massas utilizadas foram inferiores a 10 mg.

Inicialmente a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 373 K com taxa de 50 K/min (taxa máxima do equipamento). A temperatura então permaneceu constante por 30 min para secar as CGG. Posteriormente essa biomassa foi aquecida

a 1173 K para análise de seu comportamento térmico em cinco taxas de aquecimento: 5, 10, 15, 20 e 25 K/min.

A cada segundo foram registrados valores de massa e temperatura das amostras utilizando o *software* do equipamento, o que resultou em curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétricas derivadas (DTG). As curvas TG apresentaram os dados de perda de massa e as curvas DTG apresentaram os valores derivados para TG. Os dados dos testes nos 30 primeiros minutos não foram contabilizados, uma vez que não foi considerada a variação de massa devido à umidade das amostras.

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

4.2.5.1 Tratamento dos dados

A tendência dos dados em experimentos de TG não-isotérmico mostra que com o aumento de temperatura linear ocorre a perda progressiva de massa da amostra. Porém, devido a erros sistemáticos experimentais alguns pontos de dados podem prejudicar as etapas de suavização e diferenciação, resultando em dados de conversão com muitas flutuações (CAI *et al.*, 2018; TIBOLA *et al.*, 2022).

A fim de mitigar o efeito desses erros foi utilizado um procedimento sugerido por Cai *et al.* (2018) no qual são removidos pontos de dados com erros tanto de massa quanto de temperatura, fazendo com que as regressões lineares ou derivações não sejam muito afetadas quando empregadas nos métodos estudados. Além disso, foram desconsiderados os pontos de dados originais da TG referentes à secagem das amostras (CAI *et al.*, 2018; TIBOLA *et al.*, 2022).

O cálculo dos valores de fração mássica (w) foi realizado considerando os dados da TG e utilizando a Equação 25:

$$w = \frac{m}{m_i} \quad (25)$$

em que m é a massa no tempo t e m_i é a massa inicial. Para estimar os valores da derivada de fração mássica em relação ao tempo (dw/dt) foi utilizada a Equação 26:

$$\frac{dw}{dt} = \frac{1}{m_i} \frac{dm}{dt} \quad (26)$$

Os valores de conversão experimental (α) foram dados pela Eq. (4). Já a derivada da conversão experimental em relação à temperatura $(d\alpha/dT)_{exp}$ foi obtida pelo método das diferenças finitas e utilizando a Equação 27, que considera a interferência dos pontos de dados da vizinhança e permite o cálculo de curvas derivadas após a exclusão dos pontos selecionados:

$$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{exp} = \begin{cases} \frac{\alpha_{j+1}-\alpha_j}{T_{j+1}-T_j} & \text{para pontos iniciais} \\ \frac{1}{2} \frac{\alpha_j-\alpha_{j-1}}{T_j-T_{j-1}} + \frac{1}{2} \frac{\alpha_{j+1}-\alpha_j}{T_{j+1}-T_j} & \text{para pontos intermediários} \\ \frac{\alpha_j-\alpha_{j-1}}{T_j-T_{j-1}} & \text{para pontos finais} \end{cases} \quad (27)$$

As curvas das derivadas de conversão, por conta de suas flutuações que são comuns, foram ajustadas utilizando o método de suavização de gráfico de dispersão ponderada localmente (*LOWESS*), o qual atribui diferentes pesos para pontos de dados experimentais (pesos maiores para pontos próximos ao analisado) (TIBOLA *et al.*, 2022; YU *et al.*, 2016). Os cálculos numéricos foram realizados no *software* Scilab versão 6.0.1.

4.2.5.2 Determinação da energia de ativação aparente (E_α)

Métodos isoconversionais foram aplicados para estimar valores de energia de ativação aparente (E_α) em pirólise de CGG. Para este trabalho foram considerados os métodos de Friedman (FDM), que é um método diferencial; Ozawa-Flynn-Wall (OFW), Coats-Redfern modificado (CRM), Starink (STK), que são métodos integrais clássicos; além do método integral avançado de Viazovkin (VZK), o qual faz uso de integração numérica para determinar E_α . O emprego desses diferentes métodos se torna interessante uma vez que propicia a obtenção de resultados mais precisos e representativos (LOPES; TANNOUS, 2020; TIBOLA *et al.*, 2022).

Deve-se observar que os métodos isoconversionais consideram a pirólise de biomassa uma reação única e homogênea de sólidos sendo transformados em produtos voláteis e carvão, e também que essa reação é de ordem unitária. Além disso, uma vantagem desses métodos é não precisar conhecer o modelo de reação previamente para estimar os valores de E_α (SIMÃO *et al.*, 2018; TIBOLA *et al.*, 2022).

As Equações 8, 9, 10, 11 e 12 representam os métodos FDM, OFW, CRM, STK e VZK, respectivamente. Equações 8 – 11 foram resolvidas por regressão linear para diferentes valores de conversão (α), os quais seguiram recomendação do ICTAC, sendo delimitado o intervalo de α em 0,05 – 0,95 com passos de 0,05 para cada cálculo. Em relação ao método VZK, utilizando o mesmo intervalo de α dos métodos clássicos, foi aplicada a ferramenta de otimização SOLVER no *Microsoft Excel Office 365* utilizando o método do gradiente reduzido generalizado para resolver a Eq. (12), em que a função $p(x)$ da integral de temperatura $I(E_{\alpha\alpha}, T_{\alpha,i})$ foi resolvida pela aproximação de Senum-Yang de 4º grau conforme Eq. (13).

4.2.5.3 Determinação do fator de frequência (A)

O valor de A foi estabelecido por meio da utilização do efeito de compensação cinética. Para tanto foi empregada a equação de ajuste de modelo integral de Coats-Redfern (CR):

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E_\alpha}\right)\right] - \frac{E_\alpha}{RT} \quad (28)$$

Essa equação foi escolhida pois o método CR é o mais amplamente utilizado na análise não isotérmica de biomassa, além de ser muito utilizado também para investigar a cinética de desidratação e decomposição térmica de outras substâncias sólidas. De uso simples, o método CR aplica a abordagem integral para as equações de taxa e expansão em série assintótica para aproximar a integral de temperatura $p(x)$ dando a Equação 28. Plotar um gráfico de $\ln(g(\alpha)/T^2)$ contra $1/T$ implica em obter uma reta em que valores de E_α e A são determinados a partir de sua inclinação e intercepto, respectivamente (DODDAPANENI *et al.*, 2016; MANIKANDAN *et al.*, 2016).

Ao aplicar regressões lineares partindo da Eq. (28) foi produzido um conjunto de valores E_α e $\ln A$ para 16 modelos integrais de reação $g(\alpha)$ de acordo com a Tabela 3 (sendo que para a reação de ordem foi usado até N_3); no intervalo de α 0,05 – 0,95, com passos de 0,05; e esse procedimento foi repetido para as taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 K/min.

Após estabelecer os valores de E_α e $\ln A$ foram aplicadas novamente regressões lineares, de acordo com a Eq. (17), para encontrar as constantes de compensação a e b . Uma vez avaliadas as constantes de compensação, o fator de frequência médio (A_0) foi calculado a partir da Eq. (18), usando o valor médio da energia de ativação obtido dos métodos isoconversionais que apresentou o menor desvio.

4.2.5.4 Determinação do modelo de reação $f(\alpha)$

O modelo de reação na forma diferencial $f(\alpha)$ foi estimado a partir de sua reconstrução numérica utilizando dados experimentais e posterior comparação com os modelos teóricos. Para reconstruir a curva experimental numérica de $f(\alpha)$ foi empregada a Eq. (19), recomendada pelo ICTAC, em que os valores de A_0 e E_0 foram aqueles determinados pelo uso do efeito de compensação cinética e métodos isoconversionais, respectivamente; os valores de $(d\alpha/dT)_\alpha$ e T_α foram obtidos dos dados experimentais para cada valor de α ; então as taxas de aquecimento experimentais (5, 10, 15 e 20 K/min) geraram, cada uma delas, uma curva do modelo de reação $f(\alpha)$ experimental em função de α .

Posteriormente foram plotados os gráficos teóricos de $f(\alpha)$ em função de α , cujos modelos de reação utilizados foram aqueles da Tabela 3 (16 modelos ao total), sendo que para a reação de ordem foi usado até N_3 , uma vez que modelos de ordem a partir de 4 apresentaram desvios elevados comparados aos demais; os valores de α variaram de 0,05 a 0,95. As curvas experimentais e teóricas de $f(\alpha)$ foram comparadas por meio do cálculo de seus desvios, que levando em consideração a não linearidade dos dados baseou-se no método dos mínimos quadrados (MMQ), de acordo com a Equação 29, e então o desvio percentual médio (DPM) foi determinado utilizando a Equação 30:

$$MMQ = \sum_{j=1}^{\Omega} |(y)_{obsj} - (y)_{teoj}|^2 \quad (29)$$

$$DPM(\%) = 100 \frac{\sqrt{\frac{MMQ}{\Omega}}}{(y_{max})_{obs}} \quad (30)$$

em que Ω são os pontos de dados considerados, $(y)_{obsj}$ representam os dados experimentais, $(y)_{teoj}$ indica os valores calculados por um conjunto de parâmetros, e $(y_{max})_{obs}$ é o valor experimental máximo. Dessa forma, o modelo de reação teórico que apresentou o menor desvio em relação ao modelo reconstruído (experimental) foi determinado como sendo aquele que melhor representa esse parâmetro cinético da pirólise das CGG.

4.2.5.5 Reconstrução de curvas α e da/dt

A fim de analisar a qualidade de ajuste entre os dados teóricos e os dados experimentais, na pirólise das CGG, as curvas de conversão (α) e taxa de conversão (da/dt) em função da temperatura foram reconstruídas. A qualidade do ajuste, neste caso, indica o quão adequados são os parâmetros teóricos obtidos da tríplice cinética [E_α , A e $f(\alpha)$] para prever o comportamento experimental. Quanto melhor o ajuste, ou seja, quanto mais a previsão teórica se aproximar do comportamento real (experimental) do processo, maior também será a probabilidade de otimização eficiente do sistema.

As curvas experimentais foram construídas a partir das Equações 4 e 27, para α e da/dt , respectivamente, (considerando para a Eq. (27) a relação $da/dt = \beta d\alpha/dT$) e usando as taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 K/min. Por sua vez, as curvas teóricas foram obtidas utilizando-se a Eq. (3) e sua forma integrada, para da/dt e α , respectivamente, a partir da escolha do modelo de reação que melhor representa a pirólise [$f(\alpha)$], além dos outros parâmetros cinéticos calculados (A_0 e E_0); tais curvas foram construídas com as mesmas taxas de aquecimento dos dados experimentais.

O cálculo numérico foi realizado no software Scilab (versão 6.0.1) e utilizando o método Runge-Kutta de quarta ordem.

4.2.6 Pirólise analítica

Esta seção se dedica à descrição dos procedimentos experimentais de micropirólise analítica das CGG. Os experimentos são descritos em dois grandes blocos: pirólise rápida, em que é abordada a pirólise rápida convencional com as CGG puras e a pirólise rápida catalítica, ambas as configurações em meio à atmosfera inerte (He); e também hidropirólise, em que também se aborda a utilização de catalisador, além das CGG puras, porém em atmosfera reativa de hidrogênio. Os experimentos foram baseados em (SANTANA JÚNIOR; MENEZES; ATAÍDE, 2019) e são descritos a seguir.

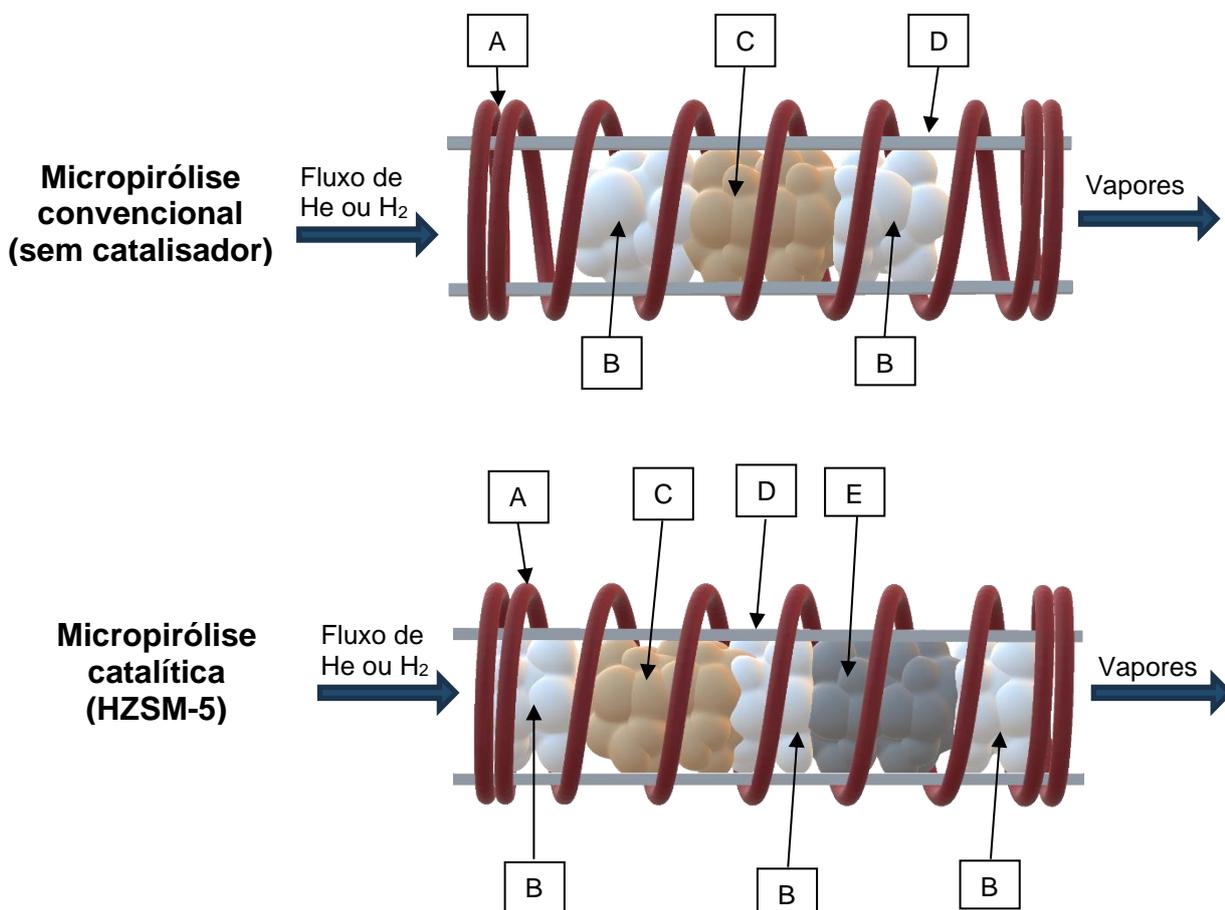
4.2.6.1 Pirólise Rápida

As análises foram realizadas em amostras passantes pela peneira de 100 mesh, a fim de se reduzir a resistência térmica para transferência de calor e massa no interior da amostra. Foram realizados testes de micropirólise rápida analítica para as CGG puras e também para essa biomassa utilizando zeólita HZSM-5 *ex-situ* na proporção mássica de 1:1 (LOCATEL *et al.*, 2022; MUNEER *et al.*, 2019). Para cada amostra, as análises foram realizadas em duplicata, para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

A micropirólise de todas as amostras foi realizada no equipamento CDS 5200. Uma quantidade de cada amostra foi inserida em um capilar de quartzo, com diâmetro de 2 mm, juntamente com lã de quartzo (inerte) em ambos os lados. A lã de quartzo foi utilizada para garantir que a amostra permanecesse no centro do capilar. Em seguida, o conjunto foi posicionado próximo a uma resistência de platina e inserido no micropirólizador. Para as amostras em que houve catálise *ex-situ*, foi utilizada a seguinte sequência: lã de quartzo; CGG; lã de quartzo; HZSM-5; lã de quartzo. A Figura 24 representa as configurações da micropirólise convencional (sem catalisador) e catalítica. O gás inerte empregado foi hélio 5.0 (pureza 99,999 %). A taxa de aquecimento utilizada nas análises foi de 20 °C/ms. As temperaturas de

reação foram de 450, 550 e 650 °C. Após atingir a temperatura final a resistência permaneceu aquecida por 10 s.

Figura 24 - Esquema do micropirolisador CDS 5200.



Fonte: adaptado de (TIBOLA *et al.*, 2020).

Nota: A) Resistência de platina.

B) Lã de quartzo.

C) Amostra (CGG).

D) Capilar de quartzo.

E) Catalisador (HZSM-5).

A interface do pirolisador foi programada para permanecer a 75 °C na condição de *stand-by* e ser aquecida a 300 °C no momento da pirólise; após o aquecimento a temperatura de 300 °C era mantida por 1 min. A linha de transferência pirolisador/GC e a válvula do pirolisador permaneceram a 280 °C.

Os vapores gerados pela micropirólise de cada amostra foram analisados com o auxílio de um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS QP2010 Plus). A coluna capilar utilizada para as análises foi a Rtx-1701 (60

m x 0.25 mm x 0.25 µm). Gás hélio com elevado grau de pureza (99,999 %) foi utilizado como gás de arraste com fluxo na coluna de 1 mL/min. Durante as análises, a temperatura do injetor foi mantida a 250 °C, a temperatura da interface a 270 °C e da fonte de ionização permaneceu em 275 °C. A razão de *split* empregada foi de 1:90. A programação de temperatura utilizada no forno do cromatógrafo foi a seguinte: temperatura inicial de 45 °C foi mantida por 4 min e em seguida aquecida até 280 °C a uma taxa de 3 °C/min.

Ao final de cada micropirólise os resíduos eram retirados do tubo de quartzo e realizada a limpeza utilizando a função *clean* do pirolisador (1000 °C durante 5 s). Após duas análises de micropirólise, era realizada uma análise em branco (sem biomassa no pirolisador) para promover a limpeza da interface do pirolisador, da linha de transferência e da coluna de separação.

O processamento de dados foi realizado com a biblioteca de compostos NIST versão 18 e apenas os compostos com índice de similaridade (IS) maior que 80 % foram registrados. As análises foram realizadas no Laboratório de Processos de Separação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

4.2.6.2 Hidropirólise

Testes de hidropirólise foram realizados para as CGG puras e também para essa biomassa em catálise *ex-situ* com zeólita HZSM-5 na proporção mássica de 1:1. Para cada amostra de CGG passante pela peneira de 100 mesh as análises foram realizadas em duplicata.

Assim como na pirólise rápida, a hidropirólise foi realizada utilizando o micropirolisador CDS 5200. Os testes de hidropirólise foram realizados utilizando o hidrogênio 5.0 (pureza 99,999 %) como gás reagente e o hélio 5.0 (pureza 99,999 %) como gás de arraste. A amostra foi inserida em um capilar de quartzo seguida de lâ de quartzo acima e abaixo da amostra. Para as amostras em que houve catálise *ex-situ*, foi utilizada a seguinte sequência: lâ de quartzo; CGG; lâ de quartzo; HZSM-5; lâ de quartzo. Posteriormente, o conjunto foi posicionado na resistência de platina e inserido no micropirolisador (Figura 24). As condições de taxa de aquecimento e temperatura de reação foram as mesmas utilizadas na pirólise rápida.

A temperatura da interface inicial foi ajustada para permanecer a 75 °C e ser aquecida a 300 °C após a inicialização do *software*. O gás reagente H₂ foi introduzido durante a rampa de temperatura da interface. Uma vez atingida a temperatura de 300 °C, a resistência de platina foi rapidamente aquecida até a temperatura de reação em uma taxa de aquecimento de 20 °C/ms e a temperatura de reação foi mantida por 10 s. Os vapores produzidos a partir da hidropirólise foram então adsorvidos em uma coluna de adsorção Tenax (aquecida a 65 °C) durante 4 min. O Tenax é um polímero poroso baseado em óxido de 2,6-difenil-p-fenileno, que é altamente eficiente na adsorção de uma ampla gama de compostos. Em seguida, os produtos de hidropirólise adsorvidos na coluna foram então dessorvidos termicamente a 300 °C por 1 min e arrastados pelo hélio para um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS QP2010 Plus). A linha de transferência pirolisador/GC e a válvula do pirolisador permaneceram a 280 °C durante todos os testes.

Os vapores gerados pela hidropirólise de cada amostra foram analisados com o auxílio do GC/MS QP2010 Plus. A coluna capilar utilizada para as análises foi a mesma utilizada nos testes de pirólise rápida (Rtx- 1701). Gás hélio foi utilizado como gás de arraste com fluxo na coluna de 1 mL/min. A temperatura do injetor foi mantida a 250 °C, a temperatura da interface a 270 °C e da fonte de ionização permaneceu em 275 °C. A razão de *split* empregada foi de 1:10. A temperatura do forno foi programada a partir de uma temperatura inicial de 45 °C (permanecendo por 4 min) e em seguida aquecida até 280 °C à taxa de aquecimento de 3 °C/min.

O processamento de dados foi realizado com a biblioteca de compostos NIST versão 18 e apenas os compostos com índice de similaridade (IS) maior que 80 % foram registrados. A limpeza da interface do pirolisador, da linha de transferência e da coluna de separação seguiu o mesmo procedimento descrito anteriormente para a pirólise rápida. As análises foram realizadas no Laboratório de Processos de Separação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. A Figura 25 mostra o micropirolisador acoplado ao cromatógrafo gasoso/espectrômetro de massas.

Figura 25 - Sistema Py-GC/MS.



Fonte: (CARDOSO, 2012).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISE IMEDIATA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Os resultados de análise imediata e composição química obtidos para as CGG são apresentados na Tabela 4, em que constam os valores médios (análises realizadas em triplicata) e os respectivos desvios padrão dos teores de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo; além de extrativos, lignina total e holocelulose.

Tabela 4 – Análise imediata e composicional das CGG.

Análise imediata (%)		Composição química (*) (%)	
Umidade	9,42 ± 0,10	Extrativos	19,09 ± 0,45
Materiais voláteis (*)	78,15 ± 0,62	Lignina total	10,86 ± 2,11
Cinzas (*)	7,35 ± 0,12	Holocelulose	68,93 ± 0,18
Carbono fixo (*)	14,49 ± 0,50		

Fonte: adaptado de (TIBOLA, 2019; TIBOLA *et al.*, 2022).

Nota: * Base seca.

Esses resultados indicam que em comparação com outros estudos na literatura as CGG apresentaram valores de umidade, materiais voláteis (MV), cinzas (CZ), carbono fixo (CF) e de composição química (extrativos, lignina e holocelulose) comuns com outras biomassas do tipo casca. Apesar disso, alguns estudos envolvendo as CGG apresentaram valores um pouco diferentes em comparação a este trabalho (cuja caracterização foi realizada anteriormente por Tíbola). A Tabela 5 apresenta dados de análise imediata e composicional referente a alguns trabalhos da literatura. De modo geral, valores diferentes podem ser justificados pela localização geográfica e tipo de solo onde a biomassa é cultivada, além de sua composição intrínseca.

Tabela 5 – Análise imediata e composicional de biomassas tipo cascas.

Biomassa	Análise Imediata (%)			Composição química (%)			Referência
	MV	CZ	CF	E*	L*	H*	
CGG	78,15	7,35	14,49	19,09	10,86	68,93	(TIBOLA, 2019; TIBOLA <i>et al.</i> , 2022)
CGG	84,70	3,60	11,70	13,80	31,40	62,50	(HAYKIRI-ACMA; YAMAN, 2009)
CGG	79,80	2,10	18,10	12,00	20,00	57,00	(CASONI; GUTIERREZ; VOLPE, 2019)
CGG	76,20	4,00	19,8	2,70	17,00	83,00	(DEMIRBAS, 2006)
Cascas de café	77,09	3,55	19,36	20,53	27,14	47,29	(SETTER <i>et al.</i> , 2020)
Cascas de noz pecan	67,93	2,47	29,59	9,05	48,37	42,58	(DAVI <i>et al.</i> , 2022)
Cascas de arroz	58,22	24,71	8,48	11,51	41,08	47,41	(DAVI <i>et al.</i> , 2022)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

Nota: E* extrativos; L* lignina; H* holocelulose.

5.2 PODER CALORÍFICO

O poder calorífico superior (PCS) das CGG foi estimado a partir dos resultados da análise imediata e utilizando a Eq. (24). O valor determinado foi de $18,54 \pm 0,01$ MJ/kg, o qual está dentro da faixa encontrada para outras biomassas, tais como: cascas de arroz (14,89 MJ/kg), cascas de palmiste (21,65 MJ/kg), palha de cana (17,01 MJ/kg) e cascas de nozes (20,18 MJ/kg) (NHUCHHEN; ABDUL SALAM, 2012; ONOKWAI *et al.*, 2022); além de CGG de outros trabalhos, como os de (HAYKIRI-ACMA; YAMAN, 2009) e (AÇIKALIN *et al.*, 2014) com valores de 17,60 e 21,67 MJ/kg, respectivamente.

Apesar de no geral o PCS de biomassas, incluindo as CGG, ser relativamente baixo quando comparado com óleo combustível pesado de petróleo (40 MJ/Kg), pode-

se considerar que esses materiais são uma fonte de energia potencial como alternativa ao uso de combustíveis fósseis, além de serem renováveis e sustentáveis.

5.3 ESTUDO CINÉTICO

O perfil de degradação térmica e os parâmetros da tríplice cinética (energia de ativação (E), fator de frequência (A) e modelo de reação [$f(\alpha)$]) foram estimados a partir da análise de experimentos de termogravimetria (TG) com a finalidade de compreender melhor o processo pirolítico das CGG. As seções seguintes abordam cada um desses parâmetros com mais detalhes.

5.3.1 Degradação térmica e Energia de ativação

Os dados da TG resultaram nas curvas de fração mássica (w) e fração mássica derivada, DTG ($-dw/dt$), em função da temperatura (T), para as taxas de aquecimento de 5, 10, 15, 20 e 25 K/min. Os respectivos gráficos para essas curvas estão no Anexo A, uma vez que foram produzidos e analisados em trabalho anterior do presente grupo de pesquisa (TIBOLA *et al.*, 2022). Basicamente, o perfil de degradação térmica (TG) apontou que quanto maior a taxa de aquecimento, até 20 K/min, maior também é a temperatura para se atingir determinada fração mássica, ou seja, o aumento da taxa de aquecimento deslocou as curvas para a direita no gráfico. Para a taxa de 25 K/min esse comportamento não foi observado, uma vez que sua curva quase se sobrepôs à curva de 20 K/min, o que pode ter ocorrido principalmente pela interferência dos fenômenos de transporte de calor e massa. Por conta dessa característica somente as taxas de aquecimento de 5, 10, 15, e 20 K/min foram escolhidas para as análises da tríplice cinética (TIBOLA *et al.*, 2022; VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

Em relação às curvas DTG foi constatado que apresentaram comportamento semelhante: em taxas de aquecimento mais altas houve aumento nas taxas de perda de massa. Além disso, foram observados dois estágios de decomposição térmica para as CGG, sendo estes volatilização e carbonização. A volatilização ocorreu devido à saída de compostos voláteis oriundos da decomposição das hemiceluloses, celulose e parcialmente da lignina. O material residual sólido restante ao final do processo pode

ser atribuído à formação de carvão, principalmente derivado da lignina, pois ela é mais recalcitrante (TIBOLA *et al.*, 2022).

De modo geral, a temperatura na qual se iniciou a etapa de volatilização variou de 450 – 485 K; a temperatura final de volatilização variou de 621 – 650 K; o conteúdo de voláteis formados foi em média de 58 % em massa; e a quantidade de sólidos residuais apresentou rendimento médio de 24 % em massa. Esses dados são referentes às taxas de aquecimento de 5 – 20 K/min. As variações nas temperaturas iniciais, finais, e máximas de perda de massa, além da própria taxa de perda de massa, se mostraram crescentes com o aumento da taxa de aquecimento. Isso pode ser devido a diferenças maiores entre as temperaturas do forno e da amostra, que aumentaram com a taxa de aquecimento, o que por sua vez pode ocorrer pela maior disponibilidade de energia proporcionada pelo aumento da taxa de aquecimento, o que modifica o processo de transferência de calor (LI *et al.*, 2014b; TIBOLA *et al.*, 2022).

Os valores de energia de ativação aparente (E_a) foram estimados a partir dos métodos isoconversionais clássicos, dentre estes um método diferencial, que é o de Friedman (FDM), e três métodos integrais, os quais são os métodos de Ozawa-Flynn-Wall (OFW), Coats-Redfern modificado (MCR) e Starink (STK); além do método avançado de Vyazovkin (VZK).

As regressões lineares resultantes dos métodos clássicos (FDM, OFW, MCR e STK) estão no Anexo B, uma vez que também foram produzidas e analisadas por (TIBOLA *et al.*, 2022). Para este estudo foram considerados valores de conversão do estágio de volatilização da biomassa, em uma faixa de 0,05 a 0,95, com passos de 0,05, conforme recomendado pelo ICTAC; além das quatro taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 K/min) (TIBOLA *et al.*, 2022; VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

A disposição das linhas de regressão indicou duas regiões de volatilização das CGG. A primeira em conversão mais baixa, com α entre 0,05 e 0,30; atribuída à decomposição das hemiceluloses conectadas a extrativos, que geralmente ocorre em temperaturas mais baixas (400 – 600 K). Já a segunda região foi identificada em níveis de conversão mais altos, com α entre 0,35 e 0,95, relacionada à decomposição de celulose conectada a extrativos, geralmente acontecendo em temperaturas mais altas (500 – 600 K). Essas diferenças nas posições das linhas de regressão sugerem a ocorrência de múltiplas reações com diferentes propriedades cinéticas, evidenciando

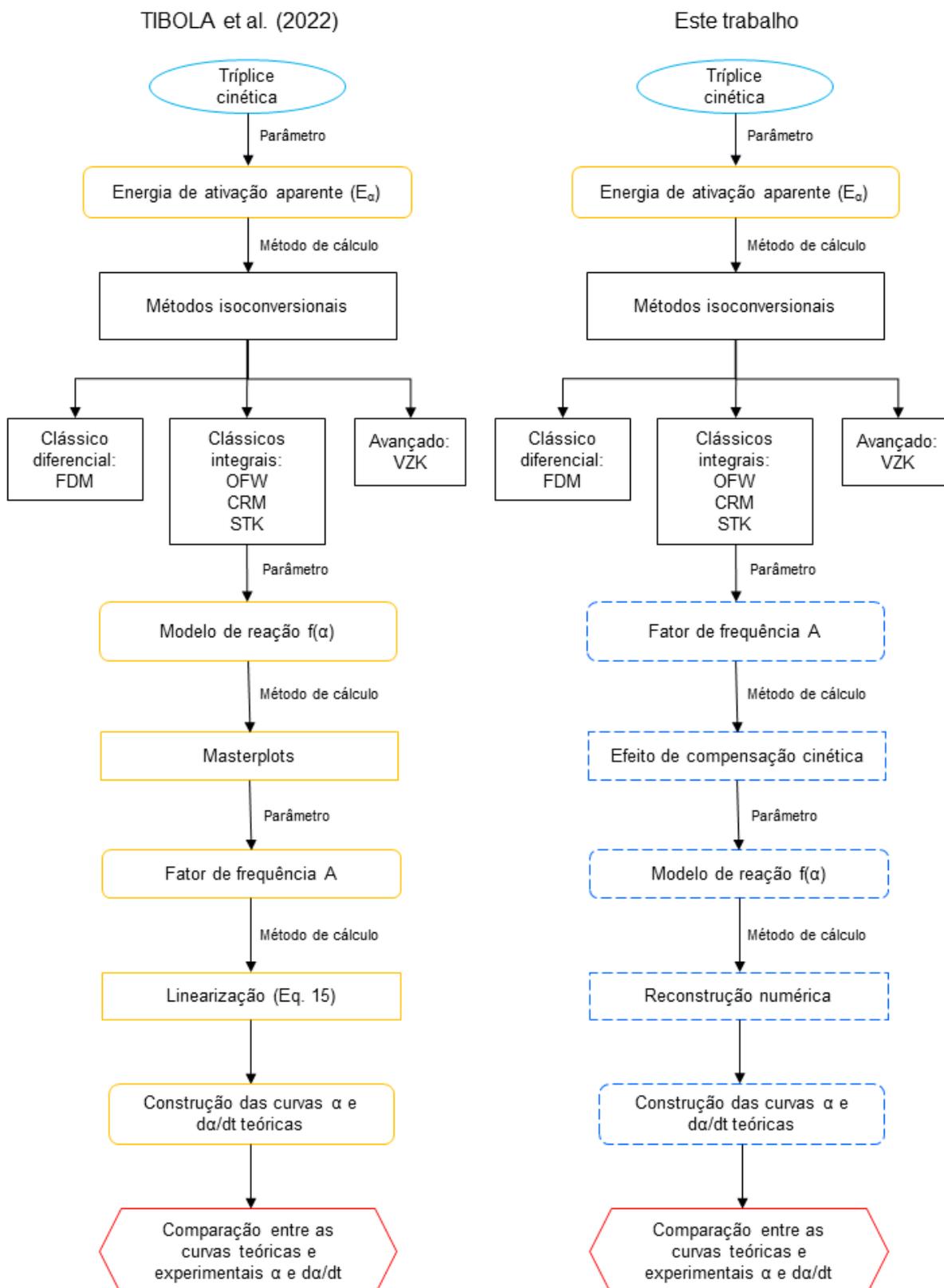
a complexidade da pirólise de materiais heterogêneos como a biomassa lignocelulósica (LOPES; TANNOUS, 2020; TIBOLA *et al.*, 2022).

A partir das regressões lineares dos métodos isoconversionais clássicos e juntamente com o método avançado de Vyazovkin foram calculados os valores de E_{α} para cada α . Em níveis de conversão entre 0 e 0,40 observou-se um aumento dos valores de E_{α} , com média de 108,94 kJ/mol, atribuído à decomposição das hemiceluloses e extrativos em baixas temperaturas. Porém nos níveis mais elevados de conversão os valores de E_{α} permaneceram praticamente constantes, com média de 146,39 kJ/mol; atribuído à decomposição da celulose e extrativos em temperaturas mais altas. Considerando todo o intervalo de conversão e os cinco métodos isoconversionais foi estabelecido um valor médio de 134,50 kJ/mol para a energia de ativação aparente (E_{α}) (TIBOLA *et al.*, 2022).

Entre os valores de E_{α} calculados foi notado que os métodos FDM e VZK apresentaram uma pequena diferença em relação aos demais métodos (OFW, MCR e STK), os quais mostraram resultados similares. Ainda, considerando esses últimos métodos (OFW, MCR e STK), aquele que teve seu valor médio com o menor desvio em relação à conversão foi o OFW; com 131,47 kJ/mol (TIBOLA *et al.*, 2022).

Para os outros dois parâmetros da tríplice cinética TIBOLA *et al.* (2022) utilizaram o recurso de *masterplots* na determinação de $[f(\alpha)]$ e a Eq. (15) na determinação do valor global de A, sendo que essa mesma equação também foi utilizada para determinar a energia de ativação global (E_0). O presente trabalho, por sua vez, fez uso do efeito de compensação cinética para a determinação de A_0 , e posteriormente $[f(\alpha)]$ foi selecionada após comparação de curvas teóricas e experimentais, como é mostrado nas próximas seções. A Figura 26 apresenta dois fluxogramas esquemáticos em que é possível notar as diferenças de metodologia para a obtenção desses parâmetros cinéticos.

Figura 26 - Métodos de obtenção da tríplice cinética.



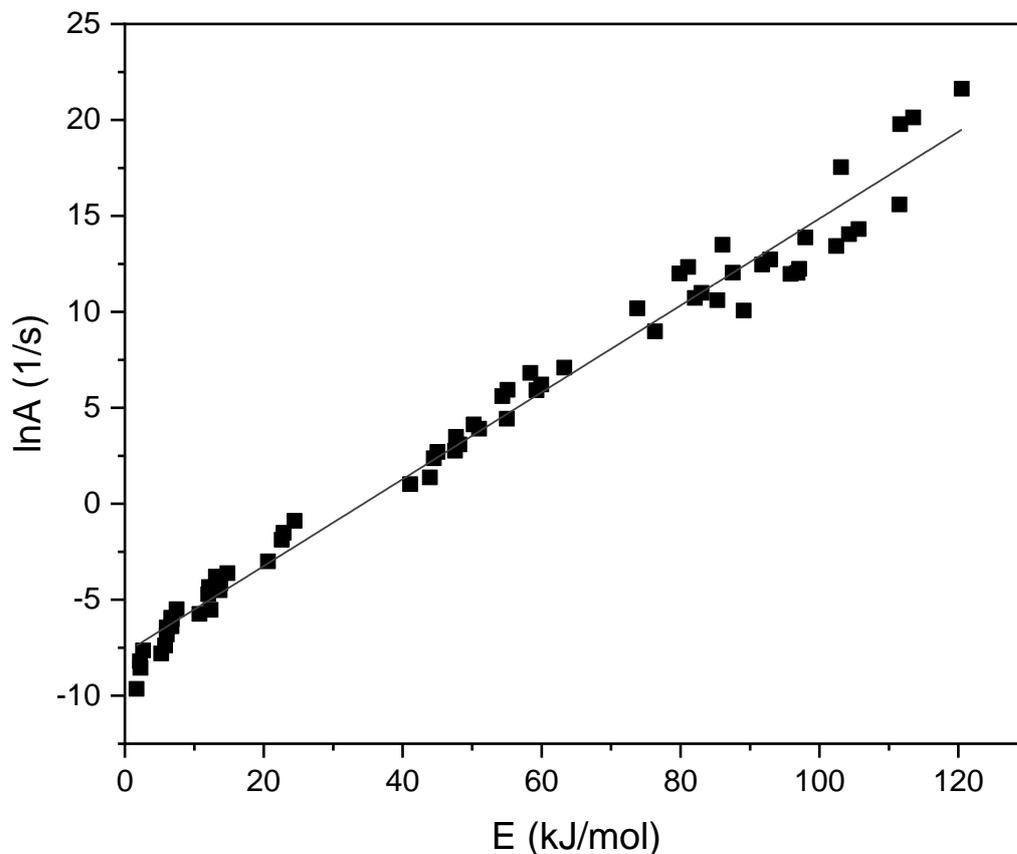
Fonte: elaborado pelo autor, 2023.

5.3.2 Fator de frequência (A)

Para estimar o valor de A foi utilizado o efeito de compensação cinética, o qual estabelece uma relação linear entre os parâmetros E e $\ln A$, de modo que uma alteração qualquer na reação que implique em modificação no valor de E_α resulta em uma compensação complementar no valor de $\ln A$ (VYAZOVKIN, 2008; ZHANG *et al.*, 2020).

Cada modelo de reação $g(\alpha)$, dos 16 utilizados, dentro do intervalo de α selecionado, e ainda para uma única taxa de aquecimento, gerou um par de valores E_i e $\ln A_i$. Considerando a aplicação desse método para as 4 taxas de aquecimento estudadas (5, 10, 15 e 20 K/min), isso gerou um total de 64 pares de E_α e $\ln A$. A partir desse conjunto de valores um gráfico de $\ln A$ em função de E foi produzido e está representado na Figura 27. Uma linha de tendência linear foi então traçada, cujo valor de correlação R^2 foi de 0,982, o que indicou uma boa linearização dos dados. A equação da reta forneceu as constantes de compensação cinética a e b – Eq. (17) – por meio do seu coeficiente angular e intercepto, respectivamente, cujos valores foram 0,2263 para a e -7,767 para b. Por fim, ao aplicar a Eq. (18), a partir desses valores das constantes de compensação cinética e utilizando E_α média do método OFW, pois foi o que apresentou o menor desvio entre os métodos isoconversionais, foi possível calcular o valor de A_0 em $3,517 \times 10^9$ 1/s.

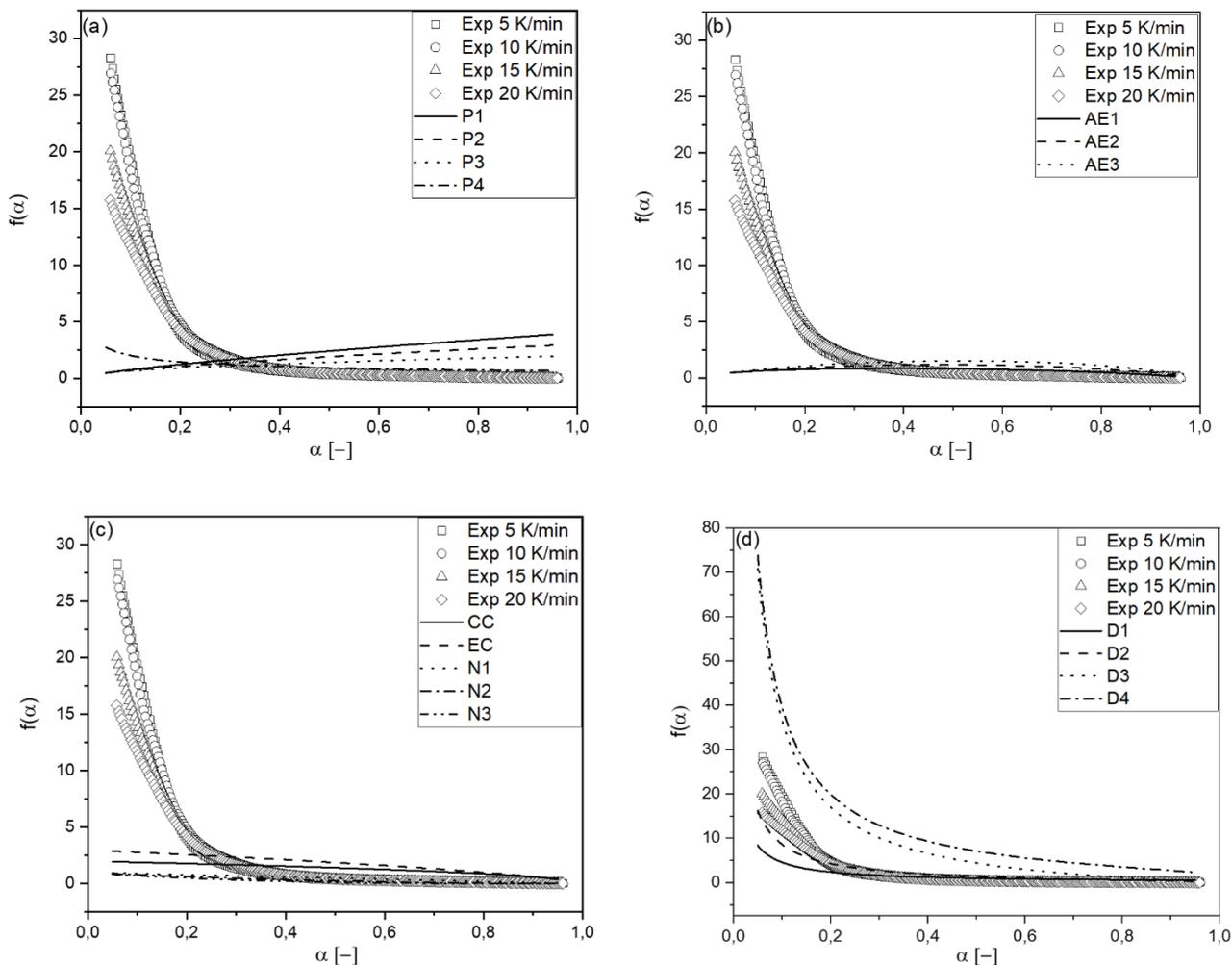
Figura 27 - Efeito de compensação cinética da pirólise de CGG.



Fonte: elaborado pelo autor, 2023.

5.3.3 Modelo de reação $f(\alpha)$

Após a determinação dos parâmetros energia de ativação global (E_0) e fator de frequência global (A_0) foi possível estimar o modelo de reação na forma diferencial $f(\alpha)$ que melhor representa a pirólise das CGG. Para tanto, curvas teóricas e experimentais de $f(\alpha)$ em função de α foram plotadas e comparadas. A Figura 28 mostra quatro gráficos, sendo cada um representativo de certos modelos teóricos juntamente com as curvas experimentais reconstruídas numericamente para as taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 K/min.

Figura 28 - Curvas experimentais e teóricas de $f(\alpha)$.

Fonte: elaborado pelo autor, 2023.

Nota: a) Lei de potência (P1, P2, P3, P4);

b) Avrami-Erofe'ev (AE1, AE2, AE3);

c) Ordem de reação (N1, N2, N3) e contração geométrica (CC, EC);

d) Fenômeno de difusão (D1, D2, D3, D4).

A comparação entre as curvas teóricas e experimentais de $f(\alpha)$ foi realizada por meio do cálculo de seus desvios percentuais médios (DPM) para cada taxa de aquecimento, cujo resultado é expresso na Tabela 6.

Tabela 6 – Desvios percentuais médios entre curvas teóricas e experimentais $f(\alpha)$.

Modelo	Taxas de aquecimento (K/min)			
	5	10	15	20
Nucleação				
P1	23,30	23,61	25,30	27,64
P2	22,79	23,09	24,37	26,22
P3	22,39	22,69	23,66	25,12
P4	20,24	20,41	20,45	20,90
AE1	22,12	22,44	23,17	24,35
AE2	22,15	22,44	23,19	24,40
AE3	22,16	22,43	23,21	24,47
Contração geométrica				
CC	20,60	20,75	20,92	21,51
EC	19,70	19,72	19,62	19,94
Ordem de reação				
N1	21,72	22,04	22,62	23,65
N2	21,86	22,21	22,86	23,97
N3	21,99	22,36	23,08	24,27
Fenômeno difusional				
D1	16,43	16,36	15,04	14,09
D2	11,09	10,51	7,71	6,28
D3	35,33	37,27	56,26	76,38
D4	42,64	44,84	66,01	88,51

Fonte: elaborado pelo autor, 2023.

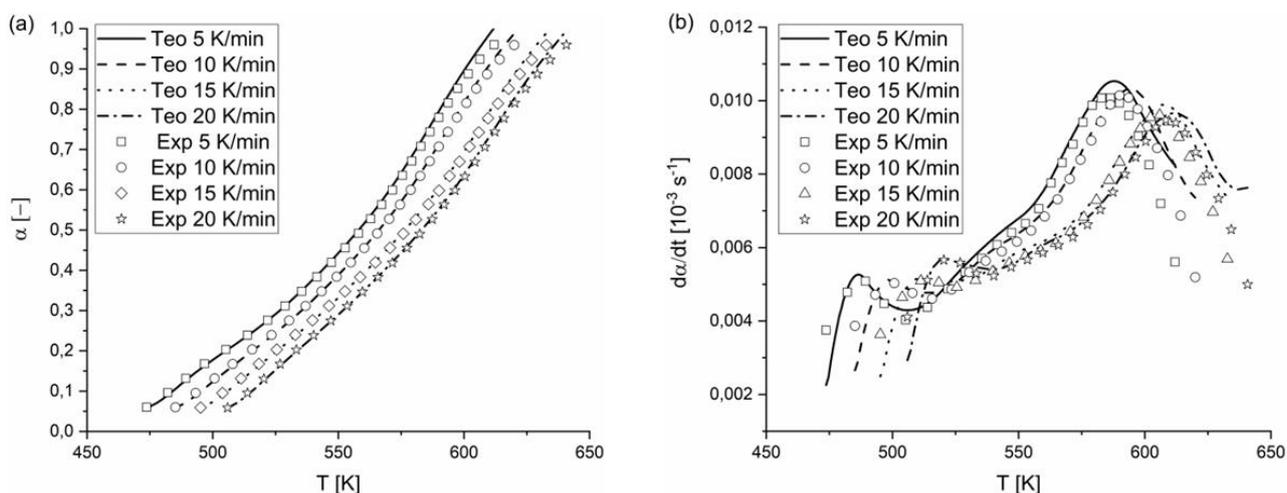
De acordo com os dados da Tabela 6 pode-se verificar que o modelo de reação D2 foi o que apresentou menor desvio em relação aos valores experimentais para todas as taxas de aquecimento. Dessa forma, ele foi escolhido como sendo o modelo de reação que melhor representa do mecanismo de degradação térmica da pirólise das CGG.

5.3.4 Curvas teóricas e experimentais α e da/dt

A partir da determinação dos parâmetros cinéticos foi possível reconstruir as curvas teóricas de conversão (α) e taxa de conversão (da/dt) em função da temperatura e compará-las às curvas experimentais, isso para verificar a eficiência com a qual os dados cinéticos obtidos conseguem prever o comportamento experimental da pirólise das CGG.

A plotagem das curvas experimentais e teóricas foi realizada para as taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 K/min, como está mostrado na Figura 29.

Figura 29 - Curvas teóricas e experimentais da pirólise das CGG.



Fonte: elaborado pelo autor, 2023.

Nota: a) Conversão (α) em função da temperatura; b) Taxa de conversão (da/dt) em função da temperatura.

As curvas teóricas se basearam no modelo de reação D2.

A comparação entre as curvas, em cada gráfico, foi realizada por meio do cálculo de seus desvios percentuais médios (DPM) para cada taxa de aquecimento, empregando-se as Equações 29 e 30, e o resultado é expresso na Tabela 7.

Tabela 7 – DPM entre α e da/dt teóricas e experimentais.

Taxas de aquecimento K/min	DPM (%)	
	Conversão (α)	Taxa de conversão (da/dt)
5	1,39	6,16
10	0,86	4,64
15	1,01	4,40
20	1,05	5,57

Fonte: elaborado pelo autor, 2023.

Os dados de taxa de conversão (da/dt) apresentaram desvios maiores em relação à conversão (α). Isso pode ser explicado pelo próprio formato da curva de taxa, que é originado de dados diferenciais, o que por sua vez, tornam as curvas mais sensíveis em representar reações de decomposição de etapa única, como abordado pelos dados teóricos. Porém, as curvas teóricas em função da temperatura apresentaram boa concordância com os resultados experimentais e os valores de DPM obtidos na Tabela 7 são comuns para representar a pirólise de biomassa usando a tríplice cinética (LOPES; TANNOUS, 2020).

A fim de investigar a cinética de decomposição térmica da fibra de coco, Lopes e Tannous (2020) empregaram métodos isoconversionais e MRPI. Os experimentos de TG foram realizados utilizando quatro taxas de aquecimento (5 – 20 °C/min) em atmosfera de nitrogênio. Os resultados dos métodos isoconversionais utilizados indicaram E_{α} com valores médios de 179,4 kJ/mol, 174,4 kJ/mol, 173,7 kJ/mol, 173,9 kJ/mol e 169,2 kJ/mol para FDM, OFW, CRM, STK e VKZ, respectivamente. O modelo de reação $[f(\alpha)]$ foi determinado por *masterplots*, cujo valor de E_{α} aplicado para obter as curvas experimentais e teóricas foi a média de VZK. A melhor representação da reação pirolítica se deu com o modelo de difusão tridimensional de Jader (D3). A linearização da equação de taxa pôde fornecer o parâmetro fator de frequência A e também a energia de ativação global (E_0), após a escolha de $f(\alpha)$, em que os valores obtidos foram $1,5 \times 10^8$ 1/s e 129,8 kJ/mol para A e E_0 , respectivamente. A comparação entre as curvas experimentais e teóricas de α e da/dt , para as taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 °C/min, mostrou DPM de 3,2 %, 2,7 % e 3,5 % para α , e 12,5 %, 13,3 %

e 13,2 % para da/dt . As autoras concluíram que esses resultados foram satisfatórios para descrever a cinética de reação global da biomassa (LOPES; TANNOUS, 2020).

Mishra e Bhaskar (2014) estudaram a cinética pirolítica de palha de arroz a partir de experimentos TG não isotérmicos em atmosfera de nitrogênio e seis taxas de aquecimento (5 – 40 °C/min). Foram utilizados métodos isoconversionais para avaliar E_α , dentre os quais o chamado método de VZK AIC (Vyazovkin isoconversional avançado) foi considerado mais adequado porque apresentou menos erros além de aproximações mais precisas. Devido à detecção de múltiplas etapas no processo de pirólise a decomposição foi dividida em dois estágios, cujos valores médios de E_α foram 155,79 e 236,74 kJ/mol para faixas de conversão de 5 – 60 % e 61 – 90 %, respectivamente. O modelo de reação e o fator pré-exponencial do processo foram estabelecidos pelo ECC e também com o uso de *masterplots*. O valor de $\ln A$ pelo ECC resultou em uma média de 32,53 1/s. E $f(\alpha)$ mostrou tendência geral para modelos de difusão de uma e duas dimensões D1 e D2. As previsões utilizando *masterplots* foram semelhantes àquelas do ECC (MISHRA; BHASKAR, 2014).

Com o objetivo de determinar a viabilidade da geração alternativa de energia a partir de resíduos, Siddiqui *et al.* (2020) trabalharam com cinco diferentes tipos de biomassa. Casca de coco com maior valor calorífico de 16,8 MJ/kg entre todas as amostras foi selecionada para análise cinética mais detalhada assumindo uma reação de etapa única. Os modelos isoconversionais FDM, OFW, KAS e STK foram escolhidos para estimar E_α , sendo que a média calculada de todos os quatro métodos em cada conversão foi substituída na equação de Kissinger para obter o fator de frequência. Já o modelo de reação foi previsto usando *masterplots* $z(\alpha)$ e método de ajuste de modelo usando o modelo de Sestak e Berggren. Os resultados mostraram que o valor médio da energia de ativação e do fator de frequência foram 109,90 kJ/mol e $4,37 \times 10^9$ 1/s, respectivamente. O modelo de reação $f(\alpha) = (1-\alpha)^{4,6654} [-\ln(1-\alpha)]^{-0,2}$ foi obtido, indicando o mecanismo de nucleação baseado em ordem para a casca de coco (SIDDIQI *et al.*, 2020).

Davi *et al.* (2022) investigaram o potencial de utilização da casca de noz pecã com base nas propriedades físico-químicas e sua adequação para conversão pirolítica em produtos bioenergéticos sob aspectos cinéticos e termodinâmicos. Os dados cinéticos experimentais obtidos utilizando TG não isotérmica foram interpretados usando uma abordagem na qual o comportamento geral da pirólise foi separado nos

respectivos eventos únicos de desvolatilização. Cada evento de desvolatilização foi analisado independentemente, e um trio cinético correspondente foi determinado. A partir do método STK, dentre os isoconversionais utilizados, a energia de ativação média para cada evento de desvolatilização foi de 100,73 kJ/mol (hemiceluloses), 124,82 kJ/mol (celulose) e 363,48 kJ/mol (lignina). Conforme estimado a partir do ECC, o fator de frequência foi encontrado como $5,50 \times 10^8$, $1,32 \times 10^9$ e $4,86 \times 10^{18}$ 1/min para hemiceluloses, celulose e lignina, respectivamente. E os mecanismos mais prováveis para a pirólise incluíram F2 para hemiceluloses, R3 para celulose e F11 para lignina. Por fim, os múltiplos tripletos cinéticos obtidos foram combinados na forma de uma expressão cinética somativa, que provou ser uma ferramenta matemática robusta para reproduzir com precisão as curvas experimentais de taxa de conversão, com $R^2 > 0,96$ (DAVI *et al.*, 2022).

Tibola *et al.* (2022) também reconstruíram curvas teóricas e experimentais de conversão (α) e taxa de conversão ($d\alpha/dt$) em função da temperatura para a pirólise de CGG, e também consideraram modelos de reação teóricos de etapa única, ou seja, as mesmas condições deste trabalho. No entanto, seus DPM's entre as curvas teóricas e experimentais foram maiores que os deste trabalho. Para os dados de α e $d\alpha/dt$, respectivamente, foram encontrados DPM's de 6,70 %, 1,86 %, 1,74 % e 2,21 % e 17,87 %, 9,24 %, 9,83 % e 8,57 %, para as taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 K/min. Esses valores foram superiores aos deste trabalho em média 290 e 219 %, para α e $d\alpha/dt$, respectivamente. Esse fato pode indicar que os métodos escolhidos por este trabalho para se estimar os valores de A (efeito de compensação cinética) e $f(\alpha)$ (reconstrução numérica) na composição da tríplice cinética levaram a maior acurácia na previsão do comportamento pirolítico das CGG.

Apesar de levar em consideração modelos de reação de etapa única, os quais não são os mais precisos para descrever a degradação térmica de biomassa, a representação do modelo cinético obtida para a pirólise das CGG deste trabalho foi considerada satisfatória, uma vez que apresentou baixos desvios. Esse fato indica que a tríplice cinética estimada por meio de métodos isoconversionais aliados ao efeito de compensação cinética é adequada para a representação reacional da pirólise de materiais heterogêneos apesar do desenvolvimento teórico para materiais homogêneos. Tal técnica, indicada pelo ICTAC, permite a obtenção de equacionamento único para materiais heterogêneos, o que facilita a simulação

numérica e computacional do processo de pirólise, em comparação com modelos multirreacionais, como o modelo de reações paralelas e independentes.

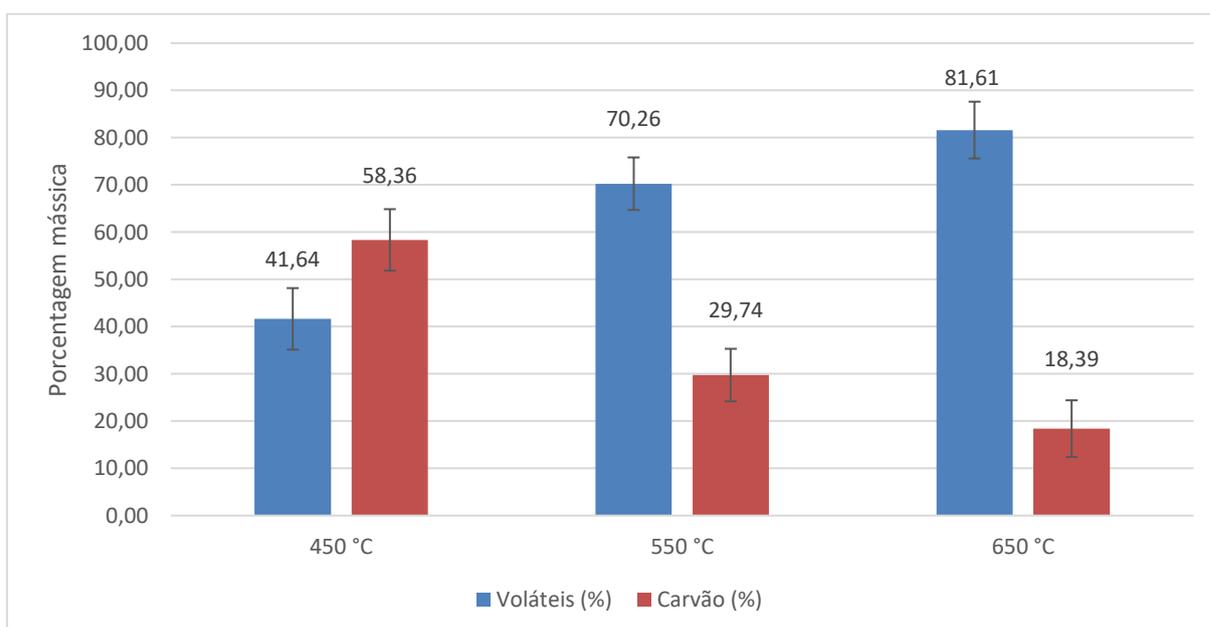
5.4 PIRÓLISE ANALÍTICA

As cascas de grãos de girassol (CGG) foram submetidas a quatro condições de pirólise analítica a saber: puras em atmosfera de hélio (CGHe); puras em atmosfera de hidrogênio (CGHi); com zeólita HZSM-5 (*ex-situ*) em atmosfera de hélio (CG-ZeHe); e com zeólita HZSM-5 (*ex-situ*) em atmosfera de hidrogênio (CG-ZeHi). Para cada uma dessas condições pirolíticas foram realizados testes nas temperaturas de 450, 550 e 650 °C. A seguir são apresentados os resultados destes testes com suas devidas discussões.

5.4.1 CGG puras em atmosfera inerte

A partir das diferenças entre a massa inicial de biomassa e a massa ao final da pirólise foi possível estabelecer a quantidade de voláteis e de carvão, em massa, formados no processo. A Figura 30 apresenta os resultados para cada temperatura de reação.

Figura 30 - Fração de voláteis e carvão formados a partir de CGHe.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

É possível notar que com o aumento da temperatura de reação a fração de voláteis aumentou, tendo o seu rendimento praticamente dobrado partindo de 450 °C (42 %) para 650 °C (82 %). Conseqüentemente, o rendimento de carvão diminuiu consideravelmente com o aumento da temperatura de reação, saindo de 58 % na temperatura de 450 °C para 18 % aos 650 °C.

Um dos fatores mais importantes ao se analisar o comportamento de pirólise rápida é a influência da temperatura. Considerando que o principal objetivo desse sistema pirolítico é a obtenção de bio-óleo, e por outro lado, que não é possível recolher esse produto em um sistema Py-GC/MS, mas apenas mensurar a quantidade de produtos voláteis (condensáveis e não condensáveis) formados, os resultados acima indicam que a temperatura de 650 °C foi mais eficiente na obtenção de produtos voláteis.

Estudos apontam que os maiores rendimentos de produtos obtidos a partir de pirólise rápida de biomassa são aproximadamente 10 – 15 % de biocarvão e 85 – 90 % de compostos voláteis, incluindo bio-óleo e gases permanentes. Em baixas temperaturas os produtos sólidos (carvão) são favorecidos, pois ainda é baixa a extensão da degradação primária da biomassa, e em temperaturas mais altas o rendimento de carvão é prejudicado, uma vez que ele pode ser gaseificado ou degradado termicamente por reações secundárias. Em relação à formação de bio-óleo, este é maximizado em temperaturas de 400 – 550 °C, acima de 600 °C esse produto pode também sofrer gaseificação por degradação térmica secundária (AKHTAR; KREPL; IVANOVA, 2018; KAN; STREZOV; EVANS, 2016; YOGALAKSHMI *et al.*, 2022; ZADEH *et al.*, 2020). É sugerido que para este estudo a maior composição de produtos voláteis na temperatura de 650 °C seja devido predominantemente ao craqueamento térmico primário, uma vez que o tempo de residência dos voláteis foram curtos o bastante para não promover reações secundárias em grande extensão.

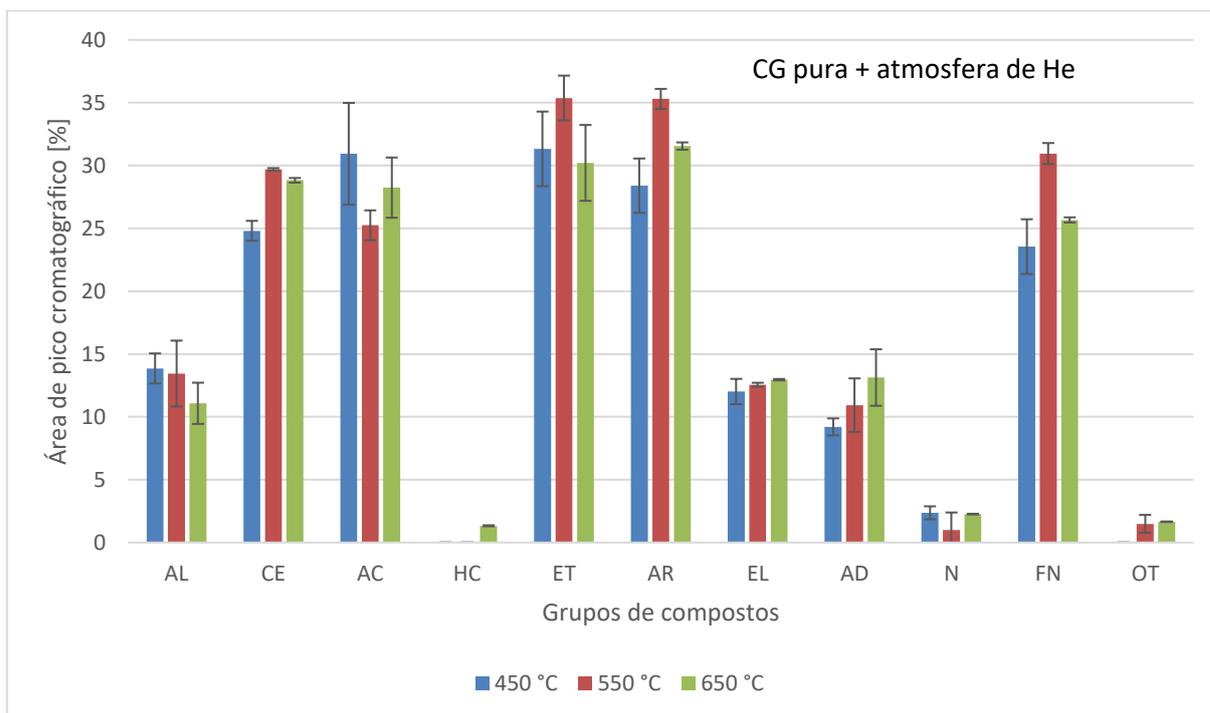
Onay (2007) trabalhando com pirólise rápida de sementes de *Pistacia khinjuk* em reator de leito fixo e atmosfera de nitrogênio para produzir bio-óleo, observou aumento na produção de compostos voláteis de 69 % para 87 %, quando a temperatura final foi aumentada de 400 °C para 700 °C. Lu *et. al* (2018) realizaram estudo de pirólise rápida analítica (Py-GC/MS) de várias biomassas lignocelulósicas

com a utilização de diversos catalisadores para obtenção de bio-óleo de alta qualidade; nos experimentos não catalíticos em atmosfera de hélio, quando a temperatura passou de 350 °C para 550 °C houve aumento na produção de compostos voláteis pela maior transferência de calor e reações de decomposição primária. Mourant *et al.* (2013) realizaram testes de pirólise rápida com cascas de eucalipto em reator de leito fluidizado com o objetivo de esclarecer os efeitos da temperatura nos rendimentos e composição do bio-óleo; foi observado em teste sob atmosfera inerte que o rendimento de carvão diminuiu de 63 % para 30 % em peso, com o aumento da temperatura de 300 °C para 580 °C. Zhang *et al.* (2015) trabalharam com pirólise rápida catalítica de biomassa herbácea; nos experimentos não catalíticos observaram que a área total de pico cromatográfico, representando o rendimento total de voláteis orgânicos, aumentou com o incremento da temperatura de pirólise (LU *et al.*, 2018; MOURANT *et al.*, 2013; ONAY, 2007; ZHANG *et al.*, 2015).

O sistema de micropirólise acoplado à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (Py-GC/MS) gerou como resultado cromatogramas, que indicaram a composição química dos produtos voláteis de reação. Os cromatogramas e suas réplicas, para cada temperatura de reação, são mostrados no Apêndice A. Para análise desses resultados foi considerada a área de pico cromatográfico dos compostos gerados, uma vez que, apesar de ser necessária a calibração com padrões para uma análise mais acurada, essa medida é considerada linear com sua quantidade e a porcentagem de área linear com seu conteúdo.

A partir dos cromatogramas foi construído o gráfico da Figura 31, o qual representa a composição química dos produtos voláteis obtidos da pirólise rápida das CGG puras em atmosfera inerte (hélio) para cada temperatura de reação (450, 550 e 650 °C); os compostos foram classificados e agrupados de acordo com seus grupos químicos em: álcoois (AL), cetonas (CE), ácidos carboxílicos (AC), hidrocarbonetos (HC), éteres (ET), aromáticos (AR), ésteres/lactonas (EL), aldeídos (AD), nitrogenados (N), fenóis (FN) e outros (OT).

Figura 31 - Grupos de compostos presentes nos voláteis da pirólise CGHe.



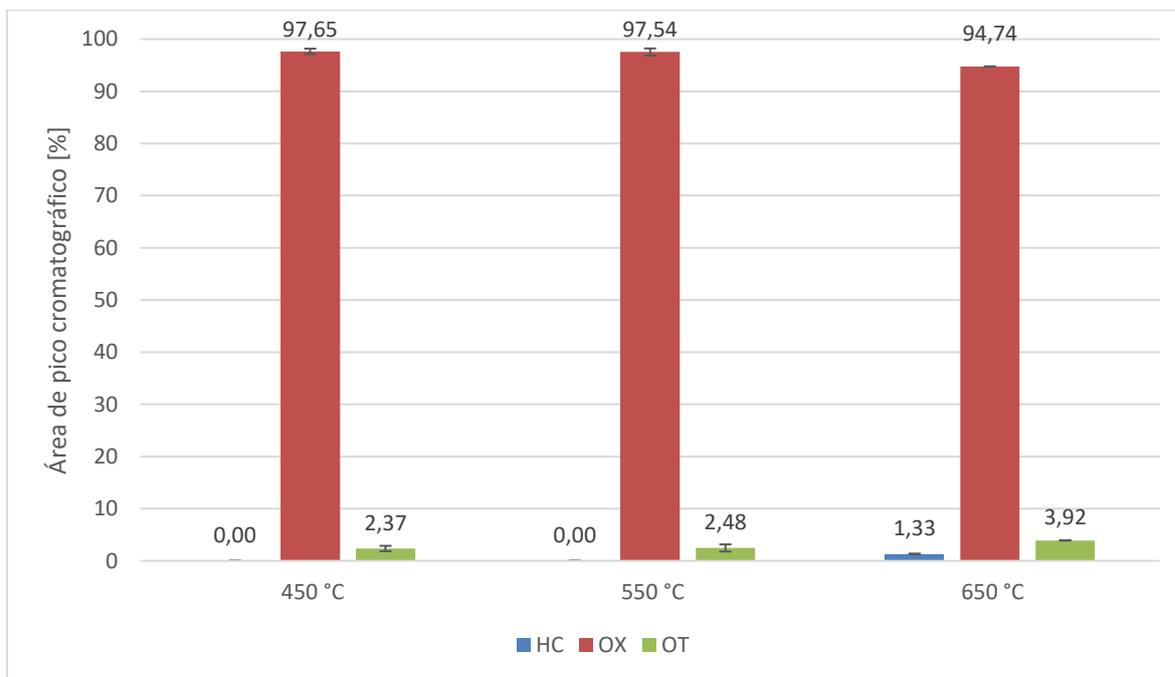
Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

Pode-se observar que não houve um padrão de variação no conteúdo dos grupos químicos em relação à variação de temperatura. Ainda assim, em relação ao aumento de temperatura, nota-se que a quantidade de álcoois diminuiu ligeiramente, saindo de 14 % de área de pico aos 450 °C para 11 % em 650 °C; os grupos dos ésteres/lactonas (EL) e aldeídos (AD) apresentaram ligeiro aumento de área de pico, em que EL registrou uma média de 12,5 % de área e AD partiu de 9 % em 450 °C para 13 % de área em 650 °C; em relação a CE, AC, ET, AR e FN é notável que todos apresentaram pouca variação em seus conteúdos, principalmente entre 450 e 650 °C, e com exceção de AC seus maiores valores de % de área de pico foram em 550 °C, para CE e FN esse valor foi de aproximadamente 30 %, e para ET e AR esse valor foi de 35 %, o grupo AC apresentou 31 % de área de pico em 450 °C.

A partir da Figura 31 também é possível constatar que os grupos químicos mais presentes nos produtos voláteis de pirólise foram CE, AC, ET, AR, e FN; por outro lado os grupos menos presentes foram AL, EL e AD. Vale destacar que praticamente não houve contribuição de hidrocarbonetos nos vapores pirolíticos, concluindo-se que quase todos os compostos presentes são oxigenados, o que está representado pela Figura 32, na qual para cada temperatura de reação estão distribuídos os valores de

áreas de picos cromatográficos das contribuições de hidrocarbonetos (HC), compostos oxigenados (OX) e outros (OT).

Figura 32 - Hidrocarbonetos x oxigenados (CGHe).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

A ausência de hidrocarbonetos e, por conseguinte, a alta presença de oxigênio nos produtos de reação voláteis sugere que um possível bio-óleo formado nessas condições teria propriedades indesejadas para ser utilizado como uma fonte alternativa de combustível de transporte. Tais propriedades, incluindo alta acidez, instabilidade química e baixo poder calorífico estão relacionadas principalmente a compostos oxigenados reativos como ácidos, aldeídos e cetonas (DICKERSON; SORIA, 2013).

Para uma análise individual e quantitativa, a Tabela 8 apresenta os principais compostos químicos contidos nos vapores de pirólise em cada temperatura de reação com seus respectivos valores médios de % de áreas de picos cromatográficos.

Tabela 8 – Principais compostos presentes nos voláteis CGHe.

Composto	450 °C	550 °C	650 °C
1 2,6-dimetoxi-4-[(E)-prop-1-enil]fenol	2,94 ±0,42	2,31 ±0,03	1,92 ±0,06

2	1,2-ciclopentanodiona	2,60	±0,18	3,55	±0,37	3,57	±0,07
3	3-metil-1,2-ciclopentanodiona	1,11	±0,07	3,49	± 0,73	2,72	±0,09
4	2,3-dihidro-1,4-dioxina	1,06	±0,04	0,39	± 0,54	-	-
5	2(5H)-furanona	0,84	±0,05	1,15	± 0,11	1,19	±0,07
6	2,3-butanodiona	2,60	±0,02	2,98	± 0,35	2,84	±0,04
7	3-etil-2-hidroxiciclopent-2-en-1-ona	-	-	1,80	± 0,98	1,15	±0,04
8	4-etenil-2-metoxifenol	4,06	±0,62	4,51	± 0,37	3,94	±0,17
9	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)propan-2-ona	1,03	±0,28	1,05	± 0,09	-	-
10	acetato de 2-oxopropil	2,55	±0,45	1,88	± 0,04	1,91	±0,10
11	1-hidroxi-2-propanona	7,19	±0,12	9,21	± 2,46	6,44	±0,19
12	2,6-dimetoxi-4-metilfenol	0,49	±0,05	0,98	± 0,40	-	-
13	Ácido acético	27,00	±1,51	17,95	± 0,94	16,96	±0,97
14	Ácido 2-acetiloxiacético	-	-	5,66	± 0,21	6,79	±0,05
15	Acetato de metila	5,52	±0,38	-	-	-	-
16	Acetona	-	-	-	-	1,45	±0,08
17	Creosol	0,25	±0,35	2,44	± 0,30	2,25	±0,11
18	Ciclopropilmetanol	3,57	±0,26	2,57	±0,44	1,83	±0,01
19	D-Alose	-	-	0,62	±0,88	1,85	±0,07
20	Furfural	4,05	±0,23	4,35	±0,04	4,55	±0,04
21	Metilglioxal	3,47	±0,01	1,85	±2,61	3,62	±0,25
22	Ácido oleico	3,56	±5,03	1,65	±2,33	3,98	±0,73
23	Fenol	1,76	±0,17	-	-	-	-
24	2,6-dimetoxi-fenol	1,82	±0,08	2,48	±0,18	1,76	±0,10
25	2-metoxi-fenol	2,17	±0,04	4,04	±0,16	3,81	±0,16
26	Cis-isoeugenol	4,08	±0,64	-	-	-	-
27	2-methoxy-5-[(E)-prop-1-enyl]phenol	-	-	-	-	1,00	±0,06
28	4-etenil-2,6-dimetoxifenol	3,19	±0,20	3,18	±0,04	2,49	±0,10

29	Metil 2-oxopropanoato	1,78	±0,13	2,51	±0,18	3,08	±0,08
30	Succinaldeído	-	-	3,01	±0,23	2,54	±0,32
31	Tolueno	-	-	-	-	1,33	±0,04
32	Trans-isoeugenol	-	-	3,46	±0,07	2,82	±0,09
33	Vanilina	0,99	±0,09	1,17	±0,06	1,25	±0,06

Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

A partir da Tabela 8 observa-se que os compostos que apresentaram os maiores valores de % de área de pico (acima de 5 %) foram quase os mesmos para as temperaturas estudadas; ácido acético foi o composto que apresentou os maiores valores individuais em todas as temperaturas e tendeu a menores rendimentos com o incremento de temperatura, saindo de 27 % de área em 450 °C para 17 % em 650 °C; a segunda maior contribuição foi do composto 1-hidroxi-2-propanona, o qual indicou seu maior valor de % de área (9 %) aos 550 °C; o composto ácido 2-acetiloxiacético não foi detectado em 450 °C, mas em 650 °C mostrou 6,8 % de área de pico; e o acetato de metila, por sua vez, foi detectado apenas na temperatura de 450 °C com um valor de 5,5 % de área de pico cromatográfico.

Vale ressaltar ainda que alguns compostos fenólicos individualmente contribuíram muito para a composição dos vapores de pirólise. O composto fenólico que mais se destacou foi o 4-etenil-2-metoxifenol, o qual foi detectado em todas as temperaturas de reação e apresentou uma média de 4,2 % de área de pico. Outro composto que cabe destacar é o furfural, este aldeído aromático também esteve presente em todas as temperaturas e para todas elas com mais de 4 % de valor de área de pico cromatográfico.

Se não todos, a maioria desses compostos químicos presentes nos vapores pirolíticos das CGG são oriundos dos três principais constituintes de biomassa lignocelulósicas, ou seja, celulose, hemiceluloses e lignina. O ácido acético, que é ao mesmo tempo um dos principais compostos e também o ácido orgânico mais abundante em bio-óleos provenientes da pirólise rápida de biomassa lignocelulósica é produzido principalmente pela pirólise da holocelulose. Na pirólise da hemicelulose o grupo O-acetil pode ser liberado tanto da xilose quanto pela abertura do anel dos intermediários para produzir ácido acético. A celulose sofre despolimerização durante

a pirólise para produzir levoglucosana e, em seguida, sua cisão produz ácido acético como sub-produto. Além disso, esse ácido orgânico pode se formar por craqueamento adicional do grupo acetil na cadeia alifática dos componentes da lignina (HOU; LI; ZHANG, 2021; OH; CHOI; KIM, 2017; PSARRAS *et al.*, 2019).

A separação do ácido acético de bio-óleos pode ser realizada por vários métodos tais como destilação, filtração por membranas, CO₂ supercrítico e extração líquido-líquido. Um dos aspectos mais importantes na utilização desses métodos é a recuperação do produto, que é um processo complicado e dispendioso em energia. Além disso, a complexidade dos líquidos de pirólise representa o principal desafio na maximização dos rendimentos de ácido acético de qualquer um desses processos (SARCHAMI; BATTA; BERRUTI, 2021).

O ácido acético é um dos componentes mais demandados na indústria para a produção de alimentos, produtos farmacêuticos, polímeros e corantes. Ele é frequentemente usado como reagente químico para a produção de compostos como monômero de acetato de vinila, ácido tereftálico, sendo estes seus principais usos, além de anidrido acético, vinagre e muitos outros materiais poliméricos (SARCHAMI; BATTA; BERRUTI, 2021).

O composto 1-hidroxi-2-propanona (acetol) é obtido a partir da celulose, em que a clivagem da ligação glicosídica 1,4 e rearranjo intramolecular das unidades monoméricas, juntamente com mecanismo de craqueamento, fornecem fragmentos de quatro carbonos remanescentes, que por sua vez são precursores na formação deste composto através de outras reações de rearranjo (LU *et al.*, 2011b; SHEN *et al.*, 2015; SHEN; GU; BRIDGWATER, 2010b).

O acetol pode ser separado do bio-óleo por extração líquido-líquido, porém esse método apresenta baixa eficiência. Para tentar melhorar esse processo estudos têm sido realizados utilizando líquidos iônicos como solvente. A utilização do acetol é principalmente como intermediário químico para várias reações em diversas áreas, entre as quais se destacam a indústria química, alimentícia, têxtil e cosmética (LI; KERSTEN; SCHUUR, 2017; MOHAMAD; AWANG; YUNUS, 2011).

O furfural é produzido principalmente pela degradação térmica das hemiceluloses, embora também possa ser produzido pela degradação térmica da celulose. Na pirólise da celulose primeiro ocorre a quebra de sua unidade básica, seguida da abertura de anel e posterior desidratação, levando ao furfural. Nas

hemiceluloses, o xilano primeiro despolimeriza e, em seguida, suas cadeias ramificadas são clivadas e removidas juntamente com os substituintes, resultando em furfural (FAN *et al.*, 2019; QIU *et al.*, 2022).

Este composto pode ser extraído do bio-óleo por destilação a vapor sob alta pressão, pervaporação com membranas de osmose reversa e resinas sintéticas de adsorção/dessorção. O furfural é considerado um dos compostos mais valiosos do bio-óleo e uma matéria-prima fundamental da química fina; amplamente aplicado como solvente orgânico e na produção de aditivos alimentares e de combustíveis, borracha sintética, plásticos, medicamentos, pesticidas e outras indústrias (CHEN *et al.*, 2017; CHOI; NAM; CAPAREDA, 2019; FAN *et al.*, 2019; LU *et al.*, 2011a; SAGEHASHI, 2007; YANG *et al.*, 2013).

Os compostos fenólicos possuem anéis aromáticos substituídos por hidroxila e são derivados principalmente da decomposição da lignina. A pirólise da lignina inclui basicamente três etapas: exposição de grupos hidroxila fenólicos, formação de fragmentos de monômeros e remoção de cadeias laterais. Devido à estrutura composta, diversos produtos fenólicos podem ser gerados a partir da lignina e há uma forte correlação estrutural entre a lignina e os fenólicos resultantes (HU *et al.*, 2022).

A separação de compostos fenólicos do bio-óleo pode ser realizada por diversos métodos, entre os quais estão destilação a vapor, extração com fluido supercrítico e extração com solvente sendo o mais utilizado. Esses produtos fenólicos são amplamente utilizados nas áreas de energia, produtos químicos, alimentos e medicamentos, para preparar combustíveis, aditivos de combustível, adesivos, plásticos, inseticidas, surfactantes e vários outros produtos (FARDHYANTI *et al.*, 2022; HU *et al.*, 2022; LU *et al.*, 2013).

Carvalho *et al.* (2017) realizaram pirólise rápida de bagaço de sorgo doce, com temperatura de 550 °C e atmosfera de nitrogênio, em uma unidade de leito fluidizado e compararam os resultados obtidos com os produtos de pirólise analítica. A análise de vapores gerados em pirólise analítica mostrou que os principais compostos detectados nos cromatogramas foram ácido acético, isopreno, piruvato de metila, furfural, 2,3-dihidrobenzofurano, 4-hidroxi-3-metilacetofenona e 5-hidroximetilfurfural (CARVALHO *et al.*, 2017).

Oliveira, Cardoso e Ataíde (2015) também compararam os produtos obtidos de pirólise rápida em reator de leito fluidizado e pirólise analítica. A biomassa em questão

foi casca de soja. Nos experimentos de pirólise analítica esse material foi submetido a variadas temperaturas finais (450, 550, 650 e 750 °C) e atmosfera de hélio; o ácido acético foi um dos compostos com maior % de área de pico cromatográfico, especialmente em baixas temperaturas; tetradecano foi outro composto expressivo, exceto em 750 °C; com incremento de temperatura o composto glioxal aumentou sua % de área de pico consistentemente; alguns hidrocarbonetos só apareceram em temperaturas mais elevadas, tais como benzeno e tolueno; furfural foi mais presente em baixa temperatura; e compostos fenólicos tiveram pouca contribuição nos vapores pirolíticos (OLIVEIRA; CARDOSO; ATAÍDE, 2015).

Davi *et al.* (2022) detalharam as características de composição dos produtos voláteis da pirólise da casca de noz-pecã por Py-GC/MS para avaliar seu potencial na produção de produtos químicos de base biológica. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 450, 550 e 650 °C e sob atmosfera de hélio. Os produtos orgânicos identificados nos vapores pirolíticos revelaram que compostos oxigenados tiveram sua concentração relativa diminuída quando a temperatura final de pirólise foi aumentada de 550 para 650 °C; em 450 °C os grupos oxigenados polares apresentaram suas maiores concentrações, cujos compostos mais abundantes foram ácidos carboxílicos (34,03 %), fenóis (10,18 %), cetonas (10,05 %), aldeídos (5,42 %) e ésteres (4,34 %); o teor de furanos diminuiu de 3,57 para 1,83 % quando a temperatura final de pirólise foi aumentada de 450 para 650 °C; a concentração relativa de hidrocarbonetos aumentou com o incremento de temperatura, apresentando seus máximos valores em 650 °C, tanto para hidrocarbonetos alifáticos (58,93 %) quanto aromáticos (5,46 %) (DAVI *et al.*, 2022).

Bensidhom *et al.* (2021) realizaram a pirólise rápida de semente de tamareira em diferentes temperaturas (450, 500 e 600 °C) para estudar o efeito desta variável na distribuição dos produtos, os quais foram analisados por meio de Py-GC/MS. Em relação à % de área de pico cromatográfico, os principais compostos obtidos foram açúcares anidros (até 23 % a 450 °C), ácidos (até 20 % a 500 °C), cetonas (até 17 % a 600 °C), furanos (até 14 % a 500 °C), fenóis (até 4 % a 500 °C), além de muitos outros compostos, como aldeídos, álcoois, éteres, derivados de pirano, hidrocarbonetos e compostos contendo N e S (BENSIDHOM *et al.*, 2021).

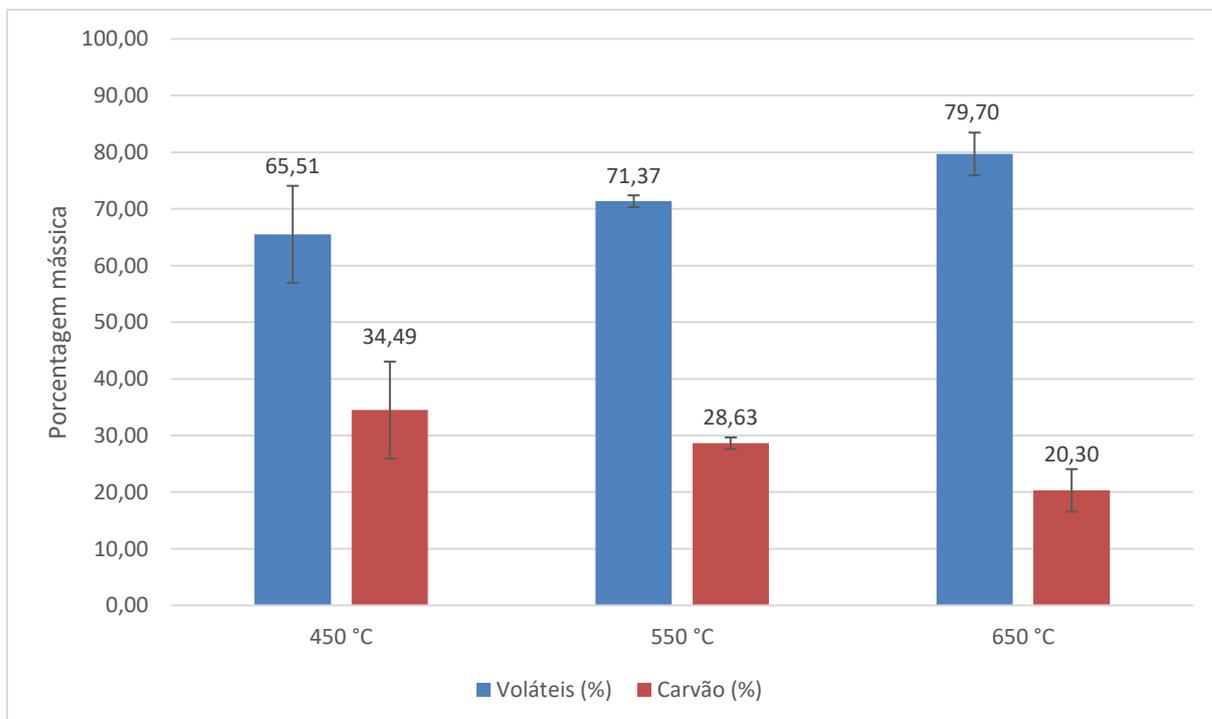
Casoni, Gutierrez e Volpe (2019) trabalharam com CGG promovendo sua pirólise rápida a fim de transformar esse resíduo em um líquido rico em produtos

valiosos. A pirólise foi realizada em reator vertical, a 450 °C sob atmosfera de N₂. O bio-óleo resultante foi analisado por GC/MS e apresentou em sua composição (% de área) os principais produtos: ácido acético (43 %); furfural (12 %); 2-metil-4-propanol, diacetato de 1,2-etanodiol, 2,3-butanodiona (todos com 6 %); e 2-metoxifenol (guaiacol) (5 %); além de menores quantidades de cetonas, fenóis e ácidos. Os autores observaram que este bio-óleo é altamente instável no tempo de armazenamento, pois duas fases são formadas devido à repolimerização dos metoxifenóis. Por fim, concluíram que como no caso de outros bio-óleos pirolíticos de material lignocelulósico, este líquido não poderia ser considerado na prática para a obtenção de bioprodutos (CASONI; GUTIERREZ; VOLPE, 2019).

5.4.2 CGG puras em atmosfera de hidrogênio

A Figura 33 representa, em massa, as porções de material volátil e carvão formadas durante a hidropirólise rápida das CGG em cada temperatura de reação (450, 550 e 650 °C).

Figura 33 - Fração de voláteis e carvão formados a partir de CGHi.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

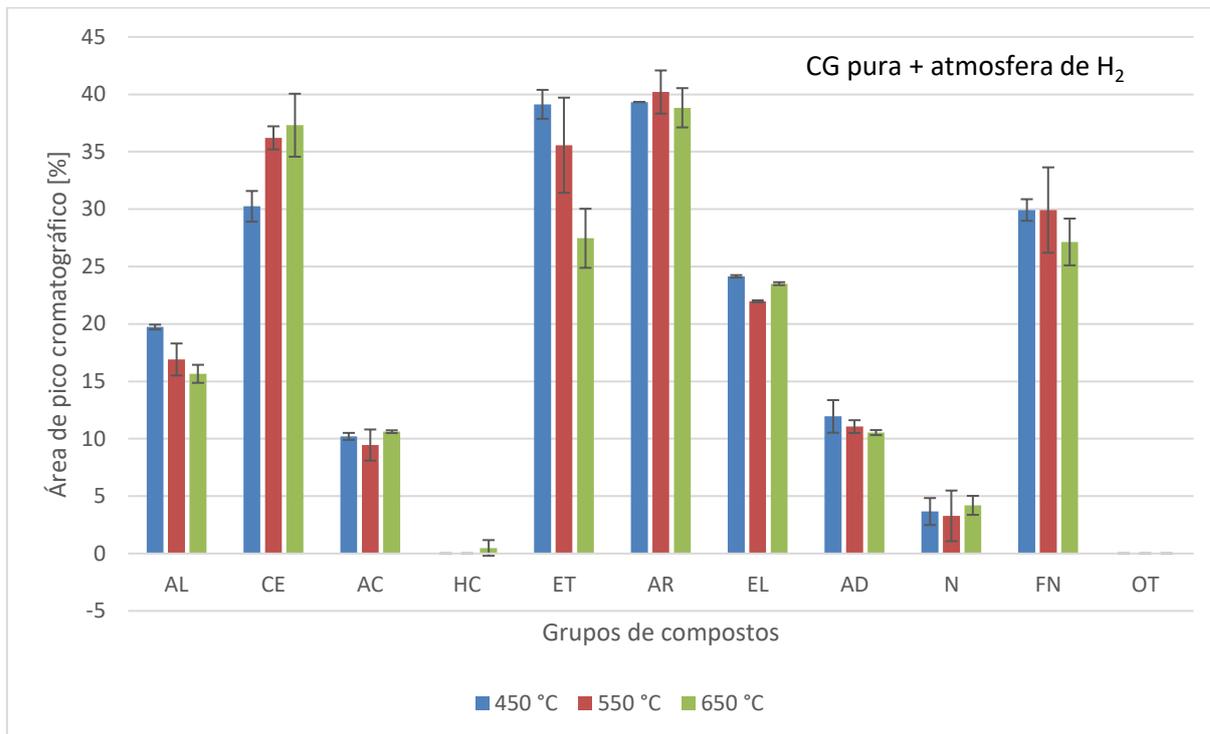
De modo similar ao que ocorreu com as amostras de CGHe o aumento de temperatura de reação promoveu maior rendimento de produtos voláteis e menor rendimento de carvão. A temperatura de 650 °C foi a mais eficiente na produção de voláteis, atingindo um rendimento em torno de 80 %.

Entretanto, uma diferença significativa em relação as amostras CGHe pode ser observada para a temperatura de 450 °C. Nessa temperatura os resultados para CGHe se mostraram invertidos, apresentando maior rendimento de carvão (59 %) em vez de voláteis (42 %) (ver Figura 30). Esse fato indica que sob atmosfera de hidrogênio todas as temperaturas de reação desse estudo são favoráveis a maior produção de voláteis frente ao carvão. Uma possível explicação para essa discrepância com os resultados das CGHe é que o hidrogênio em temperatura mais baixa (450 °C) foi capaz de auxiliar na degradação térmica primária da biomassa em maior extensão e assim aumentou a formação de produtos voláteis.

O sistema Py-GC/MS resultou em cromatogramas que indicaram a composição química dos voláteis pirolíticos e sua análise é baseada na % de área de pico cromatográfico. Os cromatogramas e suas réplicas, para cada temperatura de reação, são mostrados no Apêndice B.

A Figura 34 apresenta os compostos formados durante a pirólise CGHi agrupados e classificados de acordo com as suas respectivas funções orgânicas em cada temperatura de reação.

Figura 34 - Grupos de compostos presentes nos voláteis da pirólise CGHi.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

Os resultados mostram que não houve comportamento padrão para a distribuição dos grupos orgânicos com o aumento da temperatura. Tanto os álcoois (AL) quanto os éteres (ET), aldeídos (AD) e fenólicos (FN) tiveram uma diminuição de % de área de pico com o aumento da temperatura. O grupo ET foi o mais expressivo quanto à diminuição de % de área de pico, saindo de 39 % (450 °C) para 27 % (650 °C); o grupo AL apresentou sua maior contribuição aos 450 °C (20 % de área de pico); e o grupo FN aos 650 °C apresentou 27 % de área de pico.

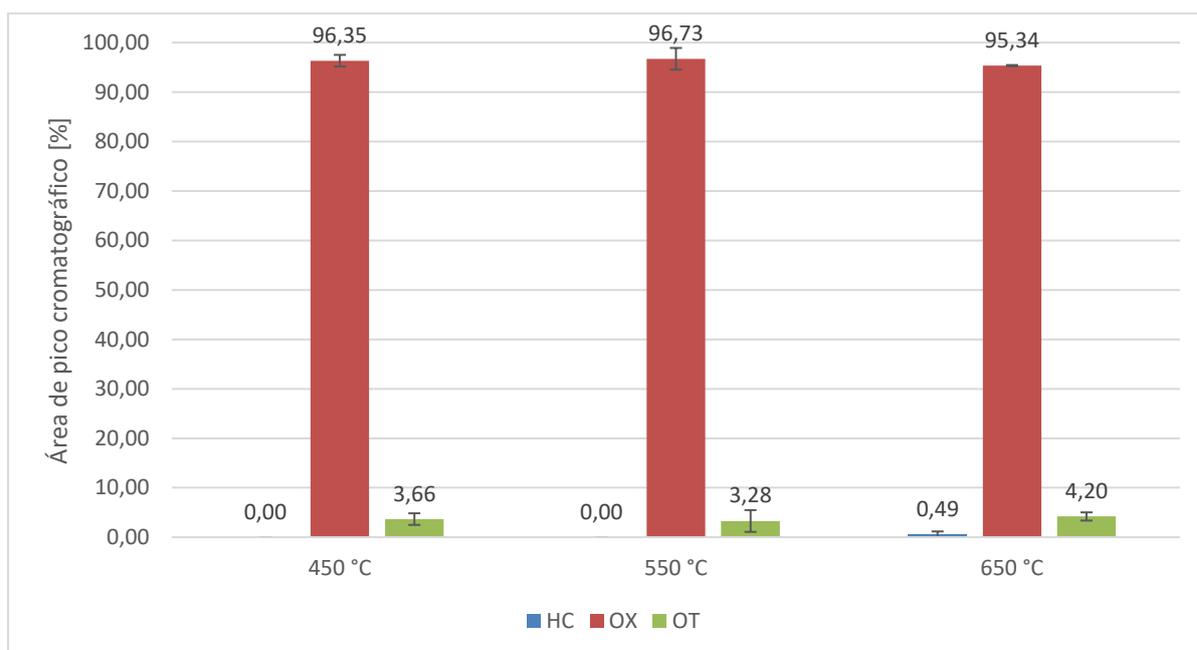
O grupo das cetonas (CE) foi o único que mostrou, de forma mais expressiva, aumento de % de área de pico com o aumento de temperatura, saindo de 30 % (450 °C) para 37 % (650 °C). Para os grupos dos ácidos carboxílicos (AC), aromáticos (AR), ésteres/lactonas (EL) e nitrogenados (N) o aumento de temperatura de reação não provocou alteração significativa em suas contribuições de % de área de pico. Os grupos AC, EL e N apresentaram em média 10, 23 e 4 % de área de pico, respectivamente. O grupo AR foi o que demonstrou a maior contribuição de % de área de pico nos experimentos em geral, alcançando uma média de 39 %.

Uma comparação deste experimento (CGHi) com os experimentos CGHe, quanto à distribuição dos grupos orgânicos presentes nos compostos identificados,

revela que sob atmosfera de hidrogênio os grupos AL, CE, AR, EL e N apresentaram maior % de área de pico em todas as temperaturas de reação; ET e FN demonstraram aumento de % de área de pico na temperatura de 450 °C; já o grupo AC apresentou queda relevante na % de área de pico em todas as temperaturas.

Porém há uma semelhança entre os experimentos CGHi e CGHe em relação ao conteúdo de hidrocarbonetos (HC). Ambas as condições experimentais não favoreceram a produção desses compostos, o que pode ser verificado no caso CGHi pela Figura 34 e também pela Figura 35, a qual indica exclusivamente a % de área de pico cromatográfico para HC, oxigenados (OX) e outros compostos (OT) em cada temperatura de reação.

Figura 35 - Hidrocarbonetos x oxigenados (CGHi).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

Apesar da atmosfera reativa de hidrogênio os compostos orgânicos voláteis não foram desoxigenados. Segundo alguns estudos isso pode ter ocorrido pois uma desoxigenação efetiva requer pressões de hidrogênio mais elevadas (em torno de 30 bar) em que haja radicais de hidrogênio reativos suficientes para converter compostos oxigenados em hidrocarbonetos e água (MACHADO *et al.*, 2018; RESENDE, 2016; THANGALAZHY-GOPAKUMAR *et al.*, 2011).

Machado *et al.* (2018) realizaram hidropirólise rápida de madeira de pinho canadense, sob fluxo de H₂ a pressão atmosférica e temperatura de 500 °C. Os

vapores pirolíticos foram analisados em um sistema GC/MS e mostraram a formação de grandes quantidades de produtos oxigenados, incluindo 9 % de ácidos, 38 % de compostos contendo carbonila, 12 % de furanos e 28 % de fenóis (MACHADO *et al.*, 2018).

Estudos de hidropirólise rápida de biomassa residual em um reator de leito fluidizado pressurizado realizados por Dayton *et al.* (2013) mostraram quase nenhuma desoxigenação a 400 °C ao usar material inerte no leito e uma baixa pressão parcial de H₂ (0,5 – 3,0 bar). O bio-óleo resultante continha 35 – 39 % em peso de oxigênio em comparação com 38 – 40 % em peso de oxigênio após a pirólise rápida em N₂ (DAYTON *et al.*, 2013).

Jan *et al.* (2015) trabalharam com hidropirólise rápida catalítica de lignina de *Álamo* a fim de produzir cicloalcanos. Os experimentos analisaram o efeito da proporção de catalisador para lignina, pressão parcial de H₂ e temperatura nos rendimentos de hidrocarbonetos. Os testes realizados sem catalisador e a pressão atmosférica revelaram que os produtos de reação são essencialmente os mesmos da pirólise em atmosfera inerte (He), com compostos fenólicos sendo os produtos primários, e apenas vestígios de hidrocarbonetos aromáticos (JAN *et al.*, 2015).

Hidropirólise rápida catalítica de algas marinhas foi realizada por Hu *et al.* (2021) com o objetivo de conversão para combustíveis líquidos. Foram analisados o efeito de H₂ em comparação com N₂ em um leito fixo, além do efeito do H₂ com catalisadores, por meio dos grupos funcionais e componentes presentes no bio-óleo. Os resultados indicaram que o hidrogênio tem pouco efeito na ausência do catalisador. Enquanto os anidroaçúcares e fenóis foram reduzidos e o teor de álcoois exibiu um aumento nos testes sem catalisador/H₂, o teor de substâncias contendo N, hidrocarbonetos em cadeia, aromáticos, furanos, aldeídos de pequeno peso molecular e cetonas permaneceu quase inalterado, em comparação com N₂ (HU *et al.*, 2021).

Venkatesan *et al.* (2018) estudaram a produção de hidrocarbonetos aromáticos por meio da hidropirólise rápida de biomassas seguida de atualização catalítica. Os experimentos foram realizados a 500 °C em um sistema Py-GC/MS. Uma comparação entre a pirólise rápida em atmosfera inerte de madeira de *Pinus* com hidropirólise rápida demonstrou que ambas as condições reacionais apresentaram tendências semelhantes, sendo que a última produziu 28 % de fenóis, 50 % de oxigenados e 16 % de furanos. Os pesquisadores concluíram que não houve efeito do gás

H₂ na composição do pirolisado na ausência de um catalisador (VENKATESAN *et al.*, 2018).

A Tabela 9 lista os principais compostos orgânicos identificados nos produtos voláteis da hidropirólise rápida CGHi em cada temperatura de reação, a qual fornece informações individuais sobre a distribuição média dos produtos com base em suas % de área de pico.

Tabela 9 – Principais compostos presentes nos voláteis CGHi.

Composto		450 °C		550 °C		650 °C	
1	1,2-ciclopentanodiona	5,17	±0,01	4,58	±0,02	4,44	±0,18
2	2,3-dihidro-1,4-dioxina	2,09	±0,00	1,32	±0,01	1,29	±0,21
3	4-etil-3,4-di-hidro-2H-pirrol	-	-	0,60	±0,84	1,58	±0,45
4	2(5H)-furanona	3,23	±0,06	3,49	±0,05	3,08	±0,17
5	2,3-butanodiona	1,61	±0,32	-	-	-	-
6	2-butenal	-	-	-	-	1,36	±0,15
7	2-hidroxi-3-metilciclopent-2-en-1-ona	2,87	±0,23	5,00	±0,16	4,73	±0,25
8	Furan-2-ilmetanol	2,27	±0,04	1,22	±1,72	2,42	±0,21
9	4-etil-2-metoxifenol	3,10	±0,35	2,57	±1,41	1,99	±0,67
10	2-metoxi-5-metilfenol	-	-	2,80	±0,00	2,85	±0,15
11	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)propan-2-ona	1,91	±0,22	1,88	±0,25	1,60	±0,11
12	Acetato de 2-oxopropil	3,16	±0,07	3,23	±0,08	3,42	±0,15
13	1-hidroxi-2-propanona	8,69	±0,39	9,73	±0,45	10,43	±0,58
14	4-ciclopenteno-1,3-diona	1,19	±0,07	1,37	±0,03	1,67	±0,17
15	Ácido 2-acetiloxiacético	9,33	±0,18	8,41	±0,11	10,62	±0,12
16	Ácido 4-hidroxibutanóico	0,88	±0,12	-	-	-	-
17	Creosol	2,98	±2,75	-	-	-	-
18	Ciclopropilmetanol	6,45	±0,01	3,53	±0,12	2,81	±0,01
19	1-(furan-2-il)etanona	0,84	±0,09	1,41	±0,04	1,85	±0,40
20	Eugenol	2,82	±2,02	2,08	±0,30	1,65	±0,08
21	Furfural	5,70	±0,01	5,67	±0,25	6,22	±0,04
22	p-cresol	-	-	-	-	2,55	±0,25
23	Fenol	2,55	±0,34	4,28	±0,33	4,62	±0,01
24	2,6-dimetoxi-fenol	2,52	±0,08	2,15	±0,28	1,58	±0,10
25	2,6-dimetoxi-4-prop-2-enilfenol	3,19	±0,58	2,35	±0,53	-	-

26	2-metoxi-fenol	2,65	±0,21	4,20	±0,81	4,76	±0,37
27	Cis-isoegenol	1,48	±0,01	-	-	-	-
28	2-metilfenol	-	-	-	-	1,88	±0,07
29	4-etenil-2,6-dimetoxifenol	3,23	±0,08	2,62	±0,00	2,10	±0,02
30	Propanal	3,39	±0,28	-	-	-	-
31	Metil 2-oxopropanoato	4,17	±0,08	5,56	±0,01	5,98	±0,28
32	Vanilina	2,11	±0,06	2,00	±0,03	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

Os resultados indicam que os compostos de maior rendimento em todas as temperaturas de reação foram o 1-hidroxi-2-propanona (acetol) e o ácido 2-acetiloxiacético. O furfural apresentou tendência semelhante, exceto para 450 °C. O aumento de temperatura não provocou substanciais mudanças na produção desses compostos, porém foi nas temperaturas mais elevadas (650 °C) que eles apresentaram seus maiores rendimentos, sendo de 10,62 %, 10,43 % e 6,22 % de área de pico as contribuições de ácido 2-acetiloxiacético, acetol e furfural, respectivamente.

Em 450 °C também se destacaram os compostos 1,2-ciclopentanodiona e ciclopropilmetanol, cada um com 5,17 % e 6,45 % de área de pico, respectivamente. Ambos os compostos tiveram seus rendimentos diminuídos com incremento de temperatura. Em 550 °C outro composto apresentou rendimento elevado, o 2-hidroxi-3-metilciclopent-2-en-1-ona (cicloteno) obteve 5 % de área de pico, sendo que nas temperaturas extremas (450 e 650 °C) seu rendimento foi menor. Vale ainda mencionar o composto metil 2-oxopropanoato (metil piruvato) cuja a participação nos pirolisados foi significativa também; este orgânico aumentou seu rendimento com incremento de temperatura, sendo que aos 650 °C contribuiu com 5,98 % de área de pico.

Os produtos cicloteno (i), 1,2-ciclopentanodiona (ii) e ciclopropilmetanol (iii) são provavelmente originados da celulose por meio de reações como despolimerização, craqueamento, abertura de anel e rearranjo. As cetonas (i) e (ii) contam com propriedades antioxidativas; já o álcool (iii) é considerado um composto perigoso, pois ele é inflamável, corrosivo, irritante e prejudicial à saúde. No entanto, esses compostos podem ser utilizados tanto em farmacologia e medicina quanto como intermediários em sínteses orgânicas. Além disso, (i) é uma essência comestível e pode ser utilizado

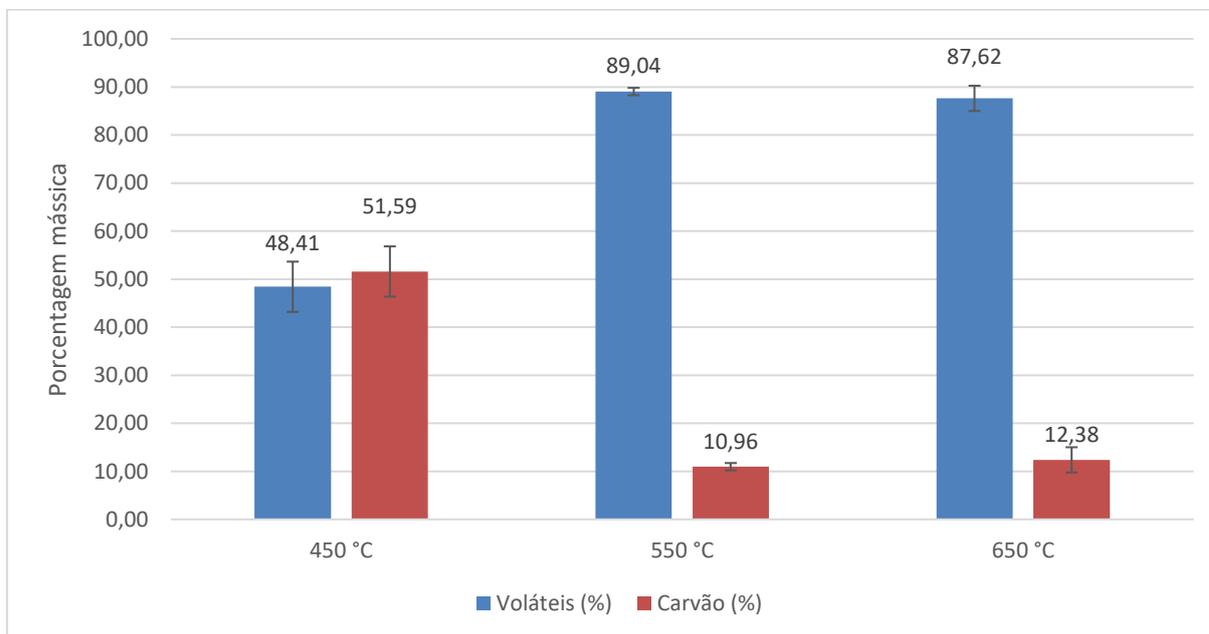
para fornecer aromas de café e caramelo na indústria alimentícia (ALGHAMDI *et al.*, 2018; FOONG *et al.*, 2022; SANTOS, 2011; STOCKER; HOBERG, 2006; XU *et al.*, 2022; YU *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2016).

O metil piruvato pode ser obtido principalmente a partir de reações envolvendo grupos acetil das lignoceluloses. Considerado um produto químico de alto valor agregado este composto é muito utilizado como intermediário para a síntese de perfumes, indústria de polímeros, aditivos alimentares, aminoácidos, agroquímicos e drogas (MANTE; BABU; AMIDON, 2014; WAN *et al.*, 2019).

5.4.3 CGG com catalisador de zeólita e atmosfera inerte

A Figura 36 representa, em massa, as frações de material volátil e carvão formadas durante a pirólise rápida catalítica das CGG em atmosfera de hélio (CG-ZeHe) para cada temperatura de reação (450, 550 e 650 °C).

Figura 36 - Fração de voláteis e carvão formados a partir de CG-ZeHe.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

É possível evidenciar que em temperaturas mais altas a fração correspondente aos voláteis é favorecida. Em 450 °C a fração de carvão foi um pouco superior aos voláteis atingindo 52 % em massa. Nota-se também que o rendimento de voláteis nas temperaturas de 550 e 650 °C foi quase o dobro em relação a 450 °C com uma média

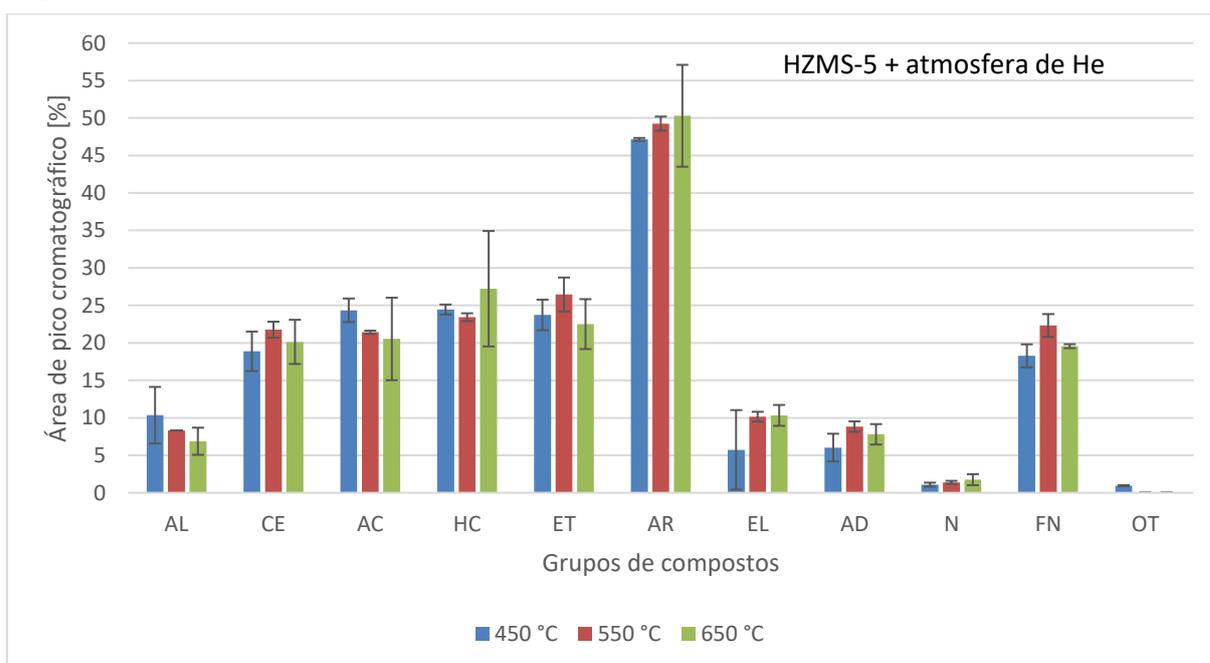
de 88 %. Para esse experimento a temperatura de 550 °C foi ligeiramente superior na produção de voláteis.

Em comparação com os resultados CGHe a utilização da zeólita favoreceu a formação de voláteis em todas as temperaturas de reação, aumentando seus rendimentos em 16, 27 e 7 % para as temperaturas de 450, 550 e 650 °C, respectivamente. Esse fato pode ser explicado pela capacidade de reação dos vapores primários da pirólise com os sítios ativos da zeólita. Os sítios ácidos da HZSM-5 provavelmente auxiliaram no craqueamento de moléculas maiores e formação de produtos voláteis, ao mesmo tempo em que mitigou as reações de repolimerização que formam carvão (HU *et al.*, 2021; NISHU *et al.*, 2020).

Cromatogramas obtidos a partir de pirólise analítica (Py-GC/MS) indicaram a composição química da matéria volátil e sua análise é baseada na % de área de pico cromatográfico. Os cromatogramas e suas réplicas, para cada temperatura de reação, são mostrados no Apêndice C.

A Figura 37 apresenta os compostos formados durante a pirólise CG-ZeHe agrupados e classificados de acordo com as suas respectivas funções orgânicas em cada temperatura de reação.

Figura 37 - Grupos de compostos presentes nos voláteis da pirólise CG-ZeHe.



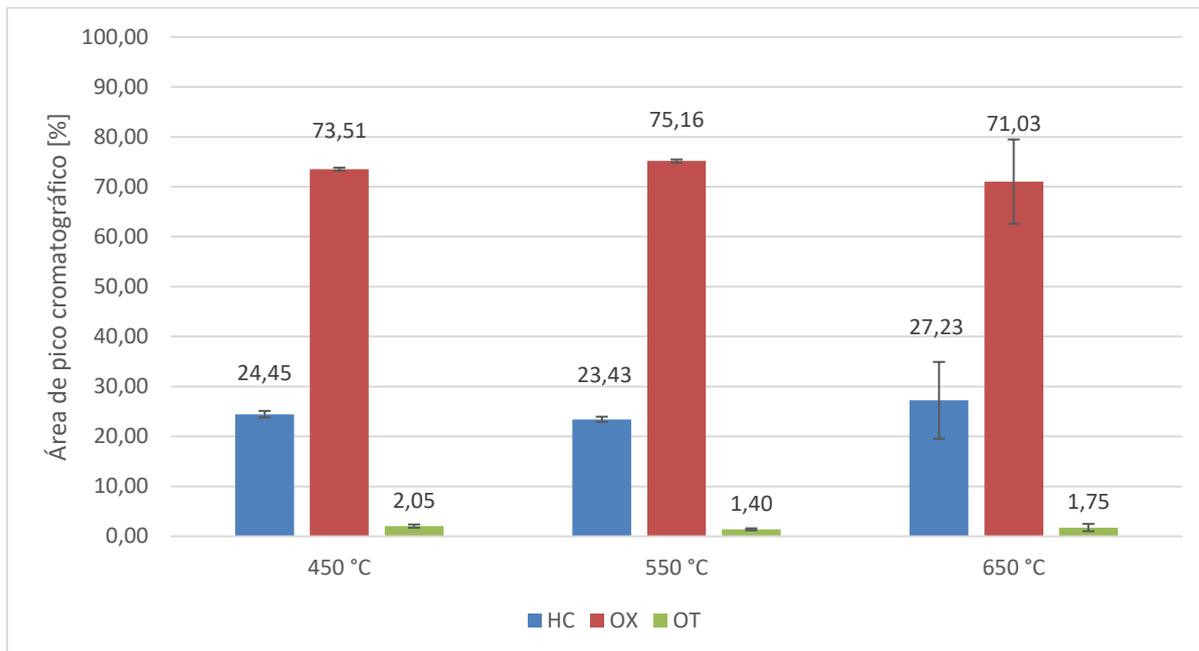
Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

Esse gráfico mostra que a temperatura não foi uma variável que alterou significativamente o rendimento dos grupos de compostos orgânicos presentes nos voláteis da pirólise. No entanto, percebe-se que álcoois (AL) e ácidos carboxílicos (AC) tiveram seus rendimentos diminuídos com o aumento de temperatura, apresentando uma média de % de área de pico de 9 e 22 %, respectivamente; os aromáticos (AR) e ésteres/lactonas (EL) mostraram aumento nas % de área de pico com o aumento da temperatura de reação, com uma média de 49 e 9 %, respectivamente; e para os grupos cetonas (CE), éteres (ET), aldeídos (AD) e fenólicos (FN) a temperatura de 550 °C foi a que forneceu seus maiores rendimentos, sendo estes 22, 26, 9 e 22 % de área de pico, respectivamente.

Comparando-se esses experimentos (CG-ZeHe) com os experimentos não-catalíticos (CGHe) observa-se que a utilização da zeólita promoveu, em certa extensão, uma desoxigenação dos vapores pirolíticos, o que ficou evidenciado pela presença de hidrocarbonetos identificados no sistema Py-GC/MS. Além disso, ao se comparar a Figura 31 com a Figura 37 é possível notar que o catalisador de zeólita promoveu diminuição nas % de área de pico para quase todos os grupos orgânicos, exceto hidrocarbonetos e aromáticos.

A Figura 38 mostra as % de área de pico cromatográfico exclusivamente para hidrocarbonetos (HC), compostos oxigenados (OX) e outros compostos (OT) em cada temperatura de reação.

Figura 38 - Hidrocarbonetos x oxigenados (CG-ZeHe).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

Analisando as Figuras 37 e 38 é possível notar que em todas as temperaturas de reação formou-se compostos de hidrocarbonetos e que a temperatura não teve influência significativa nesse processo. Além disso, a média de % de área de pico para os hidrocarbonetos foi de 25 %, que é muito superior aos experimentos CGHe, os quais praticamente não formaram esses compostos.

A formação de hidrocarbonetos indica que um bio-óleo obtido a partir dessa configuração experimental (CG-ZeHe) teria um teor de oxigenados diminuído, provavelmente alterando suas propriedades para menor acidez e viscosidade, além de maior estabilidade química e conteúdo de energia. Tais propriedades podem ser desejáveis para se direcionar a formação de bio-óleo para combustíveis líquidos de alta qualidade e/ou produtos químicos de alto valor agregado (NISHU *et al.*, 2020; QIU *et al.*, 2022).

Na pirólise rápida catalítica com HZSM-5 os vapores de compostos intermediários, formados a partir da pirólise primária da biomassa, entram em contato com a zeólita e sofrem reações de craqueamento (desidratação, descarbonilação, descarbonização e aromatização) nos sítios ácidos e basicamente liberaram oxigênio como H₂O e CO_x (CO e CO₂) para formarem hidrocarbonetos (QIU *et al.*, 2022; THANGALAZHY-GOPAKUMAR *et al.*, 2011).

De forma resumida, os açúcares anidros primários da degradação da celulose e das hemiceluloses reagem ainda mais com compostos furanos e oxigenados mais leves. Estes podem criar um chamado “*pool*” de hidrocarbonetos, que é descrito como um sítio catalítico composto por hidrocarbonetos maiores (geralmente aromáticos e olefinas) adsorvidos nos microporos da HZSM-5, em que reações de craqueamento ocorrem em ciclo, levando à produção de monoaromáticos e olefinas leves. Os monoaromáticos podem então oligomerizar ainda mais, possivelmente sob incorporação de olefinas leves, a aromáticos policíclicos e eventualmente coque. Os aromáticos altamente oxigenados derivados da lignina são convertidos principalmente em compostos fenólicos simples com base na alta energia de dissociação necessária para quebrar a ligação fenólica C-O (466 kJ/mol), porém se a ligação fenólica se romper, por exemplo, em locais ácidos fortes e/ou em alta temperatura de reação, são formados monoaromáticos (ESCHENBACHER; FENNELL; JENSEN, 2021; OLSBYE *et al.*, 2012).

Para analisar os compostos formados na pirólise CG-ZeHe de forma individual e quantitativa a Tabela 10 abaixo fornece a distribuição média dos principais produtos em cada temperatura de reação baseados nas % de áreas de picos cromatográficos.

Tabela 10 – Principais compostos presentes nos voláteis CG-ZeHe.

Composto		450 °C	550 °C	650 °C
1	2,6-dimetoxi-4-[(<i>E</i>)-prop-1-enil]fenol	1,32 ±1,87	2,08 ±0,82	- -
2	1,2-ciclopentanodiona	2,17 ±0,48	3,50 ±0,21	3,11 ±0,43
3	3-metil-1,2-ciclopentanodiona	0,90 ±0,05	2,61 ±0,26	2,04 ±0,33
4	2(5H)-furanona	0,66 ±0,07	1,07 ±0,13	1,33 ±0,31
5	2,3-butanodiona	2,05 ±0,06	1,72 ±0,11	1,73 ±0,23
6	4-etenil-2-metoxifenol	3,55 ±0,23	4,00 ±0,08	3,55 ±0,30
7	acetato de 2-oxopropil	0,89 ±1,25	1,63 ±0,48	1,43 ±0,08
8	1-hidroxi-2-propanona	6,20 ±2,32	5,55 ±0,31	4,63 ±0,84
9	Ácido (<i>E</i>)-octadec-9-enóico	- -	- -	5,52 ±0,08
10	Ácido acético	22,26 ±4,53	12,60 ±0,06	12,05 ±1,40

11	Ácido 2-acetiloxicético	-	-	5,41	±0,02	2,96	±4,19
12	Acetona	-	-	0,37	±0,52	1,11	±0,04
13	Benzeno	1,44	±0,19	2,47	±0,11	3,37	±0,62
14	1,2,3-trimetilbenzeno	2,92	±0,18	0,91	±1,29	1,50	±0,47
15	1-etil-3-metilbenzeno	1,93	±0,34	-	-	0,60	±0,85
16	Creosol	0,30	±0,42	1,63	±0,05	1,92	±0,22
17	Ciclopropilmetanol	2,90	±0,33	2,38	±0,25	0,90	±1,27
18	Furfural	2,69	±0,05	3,51	±0,07	3,51	±0,64
19	Metilglioxal	1,65	±2,33	2,57	±0,03	2,28	±0,52
20	Naftaleno	-	-	1,40	±0,21	2,34	±0,64
21	1-metilnaftaleno	0,90	±0,29	2,10	±0,04	1,02	±1,44
22	Ácido oleico	2,10	±2,96	3,42	±0,26	-	-
23	2,2-dietil-3-metil-1,3-oxazolidina	1,10	±0,26	1,40	±0,21	0,97	±0,37
24	1,2-xileno	10,06	±0,04	2,41	±0,06	2,29	±0,49
25	Fenol	0,75	±1,06	1,16	±0,05	1,55	±0,46
26	2,6-dimetoxi-fenol	1,56	±0,06	1,93	±0,28	1,59	±0,04
27	2-metoxi-fenol	2,15	±0,28	4,06	±0,04	3,56	±0,16
28	4-etenil-2,6-dimetoxifenol	2,63	±0,08	2,84	±0,27	2,27	±0,13
29	Metil 2-oxopropanoato	1,27	±0,00	2,05	±0,03	2,13	±0,48
30	1,4-xileno	-	-	6,21	±0,01	6,06	±0,84
31	Succinaldeído	-	-	2,32	±0,02	2,02	±0,21
32	Tolueno	6,03	±0,26	6,21	±0,13	6,80	±0,61
33	Trans-isoeugenol	-	-	2,86	±0,16	2,57	±0,15

Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

O composto com maior % de área de pico foi o ácido acético para todas as temperaturas de reação; seu rendimento mais elevado (22 % de área de pico) foi obtido em 450 °C, ao passo que nas temperaturas mais altas esse ácido carboxílico

apresentou, ao mesmo tempo, valores de rendimentos próximos e com decréscimo de aproximadamente 50 %; comportamento semelhante pode ser observado para os experimentos CGHe (Tabela 8), porém na configuração CG-ZeHe os valores de rendimento foram menores, o que pode ser justificado pela atuação da zeólita.

Outro composto que apresentou alta % de área de pico em todas as temperaturas de reação foi o tolueno, porém o incremento de temperatura aumentou seu rendimento de forma insignificante, com uma média de 6 % de área de pico. Mais dois aromáticos que apresentaram destaque foram os 1,2-xileno (o-xileno) e 1,4-xileno (p-xileno), para os quais o primeiro com rendimento máximo em 450 °C (10 % de área de pico) e o segundo apesar de não ter sido identificado em 450 °C, nas temperaturas mais altas exibiu rendimentos de 6 % de área de pico em média.

Acetol foi identificado em todas as temperaturas de reação, porém com o incremento de temperatura o seu rendimento diminuiu de 6,2 para 4,6 % de área de pico. O ácido 2-acetiloxiacético foi formado apenas nas temperaturas mais elevadas e seu maior rendimento foi de 5,4 % de área de pico (550 °C). O composto ácido (*E*)-octadec-9-enóico (ácido elaídico) exibiu 5,5 % de área de pico em 650 °C, porém nas temperaturas mais baixas não foi identificado.

A produção de hidrocarbonetos aromáticos (HCAr) a partir de derivados de biomassa é de grande interesse para se estabelecer uma fonte renovável desses materiais, uma vez que eles ainda são principalmente oriundos do petróleo (GREEN *et al.*, 2016). Nos experimentos CG-ZeHe foram identificados esses produtos, em que os HCAr monocíclicos, tais como benzeno, tolueno e xilenos (BTX) foram os principais compostos, apesar de HCAr policíclicos como naftalenos terem sido formados em menor quantidade.

BTX são os principais produtos químicos do grupo de aromáticos leves, conhecidos como os blocos de construção orgânicos de primeira qualidade na indústria química. Esses materiais são muito valiosos e podem ser aplicados em diversas áreas. Especificamente, o benzeno tem sua principal utilização como precursor de estireno, fenol, nylon e anilina. Pela sua baixa toxicidade e alto número de octanas, o tolueno é normalmente misturado à gasolina sem chumbo. Grande parte do tolueno produzido é direcionado para conversão em benzeno e xilenos, além de aplicações de solventes. O o-xileno é usado para a produção de anidrido ftálico, enquanto o p-xileno é o isômero de xileno mais valioso e é convertido em ácido

tereftálico e dimetil tereftalato, que são usados para produzir fibras, resinas e filmes de polietileno tereftalato (PET) (CHE *et al.*, 2019; HU *et al.*, 2023; KOSTYNIUK; GRILC; LIKOZAR, 2019).

Para o isolamento de HCAr presentes no bio-óleo bruto de pirólise rápida a técnica de cromatografia líquida é eficaz, porém, o alto consumo de solventes e a regeneração da fase sólida do gel de sílica encarecem o processo. A destilação a vapor é uma alternativa interessante, uma vez que as características do bio-óleo o tornam termossensível e esse método consegue alcançar temperaturas de ebulição inferiores aos pontos de ebulição normais dos compostos pela adição de vapor de água, podendo assim separar HCAr. Estudos demonstraram que um bio-óleo menos oxigenado, ou seja, mais estável e menos ácido, obtido por pirólise rápida catalítica com a utilização de zeólitas, por exemplo, pode ter suas frações de BTX isoladas por meio de destilação fracionada tradicional (MCVEY; ELKASABI; CIOLKOSZ, 2020; WANG *et al.*, 2009).

Li *et al.* (2023) investigaram o comportamento catalítico de HZSM-5 modificado por Fe e Zn com diferentes razões de massa, taxas de carregamento e proporções de biomassa (resíduos de bambu) para catalisador em relação à seletividade de aromáticos. A pirólise rápida catalítica foi realizada a 500 °C, em atmosfera de hélio e utilizando análise Py-GC/MS. A porcentagem de área de pico de vários compostos oxigenados diminuiu após a adição de HZSM-5. Aromáticos foram identificados somente após a adição do catalisador. O HZSM-5 bimetálico foi superior ao HZSM-5 não modificado em termos de seletividade e rendimento de HCAr monocíclicos. Quando a razão de massa de Fe para Zn foi de 4:1 a uma taxa de carga de 5 % em peso e a razão de massa de catalisador para biomassa de 2:1, foi obtida a melhor capacidade de desoxidação e o maior rendimento de hidrocarbonetos aromáticos (93,8 mg/g), especialmente para tolueno (28,0 mg/g) e xileno (27,2 mg/g) em comparação com as outras configurações catalíticas (LI *et al.*, 2023).

Promsampaio *et al.* (2022) analisaram o efeito de um tratamento hidrotérmico sobre HZSM-5 na produção de bio-óleo via pirólise rápida *ex-situ* de madeira de eucalipto. A pirólise foi realizada em um reator de leito fluidizado a 500 °C, em fluxo de nitrogênio, com variadas proporções de biomassa para catalisador (B/C) e a composição do bio-óleo foi determinada por um sistema GC/MS. Verificou-se que o tratamento hidrotérmico aumentou aproximadamente 30 % do rendimento de líquido

orgânico para todas as proporções B/C aplicadas, atingindo um rendimento máximo de 11,4 % em peso com base na biomassa seca ao aplicar a menor proporção B/C de 0,4. Este líquido orgânico apresentou 5,9 % em peso de oxigênio e continha principalmente HCAr, policíclicos (de dois anéis) e monocíclicos (BTX). Os bio-óleos catalíticos produzidos foram considerados profundamente desoxigenados com um grau de desoxigenação máximo de 93 % (PROMSAMPAO; CHOLLACOOP; PATTIYA, 2022).

Trochez *et al.* (2022) compararam a pirólise rápida (PR) e a pirólise rápida catalítica (PRC) de casca de soja. Os experimentos foram realizados em temperaturas variando de 400 a 600 °C, atmosfera de nitrogênio e com o catalisador HZSM-5. Rendimentos de bio-óleo semelhantes foram obtidos de PR e PRC (38 – 45 % e 37 – 42 %, respectivamente). Produtos fenólicos aumentaram mais de 16 % após a PRC. Além disso, aumentos de 5 a 9 % foram obtidos para hidrocarbonetos, enquanto as cetonas diminuíram cerca de 37 – 49 %, levando a uma diminuição de 14 – 19 % no número de ácidos totais e ao aumento do conteúdo de energia em torno de 30 % após a PRC. O rendimento de bio-gás aumentou na PRC devido à reação de desoxigenação e craqueamento catalisada pela zeólita e o seu conteúdo de energia foi de 15,6 MJ/mol (TORO-TROCHEZ *et al.*, 2022).

Socci *et al.* (2022) estudaram o efeito da acidez e seletividade de forma de diferentes catalisadores sobre a PRC da madeira de faia. Os experimentos foram realizados em 500 °C com atmosfera de hélio e os voláteis foram analisados por GC/MS. Com a introdução de ZSM-5 na proporção C/B de 1:1, a produção total de gás aumentou aproximadamente três vezes em comparação com a pirólise não catalítica. Além disso, ZSM-5 foi particularmente eficaz para a formação de HCAr monocíclicos (BTX). Nessa mesma relação C/B (1:1) o rendimento de HCAr foi de 2 C% e aumentou significativamente para quase 14 C% em uma proporção de 5:1. Os autores destacaram a importância da seletividade da forma do catalisador para a conversão de vapores de pirólise em produtos desejáveis (SOCCI *et al.*, 2022).

Guo *et al.* (2022) realizaram PRC de *Arundo donax* (cana gigante) usando catalisadores de zeólita HZSM-5 modificados, em um reator de leito fixo de dois estágios, para investigar o desempenho catalítico. Os experimentos foram realizados a 500 °C em atmosfera de nitrogênio. Os resultados mostraram que em comparação com o tratamento sem catalisador, a adição de HZSM-5 não modificado diminuiu

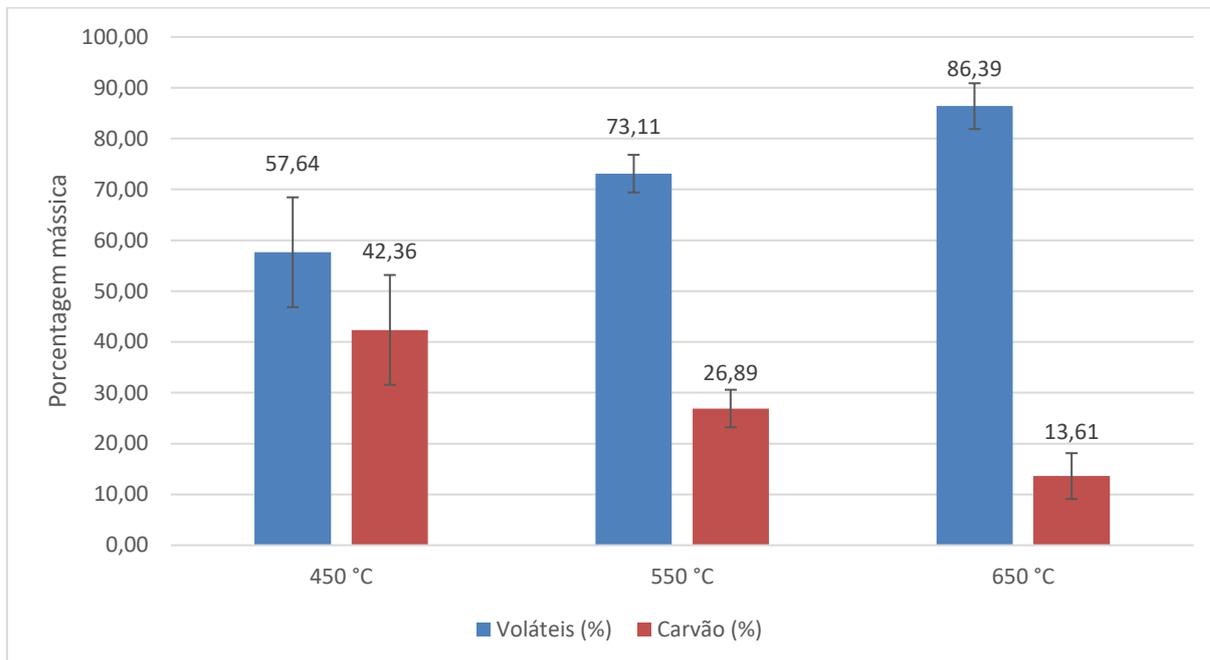
substancialmente o rendimento líquido total, de 49,53 para 43,53 % em peso, ao mesmo tempo em que melhorou a formação de produtos gasosos, de 24,90 para 30,79 % em peso. Além disso, os oxigenados indesejados diminuíram de 62,66 para 21,82 % de área de pico; simultaneamente a seletividade para HCAr melhorou, os quais saíram de aproximadamente 2 % de área (sem catalisador) para aproximadamente 25 % de área com HZSM-5 (GUO *et al.*, 2022).

Zhang *et al.* (2009) conduziram PR de sabugo de milho com e sem catalisador em um leito fluidizado para determinar os efeitos dos parâmetros de pirólise e de um catalisador de zeólita HZSM-5 nos rendimentos de produtos e qualidades de bio-óleos. O rendimento líquido primeiro aumentou e depois diminuiu com o aumento da temperatura de 400 para 700 °C, com um máximo de 56,8 % em 550 °C, temperatura a partir da qual foram realizados os testes catalíticos. Na PRC houve uma notável redução no rendimento de bio-óleo de 33,9 % sem catalisador para 13,7 % com HZSM-5. Já os rendimentos de gás e água aumentaram de 14 e 22,9 % para 26 e 25,6 %, respectivamente. Na fração de bio-óleo leve (mais valioso) compostos oxigenados como aldeídos, cetonas e fenóis foram a principal composição no experimento não catalítico. O uso de HZSM-5 levou a um aumento notável de HCAr (7,62 para 74,22 %) e à diminuição de todos os outros tipos de compostos (ZHANG *et al.*, 2009).

5.4.4 CGG com catalisador de zeólita e atmosfera de hidrogênio

A Figura 39 representa as frações mássicas dos compostos voláteis e carvão formados a partir da hidropirólise rápida catalítica das cascas de grãos de girassol em atmosfera de hidrogênio (CG-ZeHi) para cada temperatura de reação (450, 550 e 650 °C).

Figura 39 - Fração de voláteis e carvão formados a partir de CG-ZeHi.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

É possível observar que para todas as temperaturas de reação a formação dos compostos voláteis foi superior à formação de carvão. Nota-se também que o aumento de temperatura favoreceu a produção de voláteis, aumentando seus rendimentos por um fator de 1,5 vezes da menor (450 °C) para a maior temperatura (650 °C), na qual o rendimento máximo de 86 % em massa foi obtido. Inversamente, o rendimento de carvão diminuiu com o aumento de temperatura, apresentando um máximo de 42 % na temperatura de 450 °C.

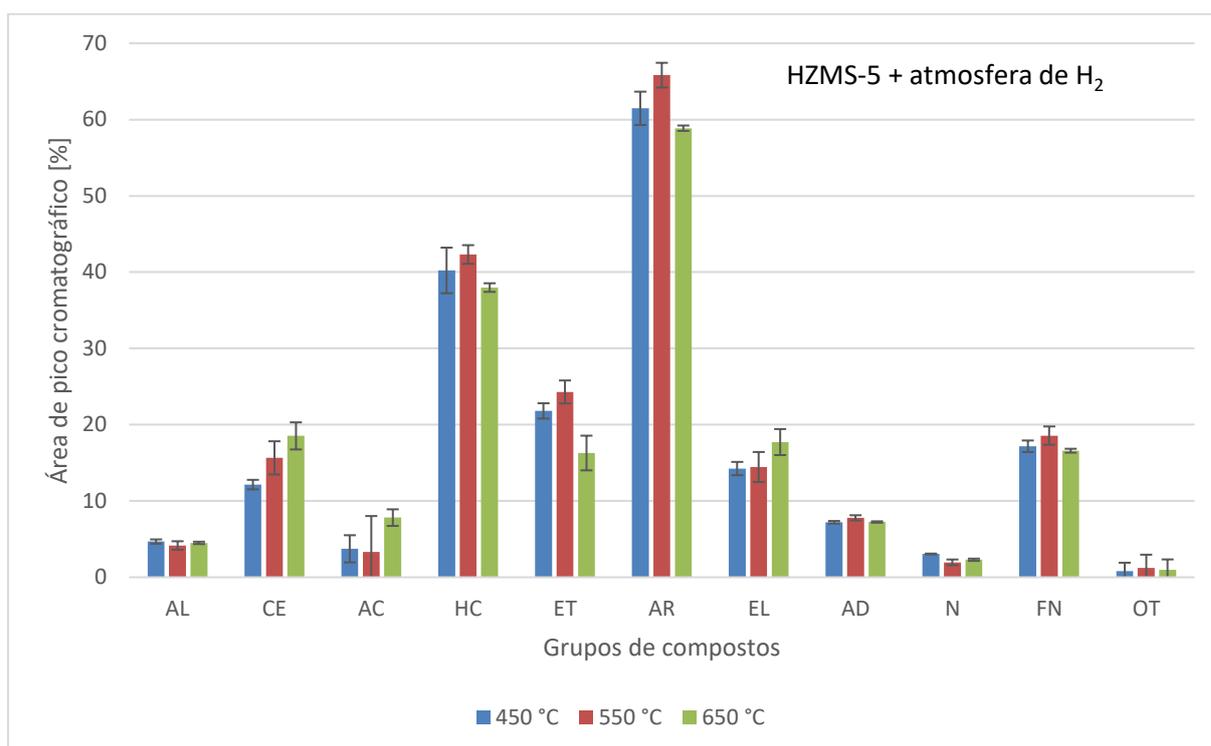
Em comparação com CG-ZeHe (ver Figura 36) a atmosfera de hidrogênio foi mais eficiente para obtenção de voláteis na temperatura de 450 °C, com rendimento 19 % superior; em 550 °C, no entanto, a produção de voláteis foi 18 % menor; e em 650 °C ambas as configurações experimentais apresentaram desempenhos semelhantes. Isso indica que em temperaturas mais baixas o efeito da atmosfera redutora (H₂) é maior para a produção de voláteis, assim como aconteceu com CGHi em relação à CGHe; para 550 °C a utilização do catalisador foi mais eficiente quando empregado sob atmosfera inerte; e para 650 °C a atmosfera de hidrogênio não promoveu efeito significativo.

A análise da constituição química dos compostos voláteis formados durante os experimentos foi realizada com base nas % de área de picos dos cromatogramas

gerados pelo sistema Py-GC/MS. Os cromatogramas e suas réplicas, para cada temperatura de reação, são mostrados no Apêndice D.

A Figura 40 apresenta os compostos formados pela configuração CG-ZeHi agrupados e classificados de acordo com suas respectivas funções orgânicas para cada temperatura de reação.

Figura 40 - Grupos de compostos presentes nos voláteis da pirólise CG-ZeHi.



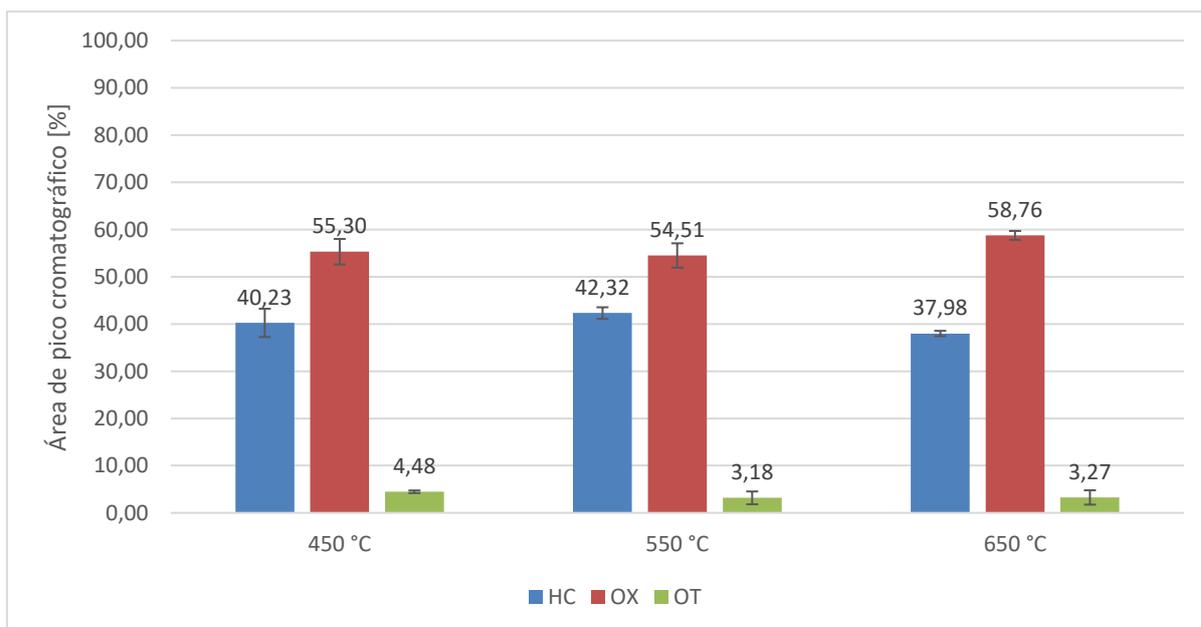
Fonte: elaborado pelo autor, 2023.

Esses resultados mostram que não houve um padrão de variação nos conteúdos de funções orgânicas em função da temperatura de reação. Ainda assim, em relação ao aumento de temperatura, pode-se notar que cetonas (CE), ácidos carboxílicos (AC) e ésteres/lactonas (EL) tiveram seus rendimentos aumentados, com destaque para AC que dobrou sua % de área de pico, saindo de 4 para 8 %; CE e EL apresentaram 19 e 18 % de área de pico respectivamente em 650 °C; os éteres (ET), hidrocarbonetos (HC) e aromáticos (AR) tiveram seus rendimentos máximos em 550 °C, com AR apresentando a maior % de área de pico (66 %) de todas as funções presentes; álcoois (AL), aldeídos (AD), nitrogenados (N) e fenólicos (FN) apresentaram pouca variação em seus rendimentos, com médias de 4, 7, 2 e 17 % de áreas de pico, respectivamente.

Em relação aos experimentos CG-ZeHe (ver Figura 37) a utilização da atmosfera de hidrogênio provocou mudanças na distribuição média das funções orgânicas presentes nos compostos voláteis obtidos, especialmente para HC, EL, e AC. Para HC e EL os experimentos CG-ZeHi apresentaram rendimentos superiores de 60 e 77 % respectivamente; por outro lado, AC tiveram seus rendimentos diminuídos em 78 %. O conteúdo das demais funções orgânicas também foi alterado, porém em menor extensão; AL, CE, ET e FN diminuíram seus rendimentos em 48, 24, 14 e 13 % respectivamente; e AR apresentaram aumento de rendimento de 27 %.

A quantidade relativa estritamente de HC e compostos oxigenados (OX) está representada na Figura 41 para cada temperatura de reação.

Figura 41 - Hidrocarbonetos x oxigenados (CG-ZeHi).



Fonte: elaborado pelo autor, 2023.

Juntamente com a Figura 40 é possível perceber que a quantidade de HC obtidos em relação aos compostos oxigenados foi expressivamente maior em comparação com todas as outras configurações experimentais. O aumento de temperatura não afetou significativamente a produção de HC e seu rendimento máximo de 42 % de área de pico foi alcançado em 550 °C.

Os resultados da distribuição das funções orgânicas nos compostos voláteis sugerem que a utilização de HZSM-5 em atmosfera de hidrogênio favoreceu as reações envolvidas para desoxigenação (hidrodesoxigenação, descarboxilação,

descarbonilação, aromatização, craqueamento, rearranjo) em benefício da formação de hidrocarbonetos. No que diz respeito aos mecanismos gerais pelos quais as reações de desoxigenação ocorrem, a única diferença com os mecanismos já citados para os experimentos CG-ZeHe é a utilização de atmosfera reativa. Na presença do gás hidrogênio mais radicais H \cdot podem ter sido produzidos para interagir com vapores orgânicos primários reativos nos sítios ácidos da zeólita, essas interações por sua vez contribuiriam para as reações de desoxigenação. Aparentemente, as reações de descarboxilação foram importantes para esse processo, dado a acentuada queda de rendimento observada para ácidos carboxílicos.

Os principais compostos químicos presentes nos vapores de pirólise CG-ZeHi em cada temperatura de reação com seus respectivos valores médios de % de áreas de picos cromatográficos estão na Tabela 11 abaixo.

Tabela 11 – Principais compostos presentes nos voláteis CG-ZeHi.

Composto		450 °C	550 °C	650 °C
1	1,2-ciclopentanodiona	3,37 ±0,31	4,89 ±0,20	4,85 ±0,10
2	3-metil-1,2-ciclopentanodiona	0,93 ±1,32	3,65 ±0,30	- -
3	2(5H)-furanona	2,00 ±0,09	2,38 ±0,30	3,99 ±0,17
4	2,3-butanodiona	2,09 ±0,14	- -	- -
5	2-hidroxi-3-metilciclopent-2-en-1-ona	0,90 ±1,27	- -	3,80 ±0,20
6	4-etenil-2-metoxifenol	1,46 ±2,06	2,19 ±0,21	1,81 ±0,42
7	2-metoxi-5-metilfenol	- -	2,77 ±0,88	2,18 ±0,16
8	acetato de 2-oxopropil	2,03 ±0,05	2,06 ±0,15	2,30 ±0,06
9	furano-3-carbaldeído	4,08 ±0,05	- -	- -
10	Ácido acético	2,88 ±0,57	- -	- -
11	Ácido 2-acetiloxiacético	- -	3,33 ±4,70	7,12 ±0,09
12	Etil 2-acetiloxiacetato	6,94 ±0,16	3,24 ±4,58	- -
13	Benzeno	3,51 ±0,27	4,00 ±0,33	3,67 ±0,18
14	1,3-dimetilbenzeno	11,02 ±0,52	6,48 ±0,54	6,22 ±0,06

15	1-etil-2-metilbenzeno	4,28	±0,20	3,14	±0,31	2,69	±0,17
16	Ciclopropilmetanol	3,54	±0,15	3,60	±0,25	3,09	±0,18
17	Furfural	-	-	3,72	±0,13	4,27	±0,08
18	Indano	2,26	±0,91	2,95	±0,38	2,56	±0,11
19	1,3,5-trimetilbenzeno	4,27	±0,14	3,46	±0,10	1,59	±2,24
20	Naftaleno	-	-	1,56	±0,29	1,44	±0,16
21	2-metilnaftaleno	1,76	±0,10	2,26	±0,11	2,04	±0,13
22	2,2-dietil-3-metil-1,3-oxazolidina	3,05	±0,06	0,85	±1,20	-	-
23	p-cresol	-	-	-	-	2,25	±0,01
24	Fenol	-	-	-	-	3,81	±0,01
25	2,6-dimetoxi-fenol	1,69	±0,01	3,33	±0,05	0,97	±1,37
26	2-metoxi-fenol	3,16	±0,02	4,11	±0,18	4,08	±0,28
27	4-etenil-2,6-dimetoxifenol	2,47	±0,08	1,90	±0,06	1,49	±0,25
28	metil 2-oxopropanoato	2,00	±0,30	2,82	±0,49	3,49	±0,19
29	p-xileno	-	-	3,48	±0,12	3,40	±0,13
30	Tolueno	10,87	±0,14	10,68	±0,30	10,15	±0,31
31	Trans-isoeugenol	2,72	±0,31	-	-	-	-
32	Vanilina	1,34	±0,12	1,21	±0,16	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

Analisando os compostos individualmente fica claro que a contribuição dos HC tolueno e 1,3-dimetilbenzeno (m-xileno) se destacaram. O m-xileno apresentou a maior % de área de pico (11,02 %) entre todos os compostos na temperatura de 450 °C, com o aumento de temperatura seu rendimento caiu e se estabilizou em aproximadamente 6 % de área de pico. Já o tolueno não variou muito seu rendimento com a mudança de temperatura de reação, apresentando uma média de 10,57 % de área de pico.

Mais dois compostos apresentaram alto rendimento, porém não em toda faixa de temperatura, sendo estes o ácido 2-acetiloxiacético e etil 2-acetiloxiacetato. O

primeiro não foi identificado em 450 °C, mas contribuiu com 7,12 % de área de pico em 650 °C. De outro lado, esse segundo composto apresentou 6,94 % de área de pico aos 450 °C, porém não foi identificado na temperatura mais elevada.

Ainda vale mencionar a participação de outros compostos. Para HC, o benzeno não variou muito seu rendimento, com uma média de 3,73 % de área de pico; já os benzenos alquilados 1-etil-2-metilbenzeno e 1,3,5-trimetilbenzeno tiveram comportamentos semelhantes, os quais diminuiriam seus rendimentos com o incremento de temperatura, apresentando valores máximos de aproximadamente 4 % de área de pico. No grupo AD os furanos tiveram a maior contribuição; apesar de não ter sido identificado em 450 °C o furfural apresentou 4,27 % de área de pico na temperatura mais alta; inversamente, furano-3-carbaldeído teve rendimento máximo de 4,08 % de área de pico na menor temperatura, porém não foi identificado em 650 °C; 2(5H)-furanona por sua vez, aumentou seus valores de % de área de pico com aumento de temperatura. O FN que mais se destacou foi o 2-metoxifenol e no grupo CE foi a 1,2-ciclopentanodiona, ambos os compostos apresentaram % máxima de área de pico em 550 °C de 4,11 e 4,89 % respectivamente.

As principais diferenças entre os experimentos CG-ZeHi e CG-ZeHe, no que se refere aos compostos químicos presentes nos vapores pirolíticos, são as seguintes: o ácido acético, composto majoritário em CG-ZeHe, foi identificado apenas na menor temperatura para CG-ZeHi com 2,88 % de área de pico; tolueno aumentou sua participação em média aproximadamente 66 % nos experimentos CG-ZeHi; o-xileno, composto importante para CG-ZeHe, não foi identificado em CG-ZeHi, mas sim m-xileno; acetol não foi identificado em CG-ZeHi, mas teve muita contribuição em CG-ZeHe.

Estudos comparativos de pirólise rápida (PR), hidropirólise rápida (HPR) e hidropirólise rápida catalítica (HPRC) utilizando serragem de choupo e casca de arroz foram conduzidos por He *et al.* (2020) para obtenção de hidrocarbonetos. Os experimentos foram realizados na temperatura de 500 °C com um sistema analítico Py-GC/MS; o catalisador foi Rh/ZrO₂. O rendimento de voláteis para HPR da serragem de choupo (75,52 % em peso) foi próximo ao do processo PR (75,62 % em peso), mas inferior ao do processo HPRC (85,49 % em peso), sendo esses valores mais elevados que para a casca de arroz. Comparado à PR, a HPR tem um efeito de hidrodessoxigenação significativo, enquanto a HPRC mostrou um efeito de

desoxigenação adicional com a maior seletividade de hidrocarbonetos de 49,14 % (33,28 % HCAr e 15,86 % HC não aromático), que apresenta um melhor potencial de aplicação na produção de biocombustíveis com baixo teor de oxigênio (HE *et al.*, 2020).

Santana Júnior, Menezes e Ataíde (2019) investigaram o processo de HPR de dois tipos de lignina Kraft industrial e avaliaram a influência da temperatura de operação e da adição de dois catalisadores ácidos (ZSM-5 e HY-340) na produção de hidrocarbonetos. As temperaturas de reação foram 450, 550 e 650 °C sob pressão de 100 psi, utilizando sistema analítico Py-GC/MS. A HPR de ambas as ligninas puras apresentou alta formação de fenólicos e ausência de hidrocarbonetos. Todos os ensaios de HPRC utilizando ZSM-5 promoveram formação significativa de HCAr, atingindo máximos de 98 e 99 % de área para as ligninas 1 e 2 respectivamente, sendo o-xileno e tolueno os principais compostos. Com adição de HY-340 houve alta formação de HC alifáticos, em que 93 e 92 % de área foram alcançados para as ligninas 1 e 2 respectivamente e os principais compostos foram hexadecano e tridecano. As demais variáveis estudadas, modificaram apenas ligeiramente a seletividade dos produtos formados (SANTANA JÚNIOR; MENEZES; ATAÍDE, 2019).

Wang *et al.* (2018) realizaram experimentos de PR com biomassa lignocelulósica em reator de leito fixo nas atmosferas de H₂ e N₂ com/sem adições de HZSM-5, para investigar a influência dos agentes pirolíticos e atualização dos voláteis sobre um catalisador zeolítico. A temperatura de reação foi 450 °C sob pressão atmosférica. Verificou-se que maiores rendimentos de líquidos não aquosos e gases permanentes foram obtidos em atmosfera de H₂ em comparação com N₂. Pirólise catalítica (HZSM-5) em atmosfera de H₂ aumentou a produção de HCAr policíclicos e suprimiu a produção de HCAr monocíclicos em comparação com testes semelhantes realizados em atmosfera de N₂. E no geral, a atmosfera de H₂ aumentou o conteúdo de energia de líquidos pirolíticos durante pirólise catalítica e não catalítica, o que é altamente benéfico para a aplicabilidade do bio-óleo como combustível líquido (WANG *et al.*, 2018).

Chandler e Resende (2019) compararam PRC e HPRC de biomassa (cana gigante) utilizando catalisador HZSM-5 a fim de produzir combustíveis líquidos para transporte e entender o efeito do hidrogênio nos rendimentos e composições desses combustíveis. Os experimentos foram realizados em reator de leito fluidizado na

temperatura de 400 °C e pressão de 35 bar, uma vez que segundo os autores baixas pressões de H₂ surtem pouco ou efeito nenhum em relação à atmosfera inerte. Os principais efeitos da adição de hidrogênio (HPRC) foram aumento em 540 % de olefinas gasosas (C₂ – C₃), aumento no rendimento de hidrocarbonetos líquidos de 44 % e diminuição de 29 % no rendimento de coque. Com base nos resultados, ainda se estimou que HPRC poderia produzir 8,9 gal/ton de hidrocarbonetos líquidos (principalmente BTX), em oposição a 6,0 gal/ton da PRC (CHANDLER; RESENDE, 2019).

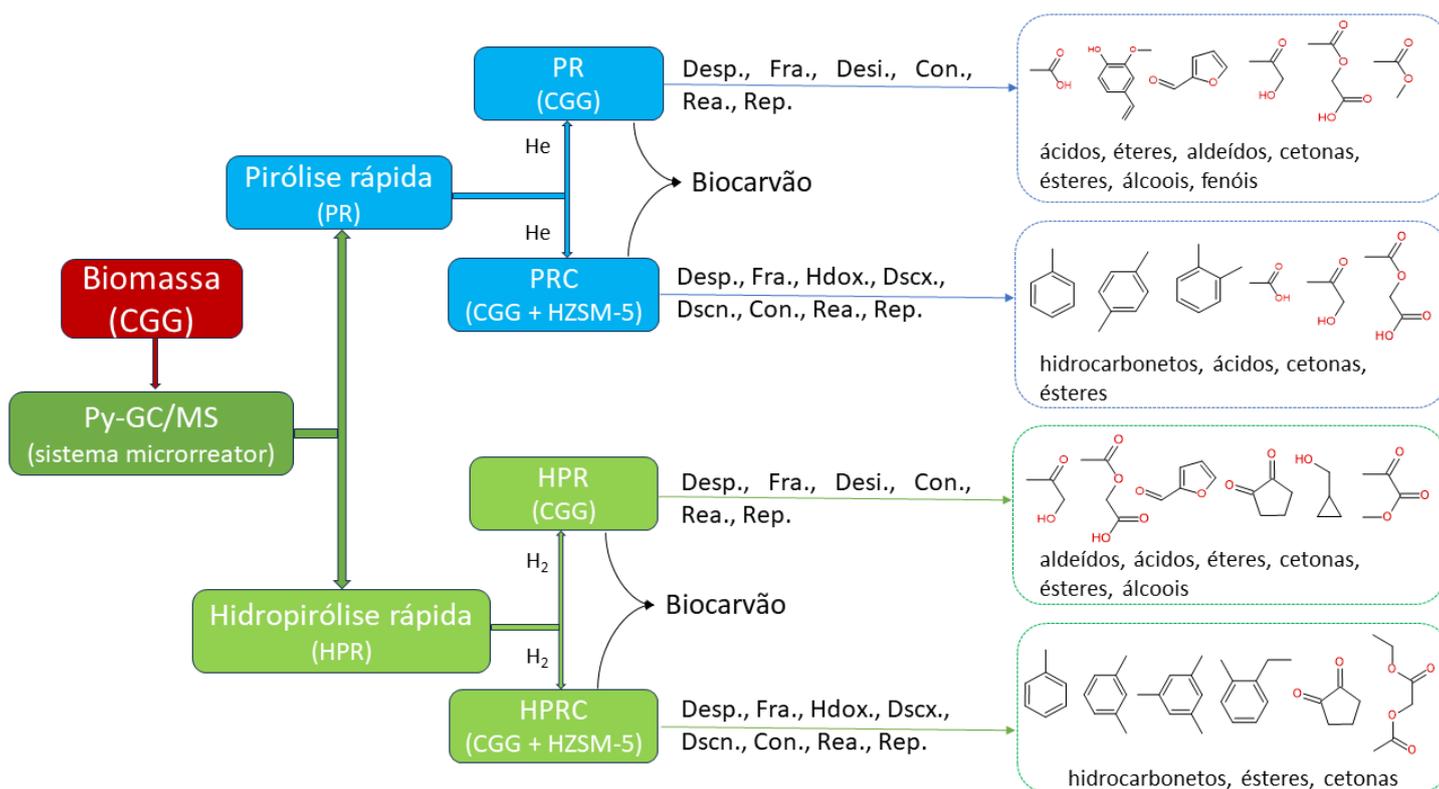
Gamliel *et al.* (2017) trabalharam com PRC de *Miscanthus x giganteus* variando algumas condições de pirólise com o objetivo de melhorar a capacidade de desoxigenação dos produtos líquidos e reduzir a produção de sólidos. Para tanto foram utilizados catalisadores ZSM-5 carregados com metal (Ni), alta pressão (de 2 – 450 psig) e atmosfera reativa (H₂). Foi demonstrado que a presença de H₂ não afetou significativamente a distribuição dos produtos à pressão atmosférica; o rendimento de líquidos permaneceu essencialmente constante com todos os catalisadores em todo o intervalo de pressões testado. Porém, em altas pressões e para os catalisadores de Ni aumentou-se o rendimento de gases permanentes com destaque para o CH₄; concomitantemente o rendimento de sólidos apresentou forte diminuição; além disso, a seletividade para HCAr monocíclicos foi aumentada em paralelo com o rendimento de alcanos (GAMLIEL; BOLLAS; VALLA, 2017).

As quatro condições pirolíticas pelas quais as CGG foram transformadas, acompanhadas de suas principais reações e seus respectivos produtos podem ser observadas esquematicamente na Figura 42. Nota-se que PR e HPR, ambas sem catalisador, forneceram compostos semelhantes e quase que exclusivamente oxigenados; por outro lado, a presença de HZSM-5 favoreceu reações que desoxigenaram os vapores pirolíticos, sendo a HPRC a condição na qual a extensão de desoxigenação foi maior.

A intenção final da pirólise de biomassa é o melhor aproveitamento desse material para ser transformado em energia e produtos, os quais são cada vez mais demandados pela sociedade em seu desenvolvimento tecnológico e econômico. Além de também ajudar a resolver o problema ambiental de descarte inadequado quando se trata de biomassa residual. A pirólise de CGG realizada neste trabalho a partir de

condições operacionais diferentes forneceu vapores orgânicos que poderiam compor a complexa mistura de compostos do bio-óleo. Os HCAr são produtos muito requeridos por conta do seu alto valor agregado e aplicabilidade em combustíveis e na indústria química, sendo às vezes o principal alvo de produtos a serem extraídos da biomassa. Entretanto, os produtos oxigenados, apesar de adicionarem características indesejáveis ao bio-óleo, também têm seu valor e demanda para serem aplicados em diversas áreas. Neste trabalho, um representante de composto HCAr pode ser o tolueno e de composto oxigenado pode ser o ácido acético. Por fim, pode-se afirmar que as CGG apresentam potencial para serem utilizadas em processos de conversão térmica que visam obter energia e produtos de base orgânica.

Figura 42 - Esquema pirolítico das CGG e seus produtos.



Fonte: elaborado pelo autor, 2023.

Nota: Desp: despolimerização; Fra: fragmentação; Desi: desidratação; Con: condensação; Rea: rearranjo; Rep: repolimerização; Hdox: hidredesoxigenação; Dscx: descarboxilação; Dscn: descarbonilação.

6 CONCLUSÃO

Os dados de caracterização (análise imediata, composição química e poder calorífico superior) das CGG mostraram valores típicos em comparação com outras biomassas lignocelulósicas; variações em relação a outros materiais se justificam pelas características intrínsecas da composição química das CGG, que por sua vez é influenciada por condições agrícolas (lugar e época de plantio, características do solo e manejo).

O estudo cinético estimou os parâmetros fator de frequência (A) e modelo de reação $[f(\alpha)]$ baseado no efeito de compensação cinética (ECC) e a partir de dados preliminares de energia de ativação aparente (E_α) oriundos de trabalho anterior (TIBOLA *et al.*, 2022); além disso foram reconstruídas curvas teóricas e experimentais para verificar a qualidade dos parâmetros estimados. Partindo do valor de E_α médio (131,47 kJ/mol) do método isoconversional OFW determinou-se o valor médio de A como sendo $3,517 \times 10^9$ 1/s; de posse dos valores médios de E_α e A o modelo de reação foi reconstruído numericamente, revelando o mecanismo baseado em fenômenos de difusão D2 como sendo aquele que melhor representa a pirólise; as curvas de α e da/dt teóricas se ajustaram bem aos dados experimentais, apresentando uma média de DPM, considerando as quatro taxas de aquecimento, de 1,08 e 5,19 % respectivamente. Tais resultados indicaram que o ECC, como indicado pelo ICTAC, foi adequado para descrever a cinética de pirólise de CGG.

A pirólise rápida em atmosfera inerte (CGHe) apresentou maior fração de compostos voláteis na temperatura de reação mais elevada (650 °C). Os grupos químicos mais presentes nos voláteis foram éteres e aromáticos, porém apenas vestígios de hidrocarbonetos. A distribuição de seletividade para os compostos químicos individuais revelou que ácido acético e 1-hidroxi-2-propanona (acetol) foram os principais produtos.

A pirólise rápida em atmosfera de hidrogênio (CGHi) apresentou rendimento mais elevado (57 %) de voláteis em comparação com CGHe em 450 °C, entretanto nas demais temperaturas os rendimentos foram semelhantes. Em relação às funções orgânicas presentes nos voláteis essas foram em média semelhantes à pirólise CGHe, exceto pela diminuição em AC (64 %) e aumento em EL (86 %). Os compostos químicos que mais se destacaram foram acetol e ácido 2-acetiloxicético, além de furfural e metil piruvato.

A pirólise rápida catalítica em atmosfera inerte (CG-ZeHe) favoreceu a produção de voláteis em comparação com CGHe, especialmente na temperatura de 550 °C. A utilização do catalisador promoveu diminuição no rendimento de quase todas as funções orgânicas presentes nos voláteis, exceto para os aromáticos; além de ter conseguido formar HC com média de 25 % de área de pico, o que melhoraria as propriedades de um possível bio-óleo formado. Entre os compostos químicos identificados, aqueles que mais se destacaram foram ácido acético, acetol e os HC tolueno, o-xileno e p-xileno.

A pirólise rápida catalítica em atmosfera de hidrogênio (CG-ZeHi), no que se refere à produção de voláteis, apresentou rendimento máximo em 650 °C, e em comparação com CG-ZeHe obteve maior rendimento em 450 °C, porém na temperatura de 550 °C seu rendimento foi menor. As funções orgânicas mais presentes nos voláteis formados foram AR e HC. Em comparação com CG-ZeHe, os grupos HC e EL apresentaram rendimentos superiores de 60 e 77 % respectivamente; por outro lado, AC tiveram seus rendimentos diminuídos em 78 %. A distribuição de seletividade dos compostos formados indicou que tolueno e m-xileno foram os principais produtos.

Contudo, o efeito que mais se destacou quanto às funções orgânicas presentes nos voláteis e também à distribuição de seletividade, especialmente para formação de hidrocarbonetos, foi a utilização do catalisador zeolítico. Esse material conseguiu auxiliar a promoção de reações de desoxigenação dos voláteis pirolíticos, possibilitando o melhoramento dos vapores. A temperatura e atmosfera gasosa de reação desempenharam papéis secundários; a temperatura mais elevada (650 °C) propiciou maiores quantidades de voláteis; já a atmosfera de hidrogênio apresentou resultados semelhantes à atmosfera de hélio.

Diante de todos os resultados apresentados é possível afirmar que esse resíduo de biomassa lignocelulósica (CGG); produzido em grande escala no Brasil e ainda pouco investigado quanto as suas propriedades termoquímicas; pode ser utilizado como fonte de energia e produtos químicos altamente demandados pela sociedade, aparecendo como uma alternativa mais limpa e sustentável à utilização de recursos fósseis.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- variar a razão catalisador (HZSM-5)/biomassa e utilizar outras configurações catalíticas, tais como alteração do catalisador e combinação entre diferentes catalisadores, nos experimentos de micropirólise para investigar sua influência nos vapores obtidos;
- modificar a atmosfera de reação da micropirólise para N_2 e comparar seu comportamento frente ao gás hélio;
- realizar a micropirólise em atmosfera pressurizada com hidrogênio, na presença e na ausência de catalisador, e analisar sua capacidade de desoxigenação dos vapores obtidos;
- realizar planejamentos experimentais de micropirólise das CGG, variando suas condições, de modo a otimizar a obtenção de compostos específicos;
- promover a pirólise rápida das CGG em maior escala (leito fluidizado), sob determinadas condições e analisar o rendimento e composição do bio-óleo formado.

8 REFERÊNCIAS

- AÇIKALIN, K. Determination of kinetic triplet, thermal degradation behaviour and thermodynamic properties for pyrolysis of a lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 337, p. 125438, 2021.
- AÇIKALIN, K.; ÖZYURT, I.; KARACA, F.; BOLAT, E. The Liquefaction of Sunflower Seed Hulls. **Energy Sources**, v. 36, n. 1, p. 112–120, 2014.
- AKALIN, M. K.; KARAGÖZ, S. Analytical pyrolysis of biomass using gas chromatography coupled to mass spectrometry. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 61, p. 11–16, 2014.
- AKHTAR, A.; KREPL, V.; IVANOVA, T. A Combined Overview of Combustion, Pyrolysis, and Gasification of Biomass. **Energy and Fuels**, v. 32, p. 7294–7318, 2018.
- ALGHAMDI, S. S.; KHAN, M. A.; EL-HARTY, E. H.; AMMAR, M. H.; FAROOQ, M.; MIGDADI, H. M. Comparative phytochemical profiling of different soybean (*Glycine max* (L.) Merr) genotypes using GC–MS. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 25, n. 1, p. 15–21, 2018.
- ALMEIDA, M. B. B. de. **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**. 2008. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Dissertação (Mestrado em Ciências em tecnologia de processos químicos e bioquímicos). Rio de Janeiro, RJ., 2008.
- ANDRIANI, D.; APRIYANA, A. Y.; KARINA, M. The optimization of bacterial cellulose production and its applications: a review. **Cellulose**, v. 9, n. 21, p. 1–20, 2020.
- ATIKAH, A.; ABDULLAH, N.; HA, F.; INAYAT, A. Assessing the gasification performance of biomass : A review on biomass gasification process conditions , optimization and economic evaluation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1333–1347, 2016.
- BALAGURUMURTHY, B.; BHASKAR, T. Hydropyrolysis of lignocellulosic biomass: State of the art review. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 4, n. 1, p. 67–75, 2014.
- BARONI, E. G.; TANNOUS, K.; RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TINOCO-NAVARRO, L. K. The applicability of isoconversional models in estimating the kinetic parameters of biomass pyrolysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 2, p. 909–917, 2016.
- BAYSAL, M.; BILGE, K.; YILMAZ, B.; PAPILA, M.; YÜRÜM, Y. Preparation of high surface area activated carbon from waste-biomass of sunflower piths: Kinetics and equilibrium studies on the dye removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 1702–1713, 2018.
- BENSIDHOM, G.; ARABIOURRUTIA, M.; BEN, A.; TRABELSI, H.; CORTAZAR, M.; CEYLAN, S.; OLAZAR, M. Fast pyrolysis of date palm biomass using Py-GCMS. **Journal of the Energy Institute**, v. 99, p. 229–239, 2021.
- BHOI, P. R.; OUEDRAOGO, A. S.; SOLOIU, V.; QUIRINO, R. Recent advances on catalysts for improving hydrocarbon compounds in bio-oil of biomass catalytic

- pyrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 121, n. December 2019, p. 109676, 2020.
- BRAGHIROLI, F. L.; PASSARINI, L. Valorization of Biomass Residues from Forest Operations and Wood Manufacturing Presents a Wide Range of Sustainable and Innovative Possibilities. **Current Forestry Reports**, v. 6, n. 2, p. 172–183, 2020.
- BRIDGWATER, T. Biomass for energy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, p. 1755–1768, 2006.
- BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, n. 2–3, p. 87–102, 2003.
- BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. **Organic Geochemistry**, v. 30, p. 1479–1493, 1999.
- BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 4, n. 1, p. 1–73, 2000.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, 2011.
- CAI, J.; XU, D.; DONG, Z.; YU, X.; YANG, Y.; BANKS, S. W.; BRIDGWATER, A. V. Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. September 2017, p. 2705–2715, 2018.
- CARDOSO, C. R. **Efeito da temperatura e da adição de sais inorgânicos na pirólise analítica de resíduo de tabaco**. 2012. Universidade Federal de Uberlândia, Tese (Doutorado em Engenharia Química). Uberlândia, MG., 2012.
- CARVALHO, V. S.; TANNOUS, K. Thermal decomposition kinetics modeling of energy cane *Saccharum robustum*. **Thermochimica Acta**, v. 657, p. 56–65, 2017.
- CARVALHO, W. S.; OLIVEIRA, T. J.; CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Thermogravimetric analysis and analytical pyrolysis of a variety of lignocellulosic sorghum. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 95, p. 337–345, 2015.
- CARVALHO, W. S.; SANTANA JÚNIOR, J. A.; OLIVEIRA, T. J. P.; ATAÍDE, C. H. Fast pyrolysis of sweet sorghum bagasse in a fluidized bed reactor: Product characterization and comparison with vapors generated in analytical pyrolysis. **Energy**, v. 131, p. 186–197, 2017.
- CASONI, A. I.; BIDEGAIN, M.; CUBITTO, M. A.; CURVETTO, N.; VOLPE, M. A. Pyrolysis of sunflower seed hulls for obtaining bio-oils. **Bioresource Technology**, v. 177, p. 406–409, 2015.
- CASONI, A. I.; GUTIERREZ, V. S.; VOLPE, M. A. Conversion of sunflower seed hulls , waste from edible oil production , into valuable products. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102893, 2019.
- CASTRO, C.; LEITE, R. M. V. B. C. Main aspects of sunflower production in Brazil. **Oilseeds & fats Crops and Lipids**, v. 25, n. 1, p. 1–11, 2018.
- CERQUEIRA, D. A. **Síntese e caracterização de misturas poliméricas contendo acetato de celulose : aproveitamento de resíduos da cana-de-açúcar**. 2009. Universidade Federal de Uberlândia, Tese (Doutorado em Química). Uberlândia, MG., 2009.

- CHANDLER, D. S.; RESENDE, F. L. P. Comparison between Catalytic Fast Pyrolysis and Catalytic Fast Hydropyrolysis for the Production of Liquid Fuels in a Fluidized Bed Reactor. **Energy and Fuels**, v. 33, n. 4, p. 3199–3209, 2019.
- CHE, Q.; YANG, M.; WANG, X.; YANG, Q.; ROSE, L.; YANG, H.; ZOU, J.; ZENG, K.; ZHU, Y.; CHEN, Y.; CHEN, H. Influence of physicochemical properties of metal modified ZSM-5 catalyst on benzene, toluene and xylene production from biomass catalytic pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 278, p. 248–254, 2019.
- CHEN, C. X.; HUANG, B.; LI, T.; WU, G. F. Preparation of phosphoric acid activated carbon from sugarcane bagasse by mechanochemical processing. **BioResources**, v. 7, n. 4, p. 5109–5116, 2012.
- CHEN, X.; CHE, Q.; LI, S.; LIU, Z.; YANG, H.; CHEN, Y.; WANG, X.; SHAO, J.; CHEN, H. Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield. **Fuel Processing Technology**, v. 196, p. 106180, 2019.
- CHEN, X.; YANG, H.; CHEN, Y.; CHEN, W.; LEI, T.; ZHANG, W.; CHEN, H. Catalytic fast pyrolysis of biomass to produce furfural using heterogeneous catalysts. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 127, p. 292–298, 2017.
- CHOI, J.; NAM, H.; CAPAREDA, S. C. Effect of metal salts impregnation and microwave-assisted solvent pretreatment on selectivity of levoglucosenone and levoglucosan from vacuum pyrolysis of ashe juniper waste. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102796, 2019.
- CLAUDE, V.; COURSON, C.; KO, M.; LAMBERT, D. Overview and Essentials of Biomass Gasification Technologies and Their Catalytic Cleaning Methods. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 11, p. 8791–8814, 2016.
- CLINE, S. P.; SMITH, P. M. Opportunities for lignin valorization: an exploratory process. **Energy, Sustainability and Society**, v. 7, n. 1, 2017.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas: Editora da Unicamp, 2006.
- CONAB. Acompanhamento da safra brasileira de grãos 2019/2020. **Companhia Nacional de Abastecimento**, v. 7, p. 73, 2020.
- COSEREANU, C.; BRENCI, L. M.; ZELENIU, O.; FONTIN, A. Effect of Particle Size and Geometry on the Performance of Single-layer and Three-layer Particleboard Made from Sunflower Seed Husks. **BioResources**, v. 10, n. 1, p. 1127–1136, 2015.
- CRUZ, G.; SILVA, A. V. S.; DA SILVA, J. B. S.; CALDEIRAS, R. N.; SOUZA, M. E. P. Biofuels from oilseed fruits using different thermochemical processes: opportunities and challenges. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 14, n. 3, p. 696–719, 2020.
- DADA, T. K.; SHEEHAN, M.; MURUGAVELH, S.; ANTUNES, E. A review on catalytic pyrolysis for high-quality bio-oil production from biomass. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, p. 2595–2614, 2021.
- DAI, L.; WANG, Y.; LIU, Y.; RUAN, R.; HE, C.; YU, Z.; JIANG, L.; ZENG, Z.; TIAN, X. Integrated process of lignocellulosic biomass torrefaction and pyrolysis for upgrading bio-oil production: A state-of-the-art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 20–36, 2019.

- DAVI, G.; ALVES, F.; CONSTANTINO, J.; DI, M.; ARIAS, S.; GERALDO, J.; PACHECO, A.; MARANGONI, C.; ANTONIO, R.; MACHADO, F.; BOLZAN, A. Prospecting pecan nutshell pyrolysis as a source of bioenergy and bio-based chemicals using multicomponent kinetic modeling, thermodynamic parameters estimation, and Py-GC / MS analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 153, p. 111753, 2022.
- DAVID, G. F. **Transformação Termoquímica de Biomassa Visando à Produção de Bioetanol de Levoglucosana em Biorreator Não Convencional**. 2016. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Tese (Doutorado em Produção Vegetal). Campos dos Goytacazes, RJ., 2016.
- DAYTON, D. C.; CARPENTER, J.; FARMER, J.; TURK, B.; GUPTA, R. Biomass Hydrolysis in a Pressurized Fluidized Bed Reactor. **Energy and Fuels**, v. 27, n. 7, p. 3778–3785, 2013.
- DEMIRBAS, A. Effect of temperature on pyrolysis products from four nut shells. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 76, n. 1–2, p. 285–289, 2006.
- DERNBECHER, A.; DIEGUEZ-ALONSO, A.; ORTWEIN, A.; TABET, F. Review on modelling approaches based on computational fluid dynamics for biomass combustion systems Focus on fixed bed and moving grate systems. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 9, p. 129–182, 2019.
- DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 129, p. 695–716, 2018.
- DICKERSON, T.; SORIA, J. Catalytic Fast Pyrolysis: A Review. **Energies**, v. 6, n. 1, p. 514–538, 2013.
- DITTA, Y. A.; KING, A. J. Recent advances in sunflower seed meal as an alternate source of protein in broilers. **World's Poultry Science Journal**, v. 73, n. 3, p. 527–542, 2017.
- DODDAPANENI, T. R. K. C.; KONTTINEN, J.; HUKKA, T. I.; MOILANEN, A. Influence of torrefaction pretreatment on the pyrolysis of Eucalyptus clone: A study on kinetics, reaction mechanism and heat flow. **Industrial Crops and Products**, v. 92, p. 244–254, 2016.
- EBRINGEROVÁ, A.; HEINZE, T. Xylan and xylan derivatives - Biopolymers with valuable properties, 1: Naturally occurring xylans structures, isolation procedures and properties. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 21, n. 9, p. 542–556, 2000.
- ESCHENBACHER, A.; FENNEL, P.; JENSEN, A. D. A Review of Recent Research on Catalytic Biomass Pyrolysis and Low-Pressure Hydrolysis. **Energy and Fuels**, v. 35, n. 22, p. 18333–18369, 2021.
- FAN, Y.; ZHANG, D.; ZHENG, A.; ZHAO, Z.; LI, H. Selective production of anhydrosugars and furfural from fast pyrolysis of corncobs using sulfuric acid as an inhibitor and catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, p. 743–751, 2019.
- FARDHYANTI, D. S.; MEGAWATI; CHAFIDZ, A.; PRASETIAWAN, H.; RAHARJO, P. T.; HABIBAH, U.; ABASAEED, A. E. Production of bio-oil from sugarcane bagasse by fast pyrolysis and removal of phenolic compounds. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2022.
- FERDOSIAN, F.; YUAN, Z.; ANDERSON, M.; XU, C. Synthesis of lignin-based epoxy resins: Optimization of reaction parameters using response surface methodology.

- RSC Advances, v. 4, n. 60, p. 31745–31753, 2014.
- FIGUEIREDO, G. R. G.; ANDRADE, L. O.; BATISTA, D. S.; FARIAS, G. A.; NOBRE, R. G.; RÊGO, E. R. PRODUÇÃO DE MUDAS DE GIRASSOL ORNAMENTAL (*Helianthus annuus* L. cv. Dobrado Sungold) EM DIFERENTES SUBSTRATOS. **Revista Educação Agrícola Superior**, v. 23, n. 1, p. 105–107, 2008.
- FOONG, S. Y.; LIEW, R. K.; LEE, C. L.; TAN, W. P.; PENG, W.; SONNE, C.; TSANG, Y. F.; LAM, S. S. Strategic hazard mitigation of waste furniture boards via pyrolysis: Pyrolysis behavior, mechanisms, and value-added products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 421, p. 126774, 2022.
- GAMLIEL, D. P.; BOLLAS, G. M.; VALLA, J. A. Bifunctional Ni-ZSM-5 Catalysts for the Pyrolysis and Hydropyrolysis of Biomass. **Energy Technology**, v. 5, n. 1, p. 172–182, 1 jan. 2017.
- GOMEZ, E. O. **Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão**. 2002. Universidade Estadual de Campinas, Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola). Campinas, SP., 2002.
- GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1393–1414, 2018.
- GREEN, S. K.; PATET, R. E.; NIKBIN, N.; WILLIAMS, C. L.; CHANG, C.; YU, J.; GORTE, R. J.; CARATZOULAS, S.; FAN, W.; VLACHOS, D. G.; DAUENHAUER, P. J. Diels – Alder cycloaddition of 2-methylfuran and ethylene for renewable toluene. “**Applied Catalysis B, Environmental**”, v. 180, p. 487–496, 2016.
- GUO, S.; GE, Y.; JOM, K. N. A review of phytochemistry, metabolite changes, and medicinal uses of the common sunflower seed and sprouts (*Helianthus annuus* L.). **Chemistry Central Journal**, v. 95, p. 1–10, 2017.
- GUO, X.; YANG, H.; WENGA, T.; ZHANG, R.; LIU, B.; CHEN, G.; HOU, L. Catalytic fast pyrolysis of *Arundo donax* in a two-stage fixed bed reactor over metal-modified HZSM-5 catalysts. **Biomass and Bioenergy**, v. 156, p. 106316, 2022.
- HAQ, I.; MAZUMDER, P.; KALAMDHAD, A. S. Recent advances in removal of lignin from paper industry wastewater and its industrial applications – A review. **Bioresource Technology**, v. 312, p. 123636, 2020.
- HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S. Effect of biomass on burnouts of Turkish lignites during co-firing. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 9, p. 2422–2427, 2009.
- HE, Y.; ZHAO, Y.; CHAI, M.; ZHOU, Z.; SARKER, M.; LI, C.; LIU, R.; CAI, J.; LIU, X. Comparative study of fast pyrolysis, hydrolysis and catalytic hydrolysis of poplar sawdust and rice husk in a modified Py-GC/MS microreactor system: Insights into product distribution, quantum description and reaction mechanism. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 119, p. 109604, 2020.
- HEATON, A. Sources of Chemicals. *In*: HEATON, A. **An Introduction to Industrial Chemistry**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1996. p. 19–44.
- HOU, X.; LI, Z.; ZHANG, Z. Selectively producing acetic acid via boric acid-catalyzed fast pyrolysis of woody biomass. **Catalysts**, v. 11, n. 4, p. 1–15, 2021.

- HU, B.; ZHANG, Z.; XIE, W.; LIU, J.; LI, Y.; ZHANG, W.; FU, H.; LU, Q. Advances on the fast pyrolysis of biomass for the selective preparation of phenolic compounds. **Fuel Processing Technology**, v. 237, p. 107465, 2022.
- HU, S.; JESS, A.; XU, M. Kinetic study of Chinese biomass slow pyrolysis: Comparison of different kinetic models. **Fuel**, v. 86, n. 17–18, p. 2778–2788, 2007.
- HU, X.; GHOLIZADEH, M. Biomass pyrolysis : A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage. **Journal of Energy Chemistry**, v. 39, p. 109–143, 2019.
- HU, Y.; LI, J.; WANG, S.; XU, L.; BARATI, B.; CAO, B.; WANG, H.; XIE, K.; WANG, Q. Catalytic fast hydrolysis of seaweed biomass with different zeolite catalysts to produce high-grade bio-oil. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 146, p. 69–76, 2021.
- HU, Z.; ZHU, L.; CAI, H.; HUANG, M.; LI, J.; CAI, B.; CHEN, D.; ZHU, L.; YANG, Y.; MA, Z. Enhancement of the production of bio-aromatics from bamboo pyrolysis: Wet torrefaction pretreatment coupled with catalytic fast pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 169, p. 105818, 2023.
- HUANG, C.; GUO, H.; ZHANG, H.; XIONG, L. A new concept for total components conversion of lignocellulosic biomass : a promising direction for clean and sustainable production in its bio-refinery. **Chemical technology and biotechnology**, v. 94, p. 2416–2424, 2019.
- HUSSAIN, M.; FAROOQ, S.; HASAN, W.; UL-ALLAH, S.; TANVEER, M.; FAROOQ, M.; NAWAZ, A. Drought stress in sunflower: Physiological effects and its management through breeding and agronomic alternatives. **Agricultural Water Management**, v. 201, p. 152–166, 2018.
- IANNELLO, S.; MORRIN, S.; MATERAZZI, M. Fluidised Bed Reactors for the Thermochemical Conversion of Biomass and Waste. **Kona powder and particle journal**, v. 37, p. 114–131, 2020.
- IOELOVICH, M.; MORAG, E. Study of enzymatic hydrolysis of mild pretreated lignocellulosic biomasses. **BioResources**, v. 7, n. 1, p. 1040–1052, 2012.
- JAIN, A.; BALASUBRAMANIAN, R.; SRINIVASAN, M. P. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity : A review. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 283, p. 789–805, 2016.
- JAN, O.; MARCHAND, R.; ANJOS, L. C. A.; SEUFITELLI, G. V. S.; NIKOLLA, E.; RESENDE, F. L. P. Hydrolysis of lignin using Pd/HZSM-5. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 3, p. 1793–1800, 2015.
- JANKOVI, B. Kinetic analysis of the nonisothermal decomposition of potassium metabisulfite using the model-fitting and isoconversional (model-free) methods. **Chemical Engineering Journal**, v. 139, p. 128–135, 2008.
- KABIR, G.; HAMEED, B. H. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 945–967, 2017.
- KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T.; HE, J.; KUMAR, R.; LU, Q. Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass : A review of variations in process factors and system structure. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 134, p. 110305, 2020.

- KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis : A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126–1140, 2016.
- KEIJSERS, E. R. P.; YILMAZ, G.; VAN DAM, J. E. G. The cellulose resource matrix. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, n. 1, p. 9–21, 2013.
- KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.
- KOSTYNIUK, A.; GRILC, M.; LIKOZAR, B. Catalytic Cracking of Biomass-Derived Hydrocarbon Tars or Model Compounds To Form Biobased Benzene , Toluene , and Xylene Isomer Mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, p. 7690–7705, 2019.
- LANDIM, A. S. **Investigação da utilização dos polímeros reciclados quimicamente poliestireno sulfonado de copos plásticos e hemicelulose catiônica de palha de milho como auxiliares de coagulação no tratamento do esgoto industrial**. 2013. Universidade Federal de Uberlândia, Tese (Doutorado em Química). Uberlândia, MG., 2013.
- LI, B.; LV, W.; ZHANG, Q.; WANG, T.; MA, L. Pyrolysis and catalytic pyrolysis of industrial lignins by TG-FTIR: Kinetics and products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 108, p. 295–300, 2014a.
- LI, C.; NISHU.; YELLEZUOME, D.; LI, Y.; LIU, R.; CAI, J. Enhancing bio-aromatics yield in bio-oil from catalytic fast pyrolysis of bamboo residues over bi-metallic catalyst and reaction mechanism based on quantum computing. **Fuel**, v. 336, p. 127158, 2023.
- LI, H.; LI, L.; ZHANG, R.; TONG, D.; HU, C. Fractional pyrolysis of Cyanobacteria from water blooms over HZSM-5 for high quality bio-oil production. **Journal of Energy Chemistry**, v. 23, n. 6, p. 732–741, 2014b.
- LI, X.; KERSTEN, S. R. A.; SCHUUR, B. Extraction of acetic acid, glycolaldehyde and acetol from aqueous solutions mimicking pyrolysis oil cuts using ionic liquids. **Separation and Purification Technology**, v. 175, p. 498–505, 2017.
- LIANG, J.; SHAN, G.; SUN, Y. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: Critical role of zeolite catalysts. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 139, p. 110707, 2021.
- LIU, J.; HOU, Q.; JU, M.; JI, P.; SUN, Q.; LI, W. Biomass pyrolysis technology by catalytic fast pyrolysis, catalytic co-pyrolysis and microwave-assisted pyrolysis: A review. **Catalysts**, v. 10, n. 7, p. 1–26, 2020a.
- LIU, R.; SARKER, M.; RAHMAN, M. M.; LI, C.; CHAI, M.; NISHU.; COTILLON, R.; SCOTT, N. R. Multi-scale complexities of solid acid catalysts in the catalytic fast pyrolysis of biomass for bio-oil production – A review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 80, p. 100852, 2020b.
- LIU, X.; LIN, Q.; YAN, Y.; PENG, F.; SUN, R.; REN, J. Hemicellulose from Plant Biomass in Medical and Pharmaceutical Application: A Critical Review. **Current Medicinal Chemistry**, v. 26, n. 14, p. 2430–2455, 2018.
- LOCATEL, W. R.; MOHABEER, C.; LAURENTI, D.; SCHUURMAN, Y.; GUILHAUME, N. Co-pyrolysis of beech wood and polyamide-6: Effect of HZSM-5

catalyst on the properties of pyrolysis oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 167, n. August, 2022.

LOPES, F. C. R.; TANNOUS, K. Coconut fiber pyrolysis decomposition kinetics applying single- and multi- step reaction models. **Thermochemica Acta**, v. 691, p. 178714, 2020.

LU, Q.; WANG, Z.; DONG, C.; ZHANG, Z.; ZHANG, Y.; YANG, Y.; ZHU, X. Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl₂ : Furfural production together with acetic acid and activated carbon as by-products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 273–279, 2011a.

LU, Q.; YANG, X.; DONG, C.; ZHANG, Z.; ZHANG, X.; ZHU, X. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products : Analytical Py-GC / MS study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, n. 2, p. 430–438, 2011b.

LU, Q.; ZHANG, Z.; YANG, X.; DONG, C.; ZHU, X. Catalytic fast pyrolysis of biomass impregnated with K₃PO₄ to produce phenolic compounds: Analytical Py-GC/MS study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 139–145, 2013.

LU, Q.; ZHOU, M.; LI, W.; WANG, X.; CUI, M.; YANG, Y. Catalytic fast pyrolysis of biomass with noble metal-like catalysts to produce high-grade bio-oil: Analytical Py-GC/MS study. **Catalysis Today**, v. 302, p. 169–179, 2018.

LUO, L.; ZHANG, Z.; LI, C.; NISHU; HE, F.; ZHANG, X.; CAI, J. Insight into master plots method for kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis. **Energy**, v. 233, p. 121194, 2021.

MACHADO, M. A.; HE, S.; DAVIES, T. E.; SESHAN, K.; TEIXEIRA, V. Renewable fuel production from hydrolysis of residual biomass using molybdenum carbide-based catalysts: An analytical Py-GC/MS investigation. **Catalysis Today**, v. 302, p. 161–168, 2018.

MANIKANDAN, G.; RAJARAJAN, G.; JAYABHARATHI, J.; THANIKACHALAM, V. Structural effects and thermal decomposition kinetics of chalcones under non-isothermal conditions. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S570–S575, 2016.

MANTE, O. D.; BABU, S. P.; AMIDON, T. E. A comprehensive study on relating cell-wall components of lignocellulosic biomass to oxygenated species formed during pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 108, p. 56–67, 2014.

MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar**. 2009. Universidade de São Paulo, Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-Química). São Carlos, SP., 2009.

MCVEY, M.; ELKASABI, Y.; CIOLKOSZ, D. Separation of BTX chemicals from biomass pyrolysis oils via continuous flash distillation. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 10, p. 15–23, 2020.

MEHRPOOYA, M.; KHALILI, M.; MEHDI, M.; SHARIFZADEH, M. Model development and energy and exergy analysis of the biomass gasification process (Based on the various biomass sources). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 91, n. 2, p. 869–887, 2018.

MEIRELES, C. da S. **Síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose , obtido do bagaço de cana-de-açúcar , e blendas de acetato de celulose com poliestireno de copos plásticos descartados**. 2007. Universidade

- Federal de Uberlândia, Dissertação (Mestrado em Química). Uberlândia, 2007.
- MISHRA, G.; BHASKAR, T. Non isothermal model free kinetics for pyrolysis of rice straw. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 614–621, 2014.
- MOHAMAD, M. H.; AWANG, R.; YUNUS, W. M. Z. W. A review of acetol: Application and production. **American Journal of Applied Sciences**, v. 8, n. 11, p. 1135–1139, 2011.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848–889, 2006.
- MOLDOVEANU, S. C. (ed.). Review of Analytical Pyrolysis Instrumentation. In: **Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry**. 25. ed. Salem, Carolina do Norte: Elsevier Ltd., 2005. p. 109–143.
- MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. ANÁLISE DA MADEIRA DE *Pinus oocarpa* PARTE I-ESTUDO DOS CONSTITUINTES MACROMOLECULARES E EXTRATIVOS VOLÁTEIS 1. **Sociedade de Investigações Florestais**, v. 29, n. 3, p. 461–470, 2005.
- MOURANT, D.; LIEVENS, C.; GUNAWAN, R.; WANG, Y.; HU, X.; WU, L.; SYED-HASSAN, S. S. A.; LI, C. Effects of temperature on the yields and properties of bio-oil from the fast pyrolysis of mallee bark. **Fuel**, v. 108, p. 400–408, 2013.
- MUNEER, B.; ZEESHAN, M.; QAISAR, S.; RAZZAQ, M.; IFTIKHAR, H. Influence of in-situ and ex-situ HZSM-5 catalyst on co-pyrolysis of corn stalk and polystyrene with a focus on liquid yield and quality. **Journal of Cleaner Production**, v. 237, p. 117762, 2019.
- NAIK, S. N.; GOUD, V. V.; ROUT, P. K.; DALAI, A. K. Production of first and second generation biofuels : A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 578–597, 2010.
- NHUCHHEN, D. R.; ABDUL SALAM, P. Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis: A new approach. **Fuel**, v. 99, p. 55–63, 2012.
- NISHU; LIU, R.; RAHMAN, M. M.; SARKER, M.; CHAI, M.; LI, C.; CAI, J. A review on the catalytic pyrolysis of biomass for the bio-oil production with ZSM-5: Focus on structure. **Fuel Processing Technology**, v. 199, p. 106301, 2020.
- NUSSBAUMER, T. Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction. **Energy and Fuels**, v. 17, n. 6, p. 1510–1521, 2003.
- OH, S.; CHOI, G.; KIM, J. Production of acetic acid-rich bio-oils from the fast pyrolysis of biomass and synthesis of calcium magnesium acetate deicer. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 124, p. 122–129, 2017.
- OLIVEIRA, M. F.; VIEIRA, O. V. **Extração do óleo de girassol utilizando miniprensa**. Londrina, PR.: Embrapa, 2004.
- OLIVEIRA, T. J. P.; CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Fast pyrolysis of soybean hulls: Analysis of bio-oil produced in a fluidized bed reactor and of vapor obtained in analytical pyrolysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, n. 1, p. 427–438, 2015.
- OLSBY, U.; SVELLE, S.; BJØRGEN, M.; BEATO, P.; JANSSENS, T. V. W.; JOENSEN, F.; BORDIGA, S.; LILLERUD, K. P. Conversion of Methanol to

- Hydrocarbons : How Zeolite Cavity and Pore Size Controls Product Selectivity. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 51, p. 5810–5831, 2012.
- ONAY, O. Fast and catalytic pyrolysis of pistacia khinjuk seed in a well-swept fixed bed reactor. **Fuel**, v. 86, n. 10–11, p. 1452–1460, 2007.
- ONOKWAI, A. O.; AJISEGIRI, E. S. A.; OKOKPUJIE, I. P.; IBIKUNLE, R. A.; OKI, M.; DIRISU, J. O. Characterization of lignocellulose biomass based on proximate, ultimate, structural composition, and thermal analysis. **Materials Today: Proceedings**, v. 65, p. 2156–2162, 2022.
- PANG, S. Advances in thermochemical conversion of woody biomass to energy, fuels and chemicals. **Biotechnology Advances**, v. 37, n. 4, p. 589–597, 2019.
- PENG, F.; PENG, P.; XU, F.; SUN, R. Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses. **Biotechnology Advances**, v. 30, n. 4, p. 879–903, 2012.
- PÉREZ, J. M. M. **Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado: critérios para sua otimização**. 2004. Universidade Estadual de Campinas, Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola). Campinas, SP, 2004.
- PICCHIO, R.; LATTERINI, F.; VENANZI, R.; STEFANONI, W.; SUARDI, A.; TOCCI, D.; PARI, L. Pellet Production from Woody and Non-Woody Feedstocks : A Review on Biomass Quality Evaluation. **Energies**, v. 13, n. 11, p. 1–20, 2020.
- PILORGÉ, E. Sunflower in the global vegetable oil system: situation, specificities and perspectives. **Oilseeds & fats Crops and Lipids**, v. 27, n. 34, p. 11, 2020.
- PITARELO, A. N. A. P. **PRODUÇÃO DE ETANOL CELULÓSICO A PARTIR DO BAGAÇO DE CANA PRÉ-TRATADO POR EXPLOÇÃO A VAPOR**. 2013. Universidade Federal do Paraná, Tese (Doutorado em Química). Curitiba, PR, 2013.
- PRADHAN, P.; MAHAJANI, S. M.; ARORA, A. Production and utilization of fuel pellets from biomass : A review. **Fuel Processing Technology**, v. 181, p. 215–232, 2018.
- PROMSAMPAO, N.; CHOLLACOO, N.; PATTIYA, A. Effect of low-temperature hydrothermal treatment of HZSM-5 extrudates on the production of deeply-deoxygenated bio-oil via ex-situ catalytic fast pyrolysis of biomass. **Fuel**, v. 324, p. 124627, 2022.
- PSARRAS, A. C.; MICHAÏLOF, C. M.; ILIOPOULOU, E. F.; KALOGIANNIS, K. G.; LAPPAS, A. A.; HERACLEOUS, E.; TRIANTAFYLLIDIS, K. S. Acetic acid conversion reactions on basic and acidic catalysts under biomass fast pyrolysis conditions. **Molecular Catalysis**, v. 465, p. 33–42, 2019.
- QIANG, L.; WEN-ZHI, L.; XI-FENG, Z. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 5, p. 1376–1383, 2009.
- QIU, B.; TAO, X.; WANG, J.; LIU, Y.; LI, S.; CHU, H. Research progress in the preparation of high-quality liquid fuels and chemicals by catalytic pyrolysis of biomass : A review. **Energy Conversion and Management**, v. 261, p. 115647, 2022.
- QUARANTA, N.; UNSEN, M.; LÓPEZ, H.; GIANSIRACUSA, C.; ROETHER, J. A.; BOCCACCINI, A. R. Ash from sunflower husk as raw material for ceramic products. **Ceramics International**, v. 37, n. 1, p. 377–385, 2011.

- RADANOVIĆ, A.; MILADINOVIĆ, D.; CVEJIĆ, S.; JOCKOVIĆ, M.; JOCIĆ, S. Sunflower genetics from ancestors to modern hybrids—a review. **Genes**, v. 9, n. 11, 2018.
- RAHMAN, M. M.; LIU, R.; CAI, J. Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil – A review. **Fuel Processing Technology**, v. 180, p. 32–46, 2018.
- RAMA, T.; DODDAPANENI, K. C.; KONTTINEN, J.; HUKKA, T. I.; MOILANEN, A. Influence of torrefaction pretreatment on the pyrolysis of Eucalyptus clone : A study on kinetics , reaction mechanism and heat flow. **Industrial Crops & Products**, v. 92, p. 244–254, 2016.
- REN, J.; LIU, Y.; ZHAO, X.; CAO, J. Methanation of syngas from biomass gasification: An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 7, p. 4223–4243, 2020.
- REN, X.; CHEN, J.; LI, G.; WANG, Y.; LANG, X.; FAN, S. Thermal oxidative degradation kinetics of agricultural residues using distributed activation energy model and global kinetic model. **Bioresource Technology**, v. 261, n. April, p. 403–411, 2018.
- RESENDE, F. L. P. Recent advances on fast hydrolysis of biomass. **Catalysis Today**, v. 269, p. 148–155, 2016.
- RIBEIRO, E. A. M. **Lignocelulósicos nos processos de purificação de biodiesel por via úmida utilizando floculantes de fontes renováveis e processo de separação com membranas de celulose regenerada**. 2017. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Universidade Federal de Uberlândia, Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis). Uberlândia, Minas Gerais, 2017.
- RINALDI, R.; JASTRZEBSKI, R.; CLOUGH, M. T.; RALPH, J.; KENNEMA, M.; BRUIJNINCX, P. C. A.; WECKHUYSEN, B. M. Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 55, n. 29, p. 8164–8215, 2016.
- RODRIGUES, B. V. M. **VALORIZAÇÃO DE FIBRAS DE SISAL: SÍNTESE DE ÉSTERES DE CELULOSE E PREPARAÇÃO DE MATERIAIS**. 2014. Universidade de São Paulo, Tese (Doutorado em Ciências). São Carlos, SP, 2014.
- ROY, P.; DIAS, G. Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, p. 59–69, 2017.
- RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; ARIAS-HERNÁNDEZ, C. J.; MANRIQUE-PINTO, J. F.; GAUTHIER-MARADEI, P.; BIZZO, W. A. Assessment of the thermal decomposition kinetics of empty fruit bunch , kernel shell and their blend. **Bioresource Technology**, v. 292, p. 121923, 2019.
- RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TANNOUS, K. Isoconversional kinetic study of the thermal decomposition of sugarcane straw for thermal conversion processes. **Bioresource Technology**, v. 196, n. 11241, p. 136–144, 2015.
- RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TANNOUS, K.; OLIVARES-GÓMEZ, E. An empirical model to obtain the kinetic parameters of lignocellulosic biomass pyrolysis in an independent parallel reactions scheme. **Fuel Processing Technology**, v. 140, p. 222–230, 2015.
- SAGEHASHI, M. Separation of phenols and furfural by pervaporation and reverse

osmosis membranes from biomass – superheated steam pyrolysis-derived aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2018–2026, 2007.

SAIDUR, R.; ABDELAZIZ, E. A.; DEMIRBAS, A.; HOSSAIN, M. S.; MEKHILEF, S. A review on biomass as a fuel for boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 5, p. 2262–2289, 2011.

SALIMI, H.; ARYANASAB, F.; BANAZADEH, A. R.; SHABANIAN, M.; SEIDI, F. Designing syntheses of cellulose and starch derivatives with basic or cationic N-functions: Part I-cellulose derivatives. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 27, n. 1, p. 5–32, 2016.

SANTANA JÚNIOR, J. A. **Efeito Catalítico De Zeólita Zsm-5 e Ácido Nióbio Hy-340 na Pirólise e Hidropirólise de Ligninas Kraft Industriais**. 2018. Universidade Federal de Uberlândia, Tese (Doutorado em Química). Uberlândia, MG., 2018.

SANTANA JÚNIOR, J. A.; MENEZES, A. L.; ATAÍDE, C. H. Catalytic upgrading of fast hydrolysis vapors from industrial Kraft lignins using ZSM-5 zeolite and HY-340 niobic acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 144, p. 104720, 2019.

SANTOS, F. A.; DE QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARAES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.

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

SANTOS, R. G.; ALENCAR, A. C. Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 36, p. 18114–18132, 2020.

SARCHAMI, T.; BATTI, N.; BERRUTI, F. Production and separation of acetic acid from pyrolysis oil of lignocellulosic biomass: a review. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 15, p. 1912–1937, 2021.

SETTER, C.; SILVA, F. T. M.; ASSIS, M. R.; ATAÍDE, C. H.; TRUGILHO, P. F.; OLIVEIRA, T. J. P. Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions. **Fuel**, v. 261, n. October 2019, 2020.

SHAHABUDDIN, M.; ALAM, T.; KRISHNA, B. B.; BHASKAR, T.; PERKINS, G. A review on the production of renewable aviation fuels from the gasification of biomass and residual wastes. **Bioresource Technology**, v. 312, p. 123596, 2020.

SHARIFZADEH, M.; SADEQZADEH, M.; GUO, M.; BORHANI, T. N.; KONDA, M. N. V. S. N.; GARCIA, M. C.; WANG, L.; HALLETT, J.; SHAH, N. The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and future research directions. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 71, p. 1–80, 2019.

SHARMA, A.; JAKHETE, A.; SHARMA, A.; JOSHI, J. B.; PAREEK, V. Lowering greenhouse gas (GHG) emissions: techno-economic analysis of biomass conversion to biofuels and value-added chemicals. **Greenhouse gases science and technology**, v. 9, p. 454–473, 2019.

SHEN, D.; JIN, W.; HU, J.; XIAO, R.; LUO, K. An overview on fast pyrolysis of the

- main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: Structures, pathways and interactions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 761–774, 2015.
- SHEN, D. K.; GU, S.; BRIDGWATER, A. V. Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 87, n. 2, p. 199–206, 2010a.
- SHEN, D. K.; GU, S.; BRIDGWATER, A. V. The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood: Cellulose and hemicellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 39–45, 2010b.
- SIDDIQI, H.; BAL, M.; KUMARI, U.; MEIKAP, B. C. In-depth physiochemical characterization and detailed thermo-kinetic study of biomass wastes to analyze its energy potential. **Renewable Energy**, v. 148, p. 756–771, 2020.
- SILVA, M. H. B. P.; OLIVEIRA, T. J. P.; ATAÍDE, C. H.; CERQUEIRA, D. A.; SOUSA, N. G.; CARDOSO, C. R. CINÉTICA DE PIRÓLISE PARA O SORGO LIGNOCELULÓSICO: ANÁLISE DE DADOS TERMOGRAVIMÉTRICOS PARA APLICAÇÃO DO MODELO DE FRIEDMAN. **Química Nova**, v. 45, n. 2, p. 171–177, 2022.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. Estados Unidos: John Wiley & Sons., 2005. 550 p.
- SIMÃO, B. L.; SANTANA JÚNIOR, J. A.; CHAGAS, B. M. E.; CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Pyrolysis of *Spirulina maxima*: Kinetic modeling and selectivity for aromatic hydrocarbons. **Algal Research**, v. 32, n. October 2017, p. 221–232, 2018.
- SIWAL, S. S.; ZHANG, Q.; SUN, C.; THAKUR, S.; GUPTA, V. K.; THAKUR, V. K. Energy production from steam gasification processes and parameters that contemplate in biomass gasifier – A review. **Bioresource Technology**, v. 297, p. 122481, 2020.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: THOMSON, 2005. 1026 p.
- SMANIOTTO, T. A. de S. **Secagem e armazenamento de grãos de girassol**. 2016. INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO, Tese (Doutorado em Ciências Agrárias). Rio Verde, GO., 2016.
- SOCCI, J.; SARAEIAN, A.; STEFANIDIS, S. D.; BANKS, S. W.; SHANKS, B. H.; BRIDGWATER, T. The role of catalyst acidity and shape selectivity on products from the catalytic fast pyrolysis of beech wood. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 162, p. 104710, 2022.
- SOUZA, E. E. **Síntese e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar para produção de cuprofan**. 2009. Universidade Federal de Uberlândia, Dissertação (Mestrado em Química). Uberlândia, MG., 2009.
- STOCKER, B. L.; HOBERG, J. O. Synthesis of Platinacyclobutanes Bearing Biological Components for Targeted , Cisplatin Prodrugs. **Organometallics**, v. 25, n. 10, p. 4537–4541, 2006.
- STUMMANN, M. Z.; HØJ, M.; GABRIELSEN, J.; CLAUSEN, L. R.; JENSEN, P. A.; JENSEN, A. D. A perspective on catalytic hydrolysis of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 143, p. 110960, 2021.

- TAMER, Y. A. F.; FAHMY, Y.; MOBARAK, F.; EL-SAKHAWY, M.; ABOU-ZEID, R. E. Biomass pyrolysis: past, present, and future. **Environment, Development and Sustainability**, v. 22, p. 17–32, 2020.
- TEJADO, A.; PEÑA, C.; LABIDI, J.; ECHEVERRIA, J. M.; MONDRAGON, I. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 8, p. 1655–1663, 2007.
- THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; ADHIKARI, S.; GUPTA, R. B.; TU, M.; TAYLOR, S. Production of hydrocarbon fuels from biomass using catalytic pyrolysis under helium and hydrogen environments. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 12, p. 6742–6749, 2011.
- TIBOLA, F. L. **PIRÓLISE DAS CASCAS DE GRÃOS DE GIRASSOL – UM ESTUDO SOBRE A CINÉTICA DE REAÇÃO E SOBRE OS PRODUTOS GERADOS**. 2019. Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Dissertação (Mestrado em Química). Uberaba, MG., 2019.
- TIBOLA, F. L.; MENEZES, A. L.; CERQUEIRA, D. A.; ATAÍDE, C. H.; CARDOSO, C. R. Cinética de pirólise para resíduos de girassol: modelo de energia de ativação distribuída. In: In: 4º CIBIO - CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOMASSA, 2019, Curitiba, PR. [...]. Curitiba, PR: 2019. p. 7.
- TIBOLA, F. L.; MENEZES, A. L.; CERQUEIRA, D. A.; ATAÍDE, C. H.; CARDOSO, C. R. Micropirólise de cascas de grãos de girassol em atmosferas de He e H₂: avaliação qualitativa dos produtos. In: In: 5º CIBIO - CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOMASSA, 2020, Curitiba, PR. [...]. Curitiba, PR: 2020. p. 6.
- TIBOLA, F. L.; OLIVEIRA, T. J. P.; ATAÍDE, C. H.; CERQUEIRA, D. A.; SOUSA, N. G.; CARDOSO, C. R. Temperature - programmed pyrolysis of sunflower seed husks : application of reaction models for the kinetic and thermodynamic calculation. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2022.
- TNP. The need project: biomass**. Disponível em: <<https://www.need.org/resources/biomass-educational-materials/>>. Acesso em: 16 jun. 2020.
- TORO-TROCHEZ, J. L.; DEL RÍO, D. A. H.; SANDOVAL-RANGEL, L.; BUSTOS-MARTÍNEZ, D.; GARCÍA-MATEOS, F. J.; RUIZ-ROSAS, R.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T.; CARRILLO-PEDRAZA, E. S. Catalytic fast pyrolysis of soybean hulls : Focus on the products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 163, p. 105492, 2022.
- TRINE, D. X.; STUMMANN, M. Z.; HØJ, M.; JENSEN, P. A.; GRUNWALDT, J.; GABRIELSEN, J.; MORTENSEN, P. M.; JENSEN, A. D. Transportation fuels from biomass fast pyrolysis, catalytic hydrodeoxygenation, and catalytic fast hydrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 68, p. 268–309, 2018.
- TURSI, A. A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion. **Biofuel Research Journal**, v. 22, p. 962–979, 2019.
- USDA, F. A. S. Oilseeds: World Markets and Trade. p. 39, 2020.
- VÁSQUEZ, M. P.; SILVA, J. N. C.; SOUZA JÚNIOR, M. B.; PEREIRA JÚNIOR, N. Enzymatic hydrolysis optimization to ethanol production by simultaneous

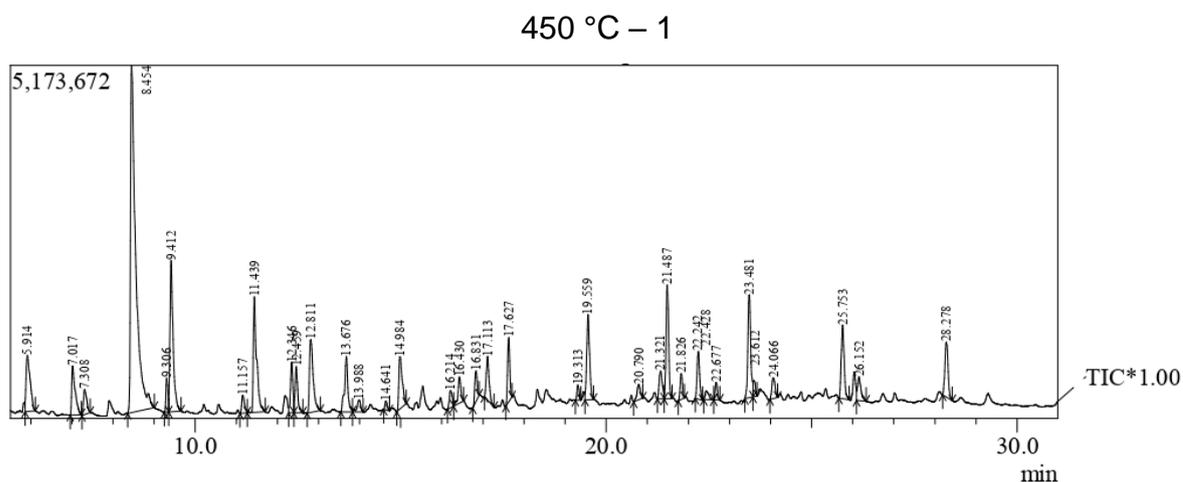
- saccharification and fermentation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 137–140, n. 1–12, p. 141–153, 2007.
- VASUDEV, V.; KU, X.; LIN, J. Pyrolysis of algal biomass: Determination of the kinetic triplet and thermodynamic analysis. **Bioresource Technology**, v. 317, p. 124007, 2020.
- VENKATESAN, K.; HE, S.; SESHAN, K.; SELVAM, P.; VINU, R. Selective production of aromatic hydrocarbons from lignocellulosic biomass via catalytic fast-hydrolysis using W2C/y-Al₂O₃. **Catalysis Communications**, v. 110, p. 68–73, 2018.
- VIEIRA, J. G. **Produção da metilcelulose a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar usando dois agentes metilantes: sulfato de dimetila e iodometano, para aplicação como aditivo na formulação de argamassas**. 2012. Universidade Federal de Uberlândia, Tese (Doutorado em Química). Uberlândia, Minas Gerais, 2012.
- VUPPALADADIYAM, A. K.; ANTUNES, E.; SANCHEZ, P. B.; DUAN, H.; ZHAO, M. Influence of microalgae on synergism during co-pyrolysis with organic waste biomass : A thermogravimetric and kinetic analysis. **Renewable Energy**, v. 167, p. 42–55, 2021.
- VYAZOVKIN, S. Isoconversional kinetics. *In: Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. Alabama: Elsevier B.V., 2008. p. 503–538.
- VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; POPESCU, C.; SBIRRAZZUOLI, N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, n. 1–2, p. 1–19, 2011.
- WAN, Y.; ZHENG, C.; LEI, X.; ZHUANG, M.; LIN, J.; HU, W.; LIN, J.; WAN, S.; WANG, Y. Oxidative esterification of acetol with methanol to methyl pyruvate over hydroxyapatite supported gold catalyst : Essential roles of acid-base properties. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 40, n. 11, p. 1810–1819, 2019.
- WANG, S.; DAI, G.; YANG, H.; LUO, Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 33–86, 2017.
- WANG, S.; GU, Y.; LIU, Q.; YAO, Y.; GUO, Z.; LUO, Z.; CEN, K. Separation of bio-oil by molecular distillation. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 5, p. 738–745, 2009.
- WANG, S.; PERSSON, H.; YANG, W.; JÖNSSON, P. G. Effect of H₂ as Pyrolytic Agent on the Product Distribution during Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass Using Zeolites. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 8, p. 8530–8536, 2018.
- WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics : A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 1–33, 2011.
- XU, D.; CHAI, M.; DONG, Z.; RAHMAN, M. M.; YU, X.; CAI, J. Kinetic compensation effect in logistic distributed activation energy model for lignocellulosic biomass pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 265, n. April, p. 139–145, 2018.
- XU, L.; XU, Z.; ZHANG, F.; YUAN, Y.; CHENG, B.; ZHANG, C.; CHEN, P.; HUANG, X.; LIN, Y.; GU, M. Experimental Study on Pyrolysis of Rice Straw Catalyzed by

- CaO/Al₂O₃-Phosphate Mixture. **Bioenergy Research**, p. 2006–2025, 2022.
- YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 46, p. 218–235, 2015.
- YANG, C.; ZHAO, Z.; WU, Z.; YANG, X. Study on Separation of Furfural from Bio-oil. **Applied Mechanics and Materials**, v. 295–298, p. 273–278, 2013.
- YIN, C. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. **Fuel**, v. 90, n. 3, p. 1128–1132, 2011.
- YOGALAKSHMI, K. N.; POORNIMA, D. T.; SIVASHANMUGAM, P.; KAVITHA, S.; YUKESH, K. R.; VARJANI, S.; ADISHKUMAR, S.; KUMAR, G.; BANU, R. J. Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 286, p. 131824, 2022.
- YOO, C. G.; MENG, X.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A. J. The critical role of lignin in lignocellulosic biomass conversion and recent pretreatment strategies: A comprehensive review. **Bioresource Technology**, v. 301, n. November 2019, p. 122784, 2020.
- YU, I. K. M.; CHEN, H.; ABELN, F.; AUTA, H.; FAN, J.; BUDARIN, V. L.; CLARK, J. H.; PARSONS, S.; CHUCK, C. J.; ZHANG, S.; LUO, G.; TSANG, D. C. W. Chemicals from lignocellulosic biomass: A critical comparison between biochemical, microwave and thermochemical conversion methods. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 0, n. 0, p. 1–54, 2020.
- YU, X.; ZHAO, M.; LIU, F.; ZENG, S.; HU, J. Antioxidants in volatile Maillard reaction products: Identification and interaction. **LWT - Food Science and Technology**, v. 53, n. 1, p. 22–28, 2013.
- YU, Y.; FU, X.; YU, L.; LIU, R.; CAI, J. Combustion kinetics of pine sawdust biochar: Data smoothing and isoconversional kinetic analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 124, n. 3, p. 1641–1649, 2016.
- ZADEH, Z. E.; ABDULKHANI, A.; ABOELAZAYEM, O.; SAHA, B. Recent Insights into Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Critical Review on Pretreatment, Characterization, and Products Upgrading. **Processes**, v. 8, n. 7, p. 1–31, 2020.
- ZAKZESKI, J.; BRUIJNINCX, P. C. A.; JONGERIUS, A. L.; WECKHUYSEN, B. M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3552–3599, 2010.
- ZENG, T.; MUTLU, O. Ç. Challenges and Opportunities of Modeling Biomass Gasification in Aspen Plus: A Review. **Chemical Engineering and Technology**, v. 43, n. 9, p. 1674–1689, 2020.
- ZHANG, H.; XIAO, R.; HUANG, H.; XIAO, G. Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1428–1434, 2009.
- ZHANG, W.; WANG, R.; YUAN, Y.; YANG, T.; LIU, S. Changes in volatiles of palm kernel oil before and after kernel roasting. **LWT - Food Science and Technology**, v. 73, p. 432–441, 2016.
- ZHANG, Z. B.; LU, Q.; YE, X.; LI, W.; ZHANG, Y.; DONG, C. Selective production of 4-ethyl phenol from low-temperature catalytic fast pyrolysis of herbaceous biomass.

- Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 115, p. 307–315, 2015.
- ZHANG, Z.; DUAN, H.; ZHANG, Y.; GUO, X.; YU, X.; ZHANG, X.; RAHMAN, M. M.; CAI, J. Investigation of kinetic compensation effect in lignocellulosic biomass torrefaction: Kinetic and thermodynamic analyses. **Energy**, v. 207, 2020.
- ZHU, H.; LIU, N. Kinetic analysis based on the kinetic compensation effect and optimization calculation. **Thermochimica Acta**, v. 690, p. 178686, 2020.

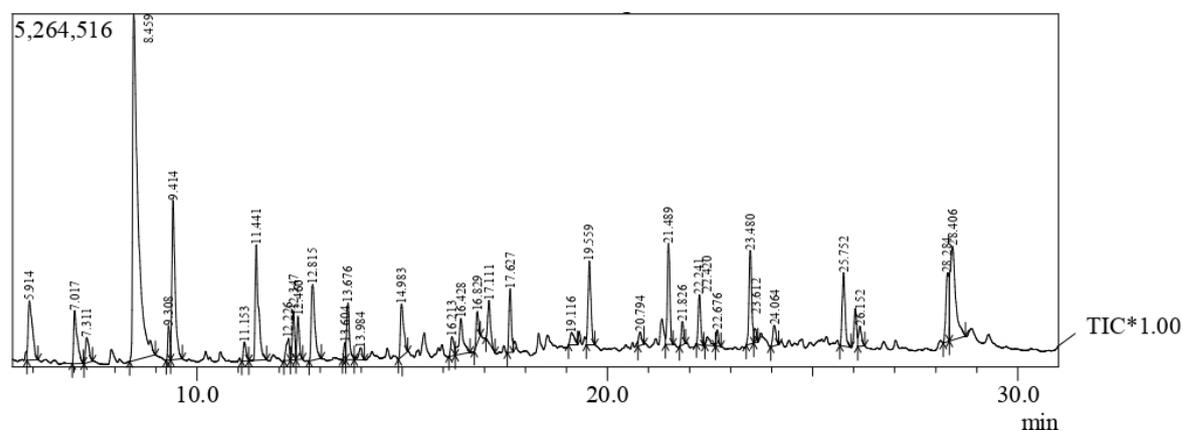
9 APÊNDICES

9.1 APÊNDICE A – Cromatogramas CGHe.



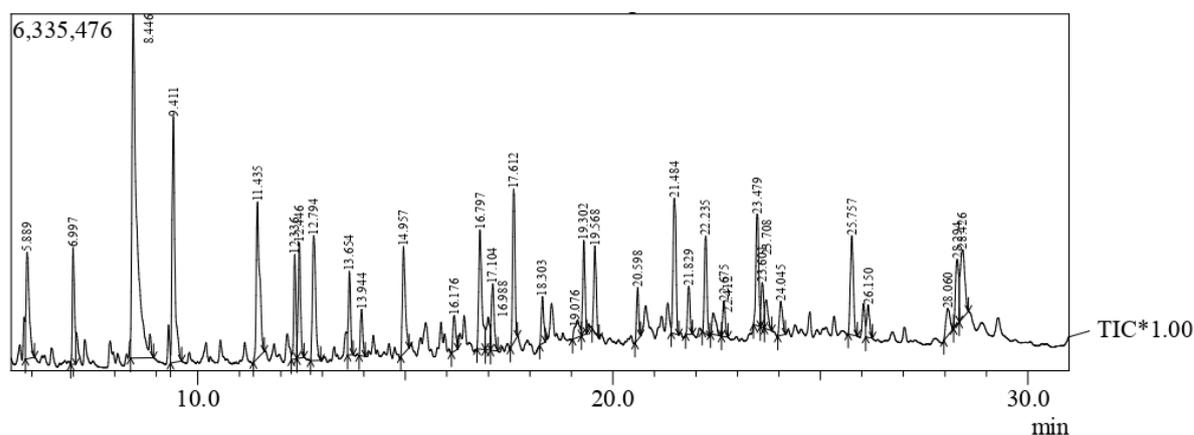
Peak#	R. Time	Area	Area%	Peak Report TIC Name
1	5.914	5586422	3.46	Methyl glyoxal
2	7.017	4217291	2.61	2,3-Butanedione
3	7.308	1993720	1.23	3-Pentanone
4	8.454	45334579	28.07	Acetic acid
5	9.306	1740062	1.08	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-
6	9.412	11733929	7.27	2-Propanone, 1-hydroxy-
7	11.157	1262006	0.78	2-Propenoic acid, oxiranylmethyl ester
8	11.439	9345932	5.79	Acetic acid, methyl ester
9	12.346	3014308	1.87	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
10	12.459	2947069	1.82	3-Furanol, tetrahydro-
11	12.811	6793572	4.21	Furfural
12	13.676	4620071	2.86	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
13	13.988	1049749	0.65	2-Heptanone, 3-methyl-
14	14.641	487421	0.30	4-Cyclopentene-1,3-dione
15	14.984	4409614	2.73	1,2-Cyclopentanedione
16	16.214	1289151	0.80	2(5H)-Furanone
17	16.430	1931029	1.20	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
18	16.831	1869871	1.16	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
19	17.113	3039533	1.88	Phenol
20	17.627	3530710	2.19	Phenol, 2-methoxy-
21	19.313	793499	0.49	Creosol
22	19.559	6063073	3.75	Cyclopropyl carbinol
23	20.790	1286447	0.80	4-Piperidinemethanamine
24	21.321	2204247	1.36	1,3-Propanediol, 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-
25	21.487	7252991	4.49	2-Methoxy-4-vinylphenol
26	21.826	1402610	0.87	3-Allyl-6-methoxyphenol
27	22.242	3014606	1.87	Phenol, 2,6-dimethoxy-
28	22.428	804938	0.50	2-Butanol, 3-(1,3-dimethylbutoxy)-
29	22.677	1018539	0.63	Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)-, acetate
30	23.481	7319566	4.53	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (Z)-
31	23.612	832524	0.52	3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene
32	24.066	1688244	1.05	Vanillin
33	25.753	5375491	3.33	Phenol, 4-ethenyl-2,6-dimethoxy-
34	26.152	1992628	1.23	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
35	28.278	4261434	2.64	(E)-2,6-Dimethoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenol
		161506876	100.00	

450 °C – 2



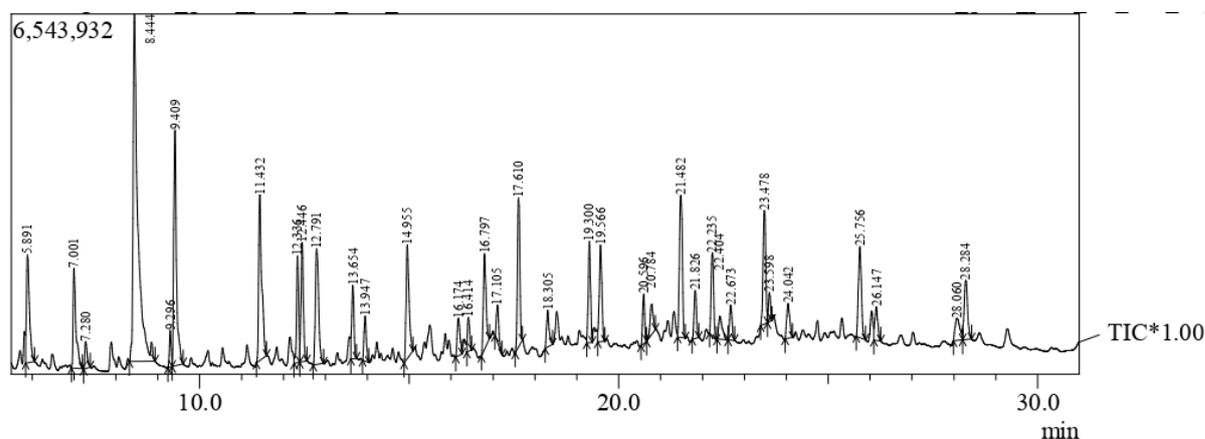
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	5.914	6229908	3.48	Methyl glyoxal
2	7.017	4619975	2.58	2,3-Butanedione
3	7.311	2185972	1.22	3-Pentanone
4	8.459	46405991	25.93	Acetic acid
5	9.308	1843304	1.03	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-
6	9.414	12704221	7.10	2-Propanone, 1-hydroxy-
7	11.153	1336691	0.75	2-Propenoic acid, oxiranylmethyl ester
8	11.441	9389849	5.25	Acetic acid, methyl ester
9	12.226	1787555	1.00	2-Pentanone, 4-hydroxy-
10	12.347	2999189	1.68	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
11	12.460	2512651	1.40	Heptanal, 2-methyl-
12	12.815	6948445	3.88	Furfural
13	13.604	805175	0.45	2-Furanmethanol
14	13.676	3984196	2.23	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
15	13.984	1069364	0.60	2-Heptanone, 3-methyl-
16	14.983	4424285	2.47	1,2-Cyclopentanedione
17	16.213	1565728	0.87	2(5H)-Furanone
18	16.428	3867833	2.16	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
19	16.829	1893015	1.06	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
20	17.111	2932592	1.64	Phenol
21	17.627	3825786	2.14	Phenol, 2-methoxy-
22	19.116	1349868	0.75	n-Hexadecanoic acid
23	19.559	6044111	3.38	Cyclopropyl carbinol
24	20.794	1025686	0.57	Piperidin-4-ol, 2,5-dimethyl-
25	21.489	6486618	3.62	2-Methoxy-4-vinylphenol
26	21.826	1304463	0.73	3-Allyl-6-methoxyphenol
27	22.241	3148770	1.76	Phenol, 2,6-dimethoxy-
28	22.420	919709	0.51	2-Butanol, 3-(1,3-dimethylbutoxy)-
29	22.676	941263	0.53	Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)-, acetate
30	23.480	6490098	3.63	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (Z)-
31	23.612	804886	0.45	3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene
32	24.064	1649768	0.92	Vanillin
33	25.752	5467687	3.05	Phenol, 4-ethenyl-2,6-dimethoxy-
34	26.152	1492868	0.83	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)
35	28.284	5790319	3.24	(E)-2,6-Dimethoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenol
36	28.406	12738186	7.12	Oleic Acid
		178986025	100.00	

550 °C – 1



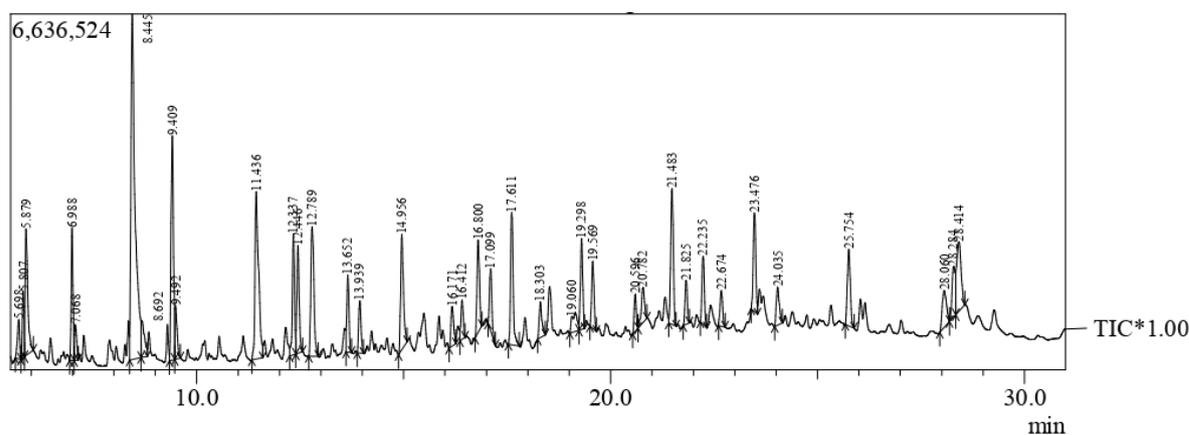
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	5.889	9868911	3.52	2-Propanone, 1-hydroxy-
2	6.997	7639743	2.73	2,3-Butanedione
3	8.446	48398147	17.28	Acetic acid
4	9.411	20811231	7.43	2-Propanone, 1-hydroxy-
5	11.435	15443695	5.51	Acetic acid, (acetyloxy)-
6	12.336	6658110	2.38	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
7	12.446	7940851	2.84	Succindialdehyde
8	12.794	12112022	4.32	Furfural
9	13.654	5332746	1.90	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
10	13.944	3180446	1.14	Butanal, 2-ethyl-3-methyl-
11	14.957	9223548	3.29	1,2-Cyclopentanedione
12	16.176	2985992	1.07	2(5H)-Furanone
13	16.797	11193880	4.00	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
14	16.988	3540657	1.26	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
15	17.104	5565280	1.99	Phosphonic acid, (p-hydroxyphenyl)-
16	17.612	10979233	3.92	Phenol, 2-methoxy-
17	18.303	3443117	1.23	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
18	19.076	2555295	0.91	Butanoic acid, 3-oxo-, 1-methylpropyl ester
19	19.302	6216180	2.22	Creosol
20	19.568	6316990	2.26	Cyclopropyl carbinol
21	20.598	3225844	1.15	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
22	21.484	11887962	4.24	2-Methoxy-4-vinylphenol
23	21.829	3410230	1.22	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)-
24	22.235	7314052	2.61	Phenol, 2,6-dimethoxy-
25	22.412	2508406	0.90	5-(Hydroxymethyl)dihydrofuran-2(3H)-one
26	22.675	2612305	0.93	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-
27	23.479	9544269	3.41	trans-Isoeugenol
28	23.601	3523128	1.26	3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene
29	23.708	2659285	0.95	Hydroquinone
30	24.045	3167310	1.13	Vanillin
31	25.757	8981898	3.21	Phenol, 4-ethenyl-2,6-dimethoxy-
32	26.150	2758644	0.98	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)
33	28.060	3335454	1.19	.beta.-D-Glucopyranose, 1,6-anhydro-
34	28.294	6513225	2.33	(E)-2,6-Dimethoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenol
35	28.426	9230401	3.30	Oleic Acid
		280078487	100.00	

550 °C – 2



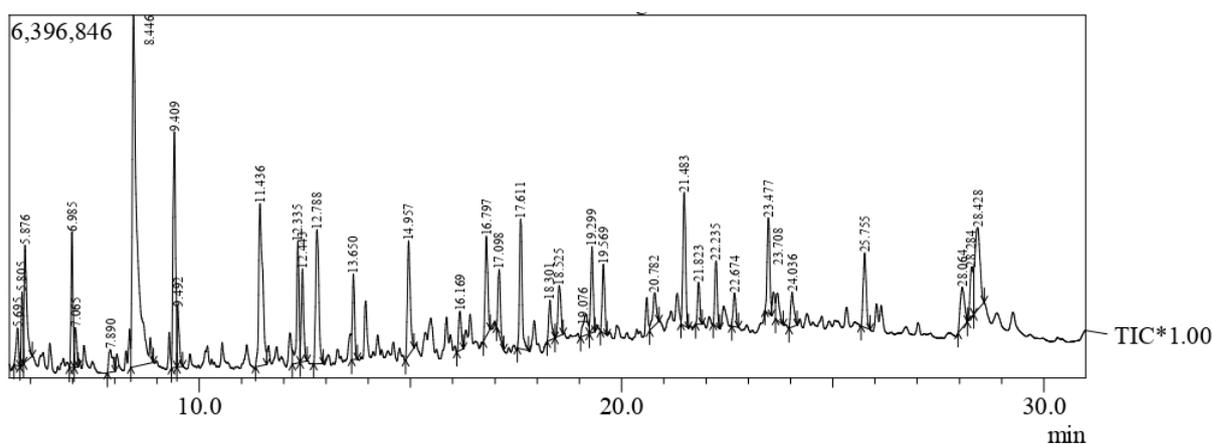
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	5.891	9693127	3.69	Methyl glyoxal
2	7.001	8466771	3.22	2,3-Butanedione
3	7.280	1880589	0.72	3-Pentanone
4	8.444	48955045	18.61	Acetic acid
5	9.296	2031735	0.77	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-
6	9.409	19644888	7.47	2-Propanone, 1-hydroxy-
7	11.432	15244129	5.80	Acetic acid, (acetyloxy)-
8	12.336	6951337	2.64	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
9	12.446	8337499	3.17	Succindialdehyde
10	12.791	11498888	4.37	Furfural
11	13.654	4858327	1.85	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
12	13.947	3135855	1.19	2-Hexanone, 3,4-dimethyl-
13	14.955	10020663	3.81	1,2-Cyclopentanedione
14	16.174	3199710	1.22	2(5H)-Furanone
15	16.414	2297861	0.87	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
16	16.797	7806526	2.97	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
17	17.105	2571635	0.98	Phosphonic acid, (p-hydroxyphenyl)-
18	17.610	10911180	4.15	Phenol, 2-methoxy-
19	18.305	2885564	1.10	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
20	19.300	6967550	2.65	Creosol
21	19.566	7573379	2.88	Cyclopropyl carbinol
22	20.596	3078051	1.17	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
23	20.784	2917649	1.11	4-Piperidinemethanamine
24	21.482	12554231	4.77	2-Methoxy-4-vinylphenol
25	21.826	3460270	1.32	3-Allyl-6-methoxyphenol
26	22.235	6178581	2.35	Phenol, 2,6-dimethoxy-
27	22.404	2470943	0.94	3-Methylpentan-3-yl 2-methylbutanoate
28	22.673	2661598	1.01	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-
29	23.478	9240753	3.51	trans-Isoeugenol
30	23.598	1844921	0.70	3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene
31	24.042	3179809	1.21	Vanillin
32	25.756	8288465	3.15	Phenol, 4-ethenyl-2,6-dimethoxy-
33	26.147	2925731	1.11	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
34	28.060	3248372	1.24	D-Allose
35	28.284	6023361	2.29	(E)-2,6-Dimethoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenol
		263004993	100.00	

650 °C – 1



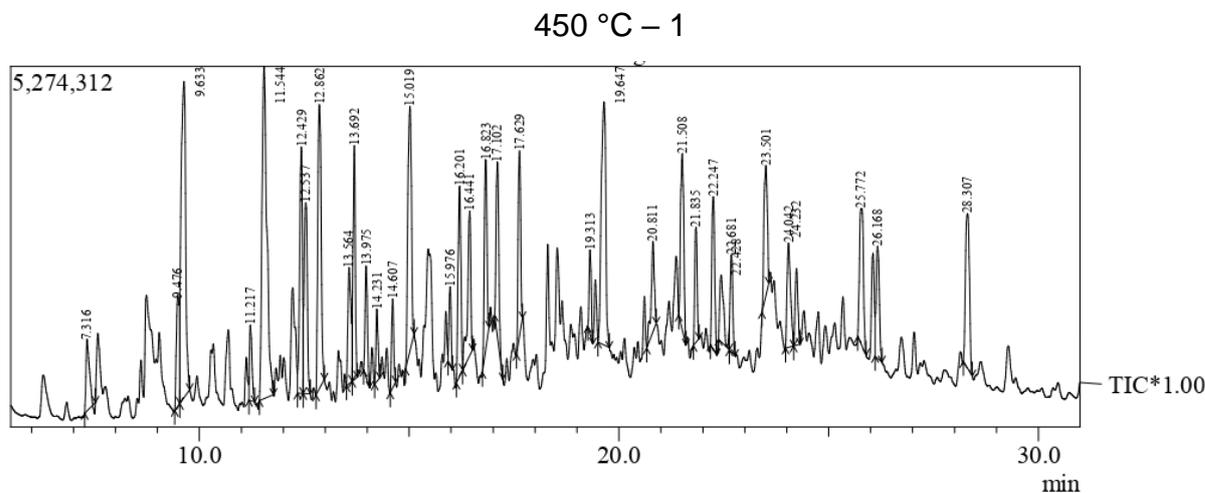
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	5.698	2708857	0.98	2-Propenal
2	5.807	3837851	1.39	Acetone
3	5.879	10499489	3.80	Methyl glyoxal
4	6.988	7784423	2.81	2,3-Butanedione
5	7.068	2470927	0.89	2-Butanone
6	8.445	44993678	16.27	Acetic acid
7	8.692	3482911	1.26	2-Pentanone
8	9.409	17416910	6.30	2-Propanone, 1-hydroxy-
9	9.492	3594397	1.30	Toluene
10	11.436	18877098	6.82	Acetic acid, (acetyloxy)-
11	12.337	8342314	3.02	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
12	12.446	7645572	2.76	Succindialdehyde
13	12.789	12512728	4.52	Furfural
14	13.652	5076183	1.84	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
15	13.939	3798673	1.37	Butanal, 2-ethyl-3-methyl-
16	14.956	10026647	3.62	1,2-Cyclopentanedione
17	16.171	3419594	1.24	2(5H)-Furanone
18	16.412	2763434	1.00	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
19	16.800	7316884	2.65	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
20	17.099	4536969	1.64	Phosphonic acid, (p-hydroxyphenyl)-
21	17.611	10848540	3.92	Phenol, 2-methoxy-
22	18.303	3085471	1.12	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
23	19.060	3142386	1.14	Heptane, 2-(hexyloxy)-
24	19.298	6457235	2.33	Creosol
25	19.569	5040980	1.82	Cyclopropyl carbinol
26	20.596	2429908	0.88	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
27	20.782	3538744	1.28	4-Piperidinmethanamine
28	21.483	11218516	4.06	2-Methoxy-4-vinylphenol
29	21.825	3163993	1.14	3-Allyl-6-methoxyphenol
30	22.235	5075130	1.83	Phenol, 2,6-dimethoxy-
31	22.674	2872073	1.04	Phenol, 2-methoxy-5-(1-propenyl)-, (E)-
32	23.476	7968597	2.88	trans-Isoeugenol
33	24.035	3581373	1.29	Vanillin
34	25.754	7081436	2.56	Phenol, 4-ethenyl-2,6-dimethoxy-
35	28.060	4991469	1.80	D-Allose
36	28.284	5433357	1.96	(E)-2,6-Dimethoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenol
37	28.414	9565577	3.46	Oleic Acid
		276600324	100.00	

650 °C – 2

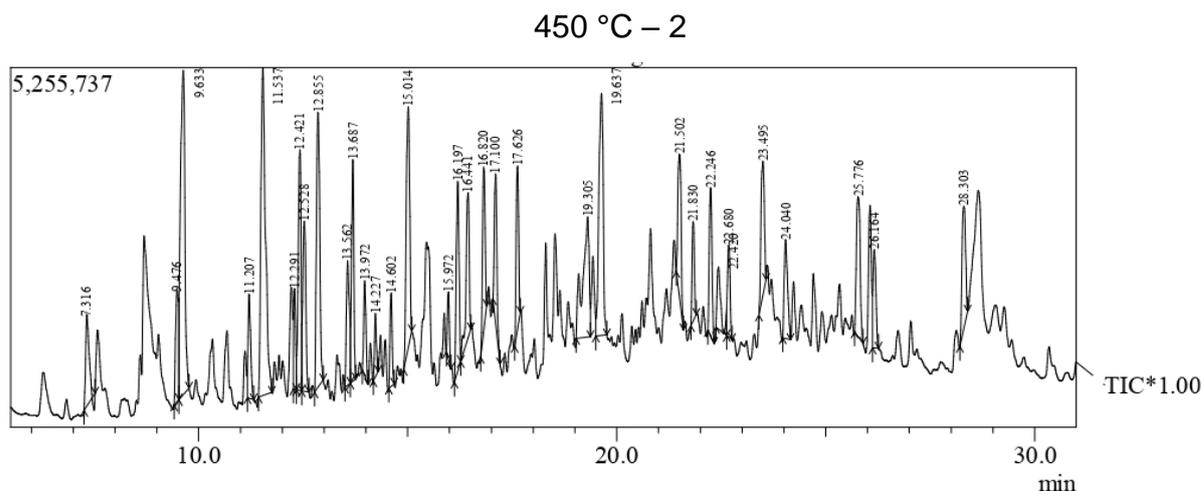


Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	5.695	2574841	0.95	3-Buten-1-ol, 2-methyl-
2	5.805	4068683	1.51	Acetone
3	5.876	9287947	3.44	Methyl glyoxal
4	6.985	7712825	2.86	2,3-Butanedione
5	7.065	2512720	0.93	2-Butanone
6	7.890	2635764	0.98	2-Amino-1,3-propanediol
7	8.446	47568447	17.64	Acetic acid
8	9.409	17707797	6.57	2-Propanone, 1-hydroxy-
9	9.492	3677267	1.36	Toluene
10	11.436	18199212	6.75	Acetic acid, (acetyloxy)-
11	12.335	8434441	3.13	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
12	12.443	6238345	2.31	Succindialdehyde
13	12.788	12351413	4.58	Furfural
14	13.650	5336039	1.98	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
15	14.957	9501040	3.52	1,2-Cyclopentanedione
16	16.169	3071654	1.14	2(5H)-Furanone
17	16.797	7503464	2.78	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
18	17.098	4515560	1.67	Phosphonic acid, (p-hydroxyphenyl)-
19	17.611	9977974	3.70	Phenol, 2-methoxy-
20	18.301	3181688	1.18	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
21	18.525	4331166	1.61	p-Cresol
22	19.076	2851125	1.06	Pentanoic acid, 4-oxo-
23	19.299	5862534	2.17	Creosol
24	19.569	4956249	1.84	Cyclopropyl carbinol
25	20.782	3387243	1.26	4-Piperidinmethanamine
26	21.483	10308238	3.82	2-Methoxy-4-vinylphenol
27	21.823	2738553	1.02	3-Allyl-6-methoxyphenol
28	22.235	4566351	1.69	Phenol, 2,6-dimethoxy-
29	22.674	2551991	0.95	Phenol, 2-methoxy-5-(1-propenyl)-, (E)-
30	23.477	7413981	2.75	trans-Isoeugenol
31	23.708	2547842	0.94	Hydroquinone
32	24.036	3255317	1.21	Vanillin
33	25.755	6532220	2.42	Phenol, 4-ethenyl-2,6-dimethoxy-
34	28.064	5113860	1.90	D-Allose
35	28.284	5045650	1.87	(E)-2,6-Dimethoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenol
36	28.428	12099316	4.49	Oleic Acid
		269618757	100.00	

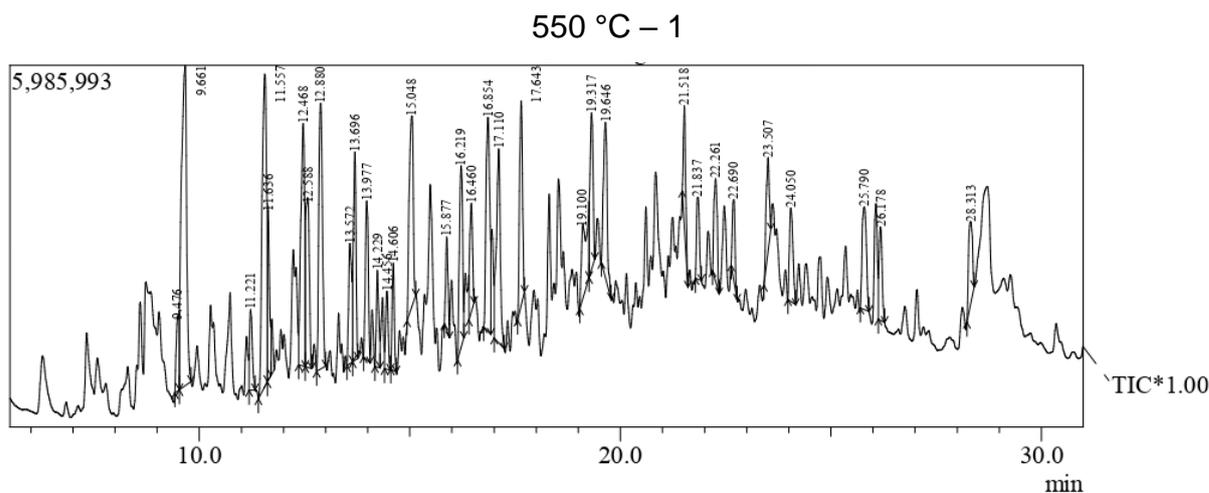
9.2 APÊNDICE B – Cromatogramas CGHi.



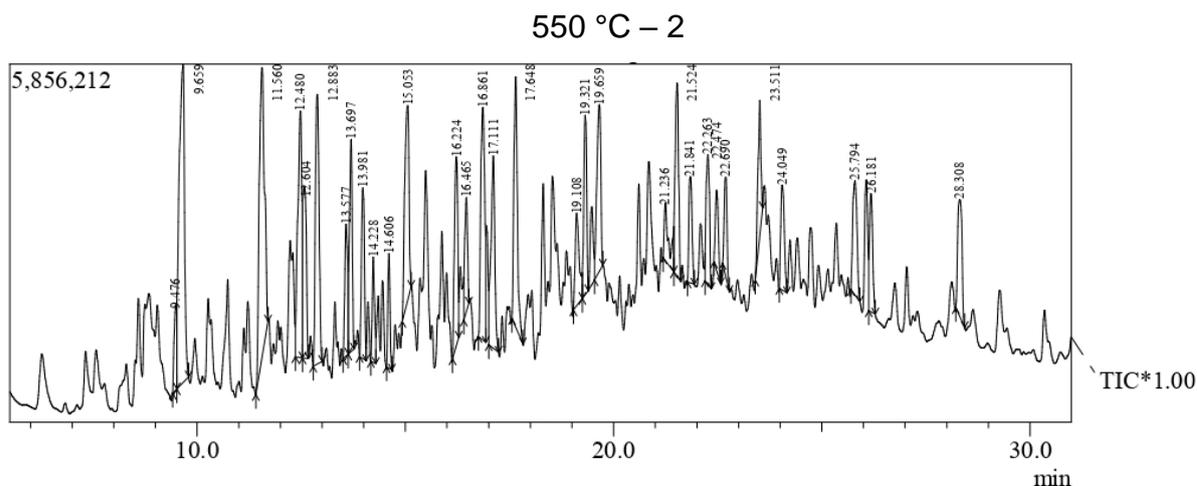
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	7.316	5628023	1.38	2,3-Butanedione
2	9.476	8543230	2.09	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-
3	9.633	34356210	8.41	2-Propanone, 1-hydroxy-
4	11.217	4434277	1.09	2-Propenoic acid, methyl ester
5	11.544	38629872	9.46	Acetic acid, (acetyloxy)-
6	12.429	16807695	4.11	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
7	12.537	14611834	3.58	Propanal
8	12.862	23268356	5.70	Furfural
9	13.564	9165326	2.24	2-Furanmethanol
10	13.692	12691945	3.11	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
11	13.975	6212192	1.52	Butanal, 2-ethyl-3-methyl-
12	14.231	3662893	0.90	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
13	14.607	4655202	1.14	4-Cyclopentene-1,3-dione
14	15.019	21095132	5.16	1,2-Cyclopentanedione
15	15.976	3932335	0.96	Butanoic acid, 4-hydroxy-
16	16.201	13031093	3.19	2(5H)-Furanone
17	16.441	11293387	2.76	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
18	16.823	12395251	3.03	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
19	17.102	11377692	2.79	Phenol
20	17.629	11424500	2.80	Phenol, 2-methoxy-
21	19.313	4218802	1.03	Creosol
22	19.647	26312981	6.44	Cyclopropyl carbinol
23	20.811	7077337	1.73	2-Isopropylideneaminoxy-2-methylpropioni
24	21.508	13671558	3.35	2-Methoxy-4-vinylphenol
25	21.835	6604470	1.62	Eugenol
26	22.247	10486296	2.57	Phenol, 2,6-dimethoxy-
27	22.428	6255371	1.53	5-(Hydroxymethyl)dihydrofuran-2(3H)-one
28	22.681	6074127	1.49	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (Z)-
29	23.501	10747483	2.63	Eugenol
30	24.042	8786811	2.15	Vanillin
31	24.232	4994965	1.22	6-Methoxy-3-methylbenzofuran
32	25.772	12934487	3.17	Phenol, 4-ethenyl-2,6-dimethoxy-
33	26.168	8415966	2.06	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
34	28.307	14690614	3.60	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-
		408487713	100.00	



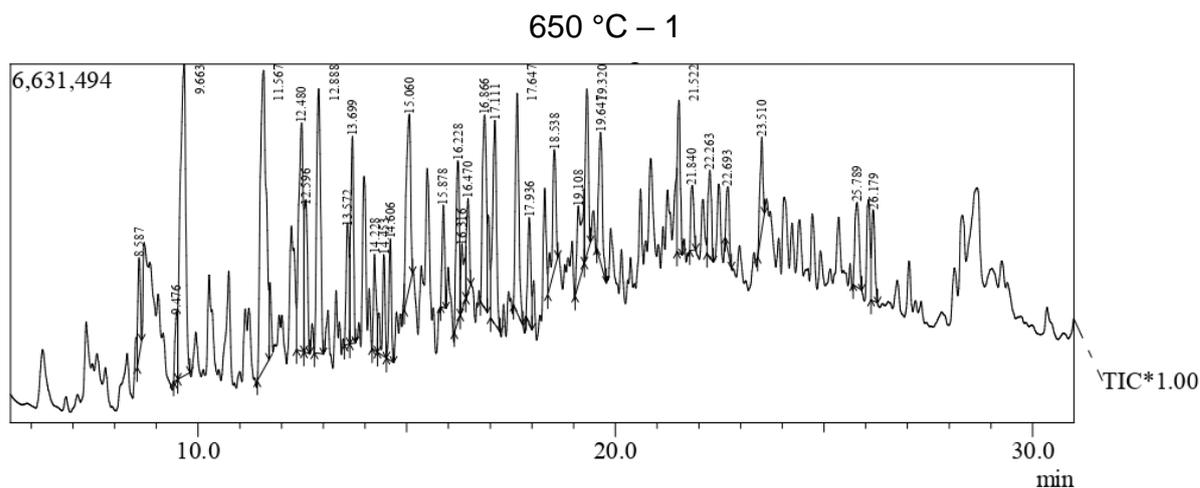
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	7.316	7152991	1.83	2,3-Butanedione
2	9.476	8175312	2.09	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-
3	9.633	35083756	8.96	2-Propanone, 1-hydroxy-
4	11.207	6505659	1.66	2-Propenoic acid, methyl ester
5	11.537	36043425	9.20	Acetic acid, (acetyloxy)-
6	12.291	4424032	1.13	1-Methoxy-2-propyl acetate
7	12.421	16515990	4.22	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
8	12.528	12510305	3.19	Propanal
9	12.855	22292452	5.69	Furfural
10	13.562	8974121	2.29	2-Furanmethanol
11	13.687	12555078	3.21	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
12	13.972	5153897	1.32	2-Hexanone, 3,4-dimethyl-
13	14.227	2997981	0.77	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
14	14.602	4842256	1.24	4-Cyclopentene-1,3-dione
15	15.014	20267886	5.18	1,2-Cyclopentanedione
16	15.972	3093052	0.79	Butanoic acid, 4-hydroxy-
17	16.197	12791435	3.27	2(5H)-Furanone
18	16.441	11086052	2.83	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
19	16.820	10601285	2.71	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
20	17.100	9042871	2.31	Phenol
21	17.626	9795926	2.50	Phenol, 2-methoxy-
22	19.305	19251157	4.92	Creosol
23	19.637	25291885	6.46	Cyclopropyl carbinol
24	21.502	11148282	2.85	2-Methoxy-4-vinylphenol
25	21.830	5454397	1.39	Eugenol
26	22.246	9649760	2.46	Phenol, 2,6-dimethoxy-
27	22.420	5424195	1.38	5-(Hydroxymethyl)dihydrofuran-2(3H)-one
28	22.680	5758142	1.47	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (Z)-
29	23.495	11055759	2.82	trans-Isoeugenol
30	24.040	8079418	2.06	Vanillin
31	25.776	12849254	3.28	Phenol, 4-ethenyl-2,6-dimethoxy-
32	26.164	6872758	1.75	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
33	28.303	10904470	2.78	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-
		391645239	100.00	



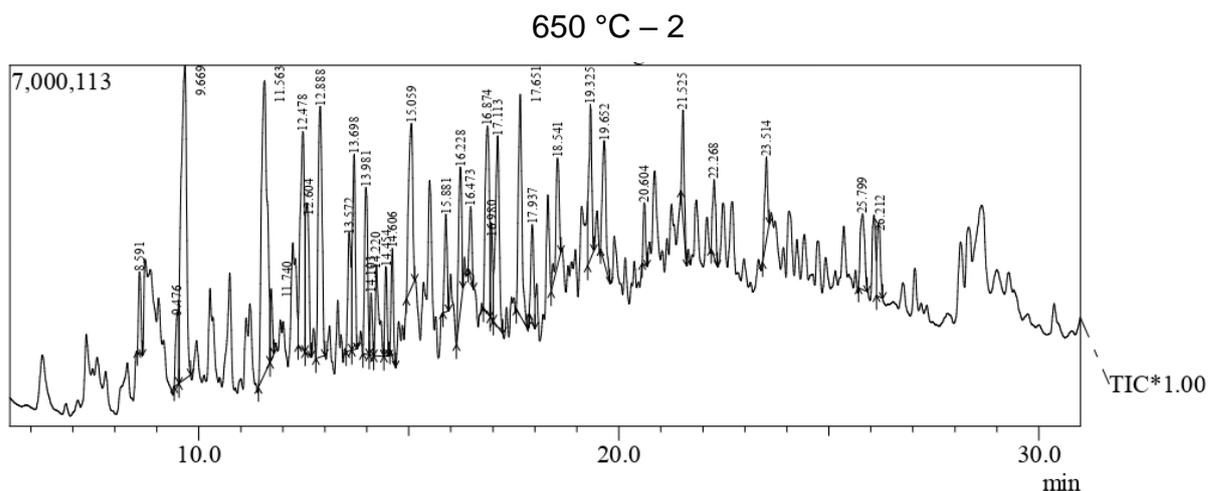
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	9.476	6028453	1.32	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-
2	9.661	45788499	10.05	2-Propanone, 1-hydroxy-
3	11.221	5909183	1.30	2-Propenoic acid, methyl ester
4	11.557	38683748	8.49	Acetic acid, (acetyloxy)-
5	11.636	8498340	1.87	Pyrrrole
6	12.468	25297385	5.55	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
7	12.588	16477438	3.62	Succinaldehyde
8	12.880	26636120	5.85	Furfural
9	13.572	11062429	2.43	2-Furanmethanol
10	13.696	14426559	3.17	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
11	13.977	12958508	2.84	2-Hexanone, 3,4-dimethyl-
12	14.229	6504008	1.43	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
13	14.456	5435922	1.19	1-Pyrroline, 3-ethyl-
14	14.606	6341752	1.39	4-Cyclopentene-1,3-dione
15	15.048	20890070	4.59	1,2-Cyclopentanedione
16	15.877	5945497	1.31	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-
17	16.219	16025484	3.52	2(5H)-Furanone
18	16.460	8118071	1.78	N-Butyl-tert-butylamine
19	16.854	22291936	4.89	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
20	17.110	20556642	4.51	Phenol
21	17.643	16556436	3.63	Phenol, 2-methoxy-
22	19.100	12271011	2.69	Hexane, 1,1'-oxybis-
23	19.317	12746029	2.80	2-Methoxy-5-methylphenol
24	19.646	15666642	3.44	Cyclopropyl carbinol
25	21.518	7134554	1.57	2-Methoxy-4-vinylphenol
26	21.837	6458043	1.42	3-Allyl-6-methoxyphenol
27	22.261	8892678	1.95	Phenol, 2,6-dimethoxy-
28	22.690	5816317	1.28	trans-Isoeugenol
29	23.507	8490099	1.86	Eugenol
30	24.050	9002119	1.98	Vanillin
31	25.790	11943318	2.62	Phenol, 4-ethenyl-2,6-dimethoxy-
32	26.178	7734484	1.70	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)
33	28.313	8985108	1.97	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-
		455572882	100.00	



Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	9.476	6542493	1.31	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-
2	9.659	46980015	9.41	2-Propanone, 1-hydroxy-
3	11.560	41542370	8.33	Acetic acid, (acetyloxy)-
4	12.480	27756193	5.56	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
5	12.604	15698496	3.15	Succinaldehyde
6	12.883	27391449	5.49	Furfural
7	13.577	10517215	2.11	3-Furanmethanol
8	13.697	16362453	3.28	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
9	13.981	13922035	2.79	2-Hexanone, 3,4-dimethyl-
10	14.228	6905581	1.38	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
11	14.606	6742999	1.35	4-Cyclopentene-1,3-dione
12	15.053	22768939	4.56	1,2-Cyclopentanedione
13	16.224	17223457	3.45	2(5H)-Furanone
14	16.465	8558341	1.72	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
15	16.861	25478910	5.11	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
16	17.111	20179675	4.04	Phenol
17	17.648	23778907	4.77	Phenol, 2-methoxy-
18	19.108	10359649	2.08	Butanoic acid, 2-ethyl-2-methyl-
19	19.321	13968834	2.80	2-Methoxy-5-methylphenol
20	19.659	18031829	3.61	Cyclopropyl carbinol
21	21.236	7333162	1.47	1,4:3,6-Dianhydro- α -D-glucopyranose
22	21.524	17830451	3.57	2-Methoxy-4-vinylphenol
23	21.841	9076419	1.82	3-Allyl-6-methoxyphenol
24	22.263	11681816	2.34	Phenol, 2,6-dimethoxy-
25	22.474	6444054	1.29	5-(Hydroxymethyl)dihydrofuran-2(3H)-one
26	22.690	7507045	1.50	trans-Isoeugenol
27	23.511	11406307	2.29	Eugenol
28	24.049	10101911	2.02	Vanillin
29	25.794	13064542	2.62	Phenol, 4-ethenyl-2,6-dimethoxy-
30	26.181	10257347	2.06	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)
31	28.308	13582290	2.72	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-
		498995184	100.00	



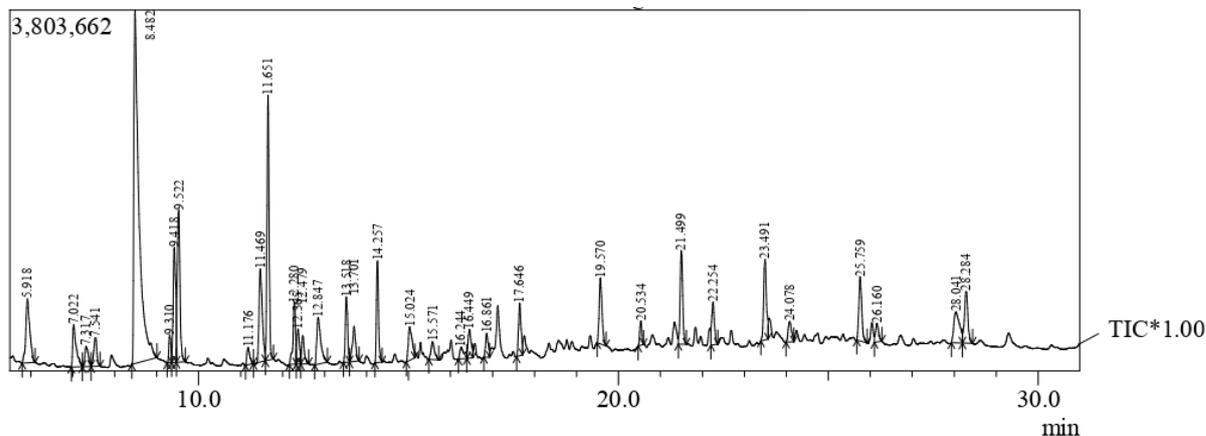
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	8.587	7569640	1.46	2-Butenal
2	9.476	5894584	1.14	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-
3	9.663	51866223	10.02	2-Propanone, 1-hydroxy-
4	11.567	54500005	10.53	Acetic acid, (acetyloxy)-
5	12.480	31933039	6.17	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
6	12.596	14106285	2.73	Succindialdehyde
7	12.888	32017629	6.19	Furfural
8	13.572	11745948	2.27	2-Furanmethanol
9	13.699	18228376	3.52	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
10	14.228	8116035	1.57	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
11	14.453	9815918	1.90	1-Pyrroline, 3-ethyl-
12	14.606	9259425	1.79	4-Cyclopentene-1,3-dione
13	15.060	23636145	4.57	1,2-Cyclopentanedione
14	15.878	7753731	1.50	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-
15	16.228	16583791	3.20	2(5H)-Furanone
16	16.316	7421144	1.43	4-Methyl-2-oxo-(1H)-pyrimidine
17	16.470	7488271	1.45	N-Butyl-tert-butylamine
18	16.866	23542675	4.55	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
19	17.111	23855044	4.61	Phenol
20	17.647	23249165	4.49	Phenol, 2-methoxy-
21	17.936	9998958	1.93	Phenol, 2-methyl-
22	18.538	14120119	2.73	p-Cresol
23	19.108	13649706	2.64	Hexane, 1,1'-oxybis-
24	19.320	15244395	2.95	2-Methoxy-5-methylphenol
25	19.647	14521248	2.81	Cyclopropyl carbinol
26	21.522	12730537	2.46	2-Methoxy-4-vinylphenol
27	21.840	5982621	1.16	3-Allyl-6-methoxyphenol
28	22.263	8537103	1.65	Phenol, 2,6-dimethoxy-
29	22.693	5749787	1.11	trans-Isoeugenol
30	23.510	8777523	1.70	Eugenol
31	25.789	10909923	2.11	Phenol, 4-ethenyl-2,6-dimethoxy-
32	26.179	8717538	1.68	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)
		517522531	100.00	



Peak#	R.Time	Area	Area%	Peak Report TIC Name
1	8.591	6296565	1.25	2-Butenal
2	9.476	7175513	1.43	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-
3	9.669	54515081	10.84	2-Propanone, 1-hydroxy-
4	11.563	53779389	10.70	Acetic acid, (acetyloxy)-
5	11.740	4884938	0.97	o-Xylene
6	12.478	29068633	5.78	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
7	12.604	16031898	3.19	Succinaldehyde
8	12.888	31417978	6.25	Furfural
9	13.572	12929997	2.57	2-Furanmethanol
10	13.698	16656716	3.31	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
11	13.981	16799817	3.34	2-Hexanone, 3,4-dimethyl-
12	14.103	4248593	0.85	2(5H)-Furanone, 5-methyl-
13	14.220	10717236	2.13	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
14	14.454	6343953	1.26	1-Pyrrolone, 3-ethyl-
15	14.606	7776162	1.55	4-Cyclopentene-1,3-dione
16	15.059	21650036	4.31	1,2-Cyclopentanedione
17	15.881	7883105	1.57	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-
18	16.228	14866395	2.96	2(5H)-Furanone
19	16.473	5486253	1.09	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
20	16.874	24637084	4.90	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
21	16.980	6321062	1.26	3H-Pyrazol-3-one, 2,4-dihydro-2,5-dimethyl-
22	17.113	23268532	4.63	Phenol
23	17.651	25258046	5.02	Phenol, 2-methoxy-
24	17.937	9204849	1.83	Phenol, 2-methyl-
25	18.541	11939665	2.37	p-Cresol
26	19.325	13765434	2.74	2-Methoxy-5-methylphenol
27	19.652	14093540	2.80	Cyclopropyl carbinol
28	20.604	4520512	0.90	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
29	21.525	7582989	1.51	2-Methoxy-4-vinylphenol
30	22.268	7588145	1.51	Phenol, 2,6-dimethoxy-
31	23.514	7982880	1.59	Eugenol
32	25.799	10458396	2.08	Phenol, 4-ethenyl-2,6-dimethoxy-
33	26.212	7627378	1.52	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)
		502776770	100.00	

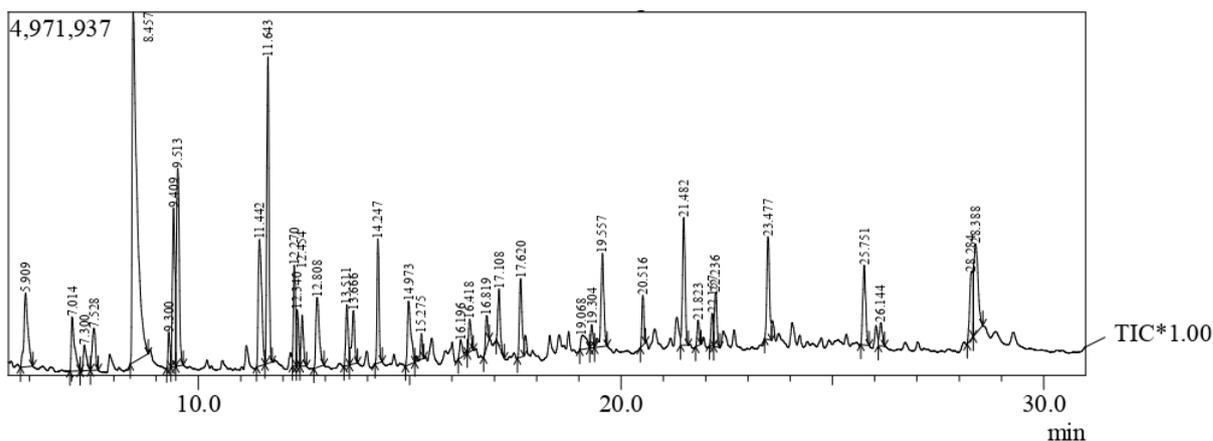
9.3 APÊNDICE C – Cromatogramas CG-ZeHe.

450 °C – 1

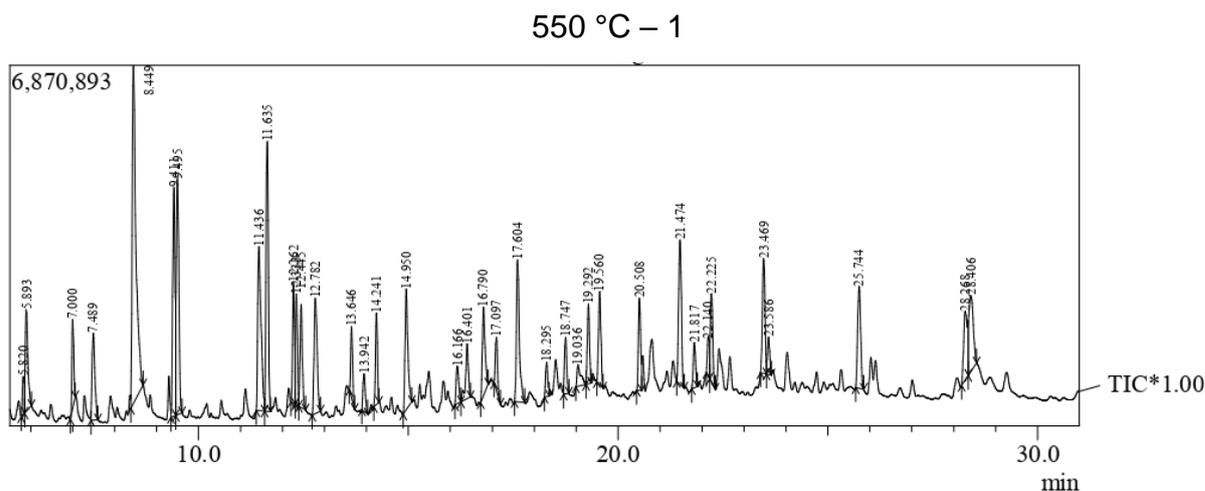


Peak#	R.Time	Area	Area%	Peak Report TIC Name
1	5.918	4466425	3.63	2-Propanone, 1-hydroxy-
2	7.022	2567455	2.09	2,3-Butanedione
3	7.317	1234632	1.00	Propanoic acid, anhydride
4	7.541	1602165	1.30	Benzene
5	8.482	31340003	25.46	Acetic acid
6	9.310	1012108	0.82	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-
7	9.418	5186754	4.21	2-Propanone, 1-hydroxy-
8	9.522	7193202	5.84	Toluene
9	11.176	871715	0.71	2,2'-Bioxirane
10	11.469	5372533	4.36	Benzyl methyl ketone
11	11.651	9648166	7.84	o-Xylene
12	12.280	2695114	2.19	o-Xylene
13	12.365	1563713	1.27	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
14	12.479	1328731	1.08	Propanal
15	12.847	3262608	2.65	Furfural
16	13.518	2667898	2.17	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
17	13.701	1981095	1.61	4-Penten-2-one, 3-methyl-
18	14.257	3755074	3.05	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
19	15.024	2249891	1.83	1,2-Cyclopentanedione
20	15.571	1111378	0.90	1-Octene
21	16.244	870454	0.71	2(5H)-Furanone
22	16.449	1573395	1.28	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
23	16.861	1142469	0.93	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
24	17.646	2400780	1.95	Phenol, 2-methoxy-
25	19.570	3278740	2.66	Cyclopropyl carbinol
26	20.534	855316	0.69	Naphthalene, 1-methyl-
27	21.499	4176640	3.39	2-Methoxy-4-vinylphenol
28	22.254	1969080	1.60	Phenol, 2,6-dimethoxy-
29	23.491	3958935	3.22	Eugenol
30	24.078	1229419	1.00	Vanillin
31	25.759	3315239	2.69	Phenol, 4-ethenyl-2,6-dimethoxy-
32	26.160	997271	0.81	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)
33	28.041	3098376	2.52	D-Allose
34	28.284	3112979	2.53	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-
		123089753	100.00	

450 °C – 2

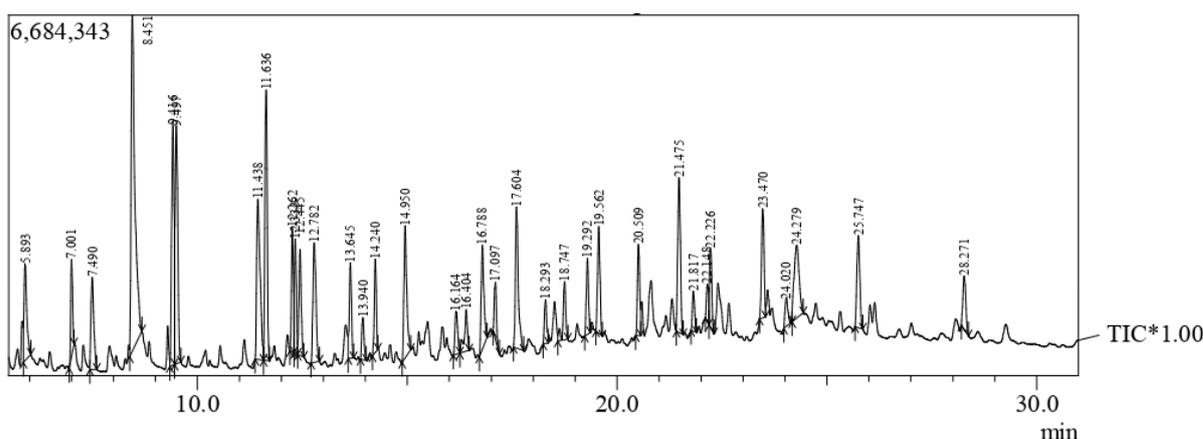


Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	5.909	6618735	3.29	Methyl glyoxal
2	7.014	4034876	2.01	2,3-Butanedione
3	7.300	1802263	0.90	Propanoic acid, anhydride
4	7.528	3162022	1.57	Benzene
5	8.457	38301635	19.05	Acetic acid
6	9.300	1579536	0.79	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-
7	9.409	9161244	4.56	2-Propanone, 1-hydroxy-
8	9.513	12480186	6.21	Toluene
9	11.442	9846518	4.90	Acetic acid, methyl ester
10	11.643	15347545	7.63	o-Xylene
11	12.270	4921809	2.45	o-Xylene
12	12.340	2548378	1.27	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
13	12.454	2677421	1.33	Heptanal, 2-methyl-
14	12.808	5465339	2.72	Furfural
15	13.511	3399271	1.69	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
16	13.666	3565061	1.77	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
17	14.247	5605698	2.79	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
18	14.973	5049989	2.51	1,2-Cyclopentanedione
19	15.275	1315754	0.65	Indane
20	16.196	1224055	0.61	2(5H)-Furanone
21	16.418	1827337	0.91	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
22	16.819	1729175	0.86	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
23	17.108	3022188	1.50	Phenol
24	17.620	4714956	2.34	Phenol, 2-methoxy-
25	19.068	1879169	0.93	Pentanoic acid, 2-pentyl ester
26	19.304	1209775	0.60	Creosol
27	19.557	6301658	3.13	Cyclopropyl carbinol
28	20.516	2203266	1.10	Naphthalene, 1-methyl-
29	21.482	7464203	3.71	2-Methoxy-4-vinylphenol
30	21.823	1222242	0.61	3-Allyl-6-methoxyphenol
31	22.157	1675147	0.83	Naphthalene, 1,4-dimethyl-
32	22.236	3033874	1.51	Phenol, 2,6-dimethoxy-
33	23.477	6322955	3.14	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (Z)-
34	25.751	5171898	2.57	Phenol, 4-ethenyl-2,6-dimethoxy-
35	26.144	1493098	0.74	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)
36	28.284	5302387	2.64	(E)-2,6-Dimethoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenol
37	28.388	8427820	4.19	Oleic Acid
		201108483	100.00	



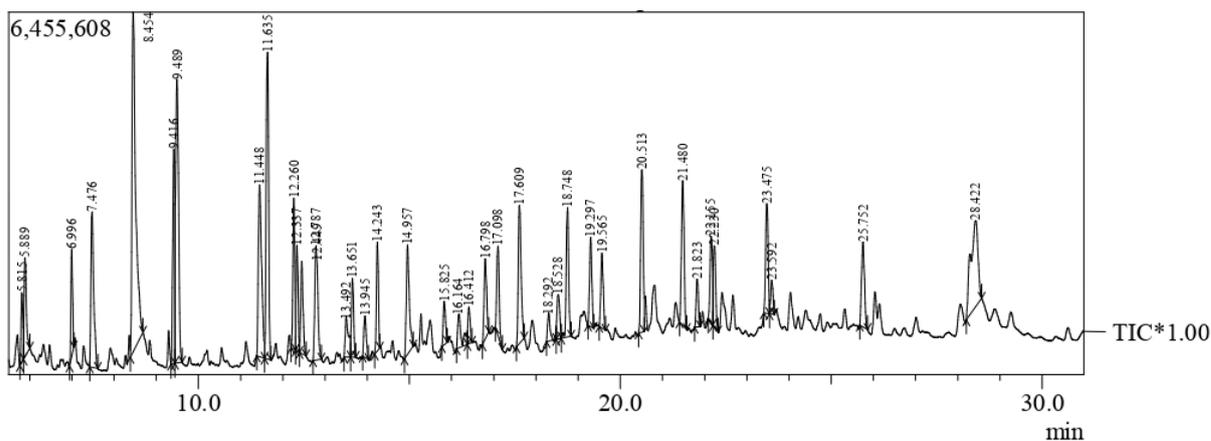
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	5.820	2369045	0.74	Acetone
2	5.893	8300734	2.59	Methyl glyoxal
3	7.000	5260764	1.64	2,3-Butanedione
4	7.489	7639652	2.39	Benzene
5	8.449	40472522	12.64	Acetic acid
6	9.411	17072713	5.33	2-Propanone, 1-hydroxy-
7	9.495	19603605	6.12	Toluene
8	11.436	17260765	5.39	Acetic acid, (acetyloxy)-
9	11.635	19918761	6.22	p-Xylene
10	12.262	7592706	2.37	o-Xylene
11	12.333	6499734	2.03	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
12	12.445	7363698	2.30	Succindialdehyde
13	12.782	11089459	3.46	Furfural
14	13.646	4116103	1.29	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
15	13.942	2730804	0.85	2-Hexanone, 3,4-dimethyl-
16	14.241	5611681	1.75	Mesitylene
17	14.950	10728627	3.35	1,2-Cyclopentanedione
18	16.166	3126135	0.98	2(5H)-Furanone
19	16.401	4917656	1.54	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
20	16.790	7731893	2.42	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
21	17.097	3581009	1.12	Phenol
22	17.604	13086303	4.09	Phenol, 2-methoxy-
23	18.295	2440460	0.76	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
24	18.747	4001968	1.25	Naphthalene
25	19.036	2483343	0.78	2-Furanmethanol, tetrahydro-5-methyl-, trans
26	19.292	5311579	1.66	Creosol
27	19.560	7053691	2.20	Cyclopropyl carbinol
28	20.508	6794199	2.12	Naphthalene, 1-methyl-
29	21.474	12619495	3.94	2-Methoxy-4-vinylphenol
30	21.817	3240522	1.01	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)-
31	22.140	2696806	0.84	Naphthalene, 1,7-dimethyl-
32	22.225	6778056	2.12	Phenol, 2,6-dimethoxy-
33	23.469	9510594	2.97	trans-Isoeugenol
34	23.586	2576074	0.80	3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene
35	25.744	9683195	3.03	Phenol, 4-ethenyl-2,6-dimethoxy-
36	28.268	8508059	2.66	(E)-2,6-Dimethoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenol
37	28.406	10323713	3.23	Oleic Acid
		320096123	100.00	

550 °C – 2

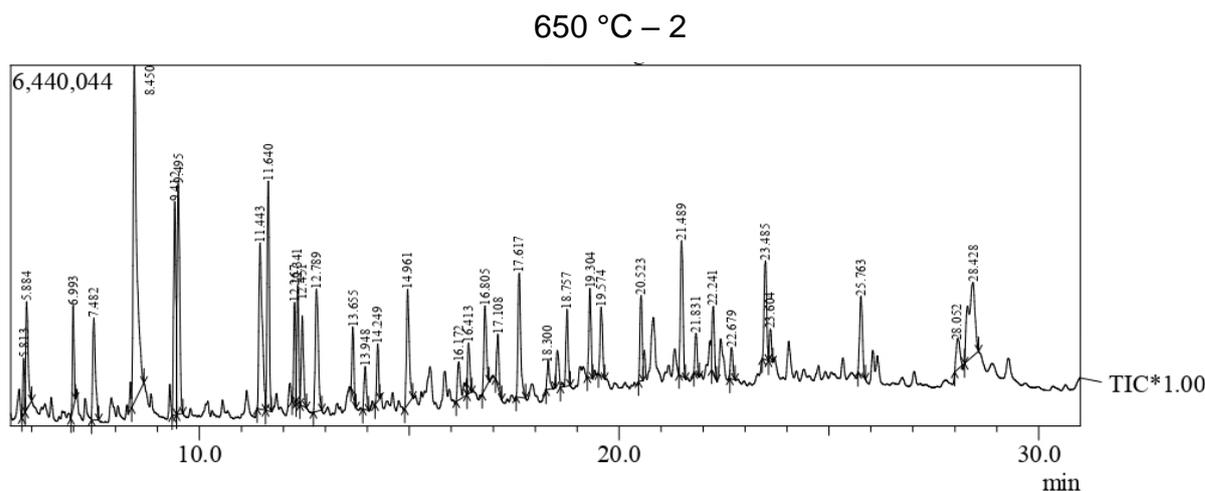


Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	5.893	8008025	2.55	Methyl glyoxal
2	7.001	5656458	1.80	2,3-Butanedione
3	7.490	7995228	2.55	Benzene
4	8.451	39330114	12.55	Acetic acid
5	9.416	18091645	5.77	2-Propanone, 1-hydroxy-
6	9.497	19732397	6.30	Toluene
7	11.438	16994905	5.42	Acetic acid, (acetyloxy)-
8	11.636	19445357	6.20	p-Xylene
9	12.262	7670243	2.45	o-Xylene
10	12.333	6485752	2.07	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
11	12.445	7303796	2.33	Succindialdehyde
12	12.782	11171817	3.56	Furfural
13	13.645	6175448	1.97	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
14	13.940	2926658	0.93	2-Hexanone, 3,4-dimethyl-
15	14.240	5689243	1.82	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
16	14.950	11429585	3.65	1,2-Cyclopentanedione
17	16.164	3629291	1.16	2(5H)-Furanone
18	16.404	3919745	1.25	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
19	16.788	8754586	2.79	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
20	17.097	3727755	1.19	Phenol
21	17.604	12646046	4.03	Phenol, 2-methoxy-
22	18.293	3089572	0.99	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
23	18.747	4849798	1.55	Naphthalene
24	19.292	4993573	1.59	Creosol
25	19.562	7999900	2.55	Cyclopropyl carbinol
26	20.509	6496051	2.07	Naphthalene, 1-methyl-
27	21.475	12692670	4.05	2-Methoxy-4-vinylphenol
28	21.817	2693640	0.86	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)-
29	22.148	2693175	0.86	Naphthalene, 1,7-dimethyl-
30	22.226	5427420	1.73	Phenol, 2,6-dimethoxy-
31	23.470	8619608	2.75	trans-Isoeugenol
32	24.020	2789932	0.89	Vanillin
33	24.279	11298398	3.60	Oleic Acid
34	25.747	8297186	2.65	Phenol, 4-ethenyl-2,6-dimethoxy-
35	28.271	4707547	1.50	(E)-2,6-Dimethoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenol
		313432564	100.00	

650 °C – 1

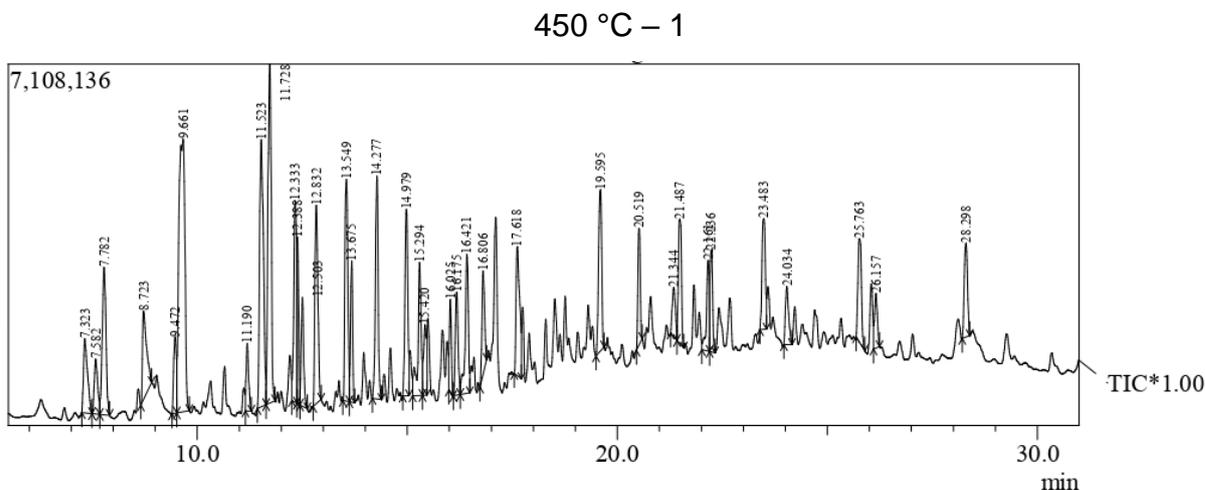


Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	5.815	3793644	1.13	Acetone
2	5.889	6420035	1.91	Methyl glyoxal
3	6.996	5256392	1.57	2,3-Butanedione
4	7.476	12764843	3.81	Benzene
5	8.454	37112615	11.06	Acetic acid
6	9.416	13504149	4.03	2-Propanone, 1-hydroxy-
7	9.489	24261794	7.23	Toluene
8	11.448	16646699	4.96	Acetic acid, (acetyloxy)-, ethyl ester
9	11.635	22311124	6.65	p-Xylene
10	12.260	8809814	2.63	o-Xylene
11	12.337	5992910	1.79	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
12	12.449	6277409	1.87	Succindialdehyde
13	12.787	10261004	3.06	Furfural
14	13.492	4021036	1.20	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
15	13.651	4963600	1.48	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
16	13.945	2965560	0.88	2-Hexanone, 3,4-dimethyl-
17	14.243	6153086	1.83	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
18	14.957	9404594	2.80	1,2-Cyclopentanedione
19	15.825	2953977	0.88	Indene
20	16.164	3732730	1.11	2(5H)-Furanone
21	16.412	2347503	0.70	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
22	16.798	6049733	1.80	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
23	17.098	6266810	1.87	Phenol
24	17.609	11575794	3.45	Phenol, 2-methoxy-
25	18.292	2207469	0.66	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
26	18.528	3729341	1.11	Phenol, 3-methyl-
27	18.748	9363693	2.79	Naphthalene
28	19.297	5916148	1.76	Creosol
29	19.565	5255441	1.57	propanamide, N-(2-hydroxyethyl)-N,2,2-trim
30	20.513	12549503	3.74	Naphthalene, 2-methyl-
31	21.480	11155933	3.33	2-Methoxy-4-vinylphenol
32	21.823	3149544	0.94	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)-
33	22.155	6397261	1.91	Naphthalene, 2,6-dimethyl-
34	22.230	5443696	1.62	Phenol, 2,6-dimethoxy-
35	23.475	8243473	2.46	trans-Isoeugenol
36	23.592	2214442	0.66	3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene
37	25.752	7280558	2.17	Phenol, 4-ethenyl-2,6-dimethoxy-
38	28.422	18669750	5.57	9-Octadecenoic acid, (E)-
		335423107	100.00	

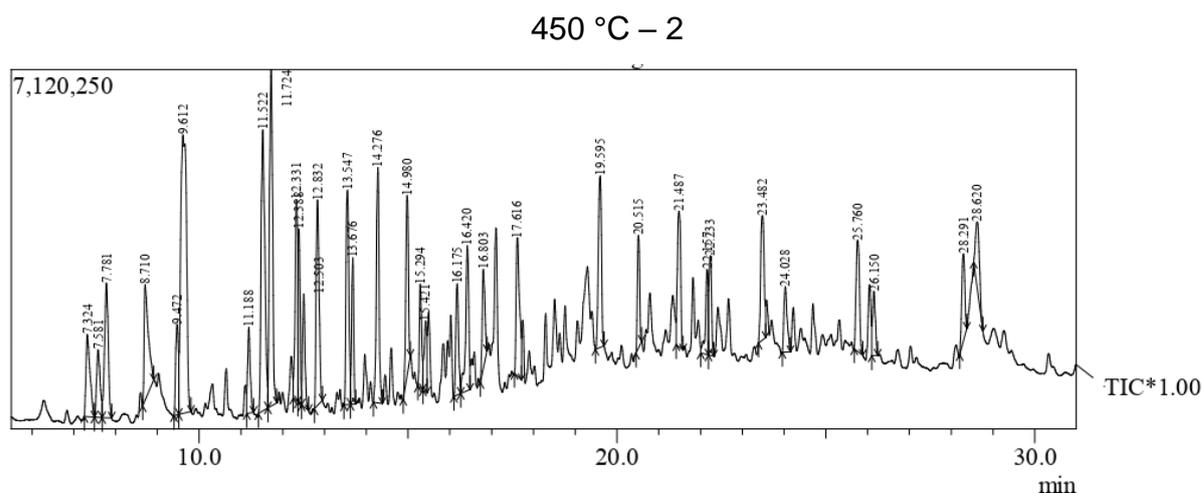


Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	5.813	2996741	1.08	Acetone
2	5.884	7356854	2.65	Methyl glyoxal
3	6.993	5228678	1.89	2,3-Butanedione
4	7.482	8125605	2.93	Benzene
5	8.450	36145497	13.04	Acetic acid
6	9.412	14466124	5.22	2-Propanone, 1-hydroxy-
7	9.495	17668197	6.37	Toluene
8	11.443	16412227	5.92	Acetic acid, (acetyloxy)-
9	11.640	15130592	5.46	p-Xylene
10	12.267	5371713	1.94	o-Xylene
11	12.341	6844934	2.47	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
12	12.451	5978998	2.16	Succindialdehyde
13	12.789	10970724	3.96	Furfural
14	13.655	3802958	1.37	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
15	13.948	2945850	1.06	2-Hexanone, 3,4-dimethyl-
16	14.249	3210202	1.16	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
17	14.961	9444513	3.41	1,2-Cyclopentanedione
18	16.172	4293113	1.55	2(5H)-Furanone
19	16.413	3402960	1.23	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
20	16.805	6283727	2.27	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
21	17.108	3383068	1.22	Phenol
22	17.617	10160615	3.67	Phenol, 2-methoxy-
23	18.300	2216081	0.80	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
24	18.757	5224243	1.88	Naphthalene
25	19.304	5747126	2.07	Creosol
26	19.574	4977581	1.80	Cyclopropyl carbinol
27	20.523	5654466	2.04	Naphthalene, 1-methyl-
28	21.489	10408551	3.76	2-Methoxy-4-vinylphenol
29	21.831	2600841	0.94	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)-
30	22.241	4327901	1.56	Phenol, 2,6-dimethoxy-
31	22.679	2148643	0.78	Phenol, 2-methoxy-5-(1-propenyl)-, (E)-
32	23.485	7389338	2.67	trans-Isoeugenol
33	23.604	1988158	0.72	3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene
34	25.763	6545769	2.36	Phenol, 4-ethenyl-2,6-dimethoxy-
35	28.052	3170025	1.14	D-Allose
36	28.428	15141089	5.46	9-Octadecenoic acid, (E)-
		277163702	100.00	

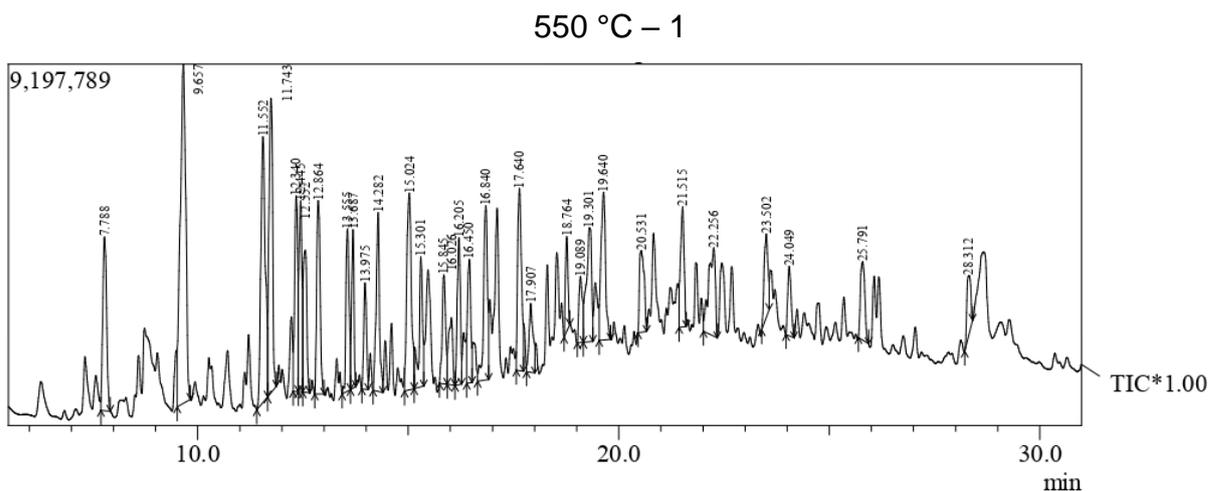
9.4 APÊNDICE D – Cromatogramas CG-ZeHi.



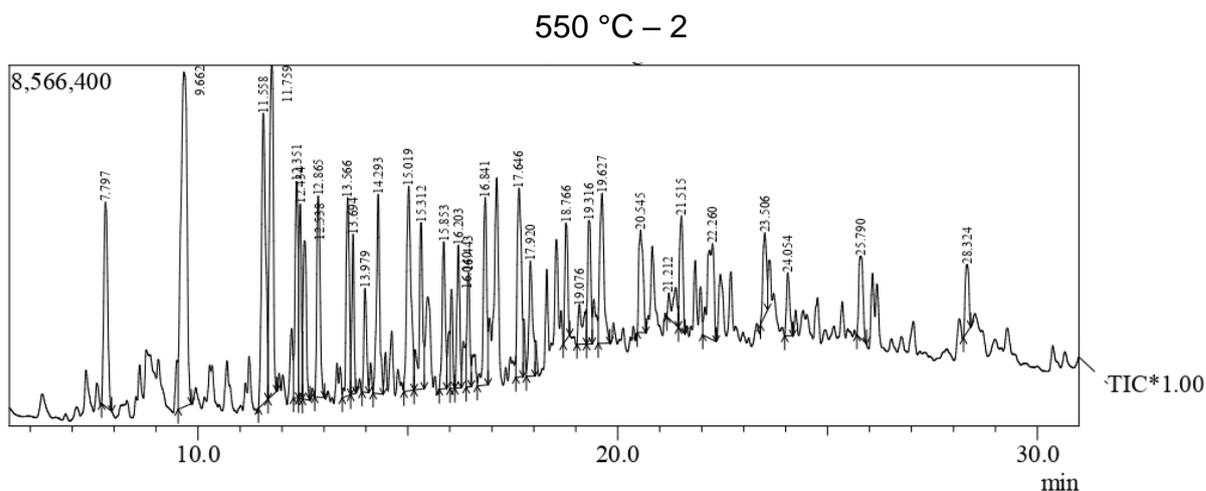
Peak#	R.Time	Area	Area%	Peak Report TIC Name
1	7.323	9658289	1.99	2,3-Butanedione
2	7.582	6142363	1.27	Propanoic acid, anhydride
3	7.782	17957628	3.70	Benzene
4	8.723	11971706	2.47	Acetic acid
5	9.472	7059670	1.45	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-
6	9.661	53220281	10.97	Toluene
7	11.190	5377164	1.11	2-Propenoic acid, methyl ester
8	11.523	33163606	6.83	Acetic acid, (acetyloxy)-, ethyl ester
9	11.728	36665694	7.56	Benzene, 1,3-dimethyl-
10	12.333	18585294	3.83	Benzene, 1,3-dimethyl-
11	12.388	8632392	1.78	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
12	12.503	8757397	1.80	Heptanal, 2-methyl-
13	12.832	19592271	4.04	3-Furaldehyde
14	13.549	21442658	4.42	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-
15	13.675	9674213	1.99	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
16	14.277	20250089	4.17	Mesitylene
17	14.979	17429196	3.59	1,2-Cyclopentanedione
18	15.294	14068178	2.90	Indane
19	15.420	6935683	1.43	1,3-Cyclobutanedione, 2,2,4,4-tetramethyl-
20	16.025	5826283	1.20	Benzene, 1-ethenyl-3-ethyl-
21	16.175	9346795	1.93	2(5H)-Furanone
22	16.421	14592447	3.01	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
23	16.806	9009999	1.86	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
24	17.618	15254752	3.14	Phenol, 2-methoxy-
25	19.595	16637332	3.43	Cyclopropyl carbinol
26	20.519	8857921	1.83	Naphthalene, 2-methyl-
27	21.344	5081645	1.05	1,3-Propanediol, 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-
28	21.487	12339138	2.54	Phenol, 5-ethenyl-2-methoxy-
29	22.161	8560320	1.76	Naphthalene, 2,6-dimethyl-
30	22.236	8161688	1.68	Phenol, 2,6-dimethoxy-
31	23.483	12150853	2.50	trans-Isoeugenol
32	24.034	6080581	1.25	Vanillin
33	25.763	11700977	2.41	Phenol, 4-ethenyl-2,6-dimethoxy-
34	26.157	5075538	1.05	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)
35	28.298	10040334	2.07	(E)-2,6-Dimethoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenol
		485300375	100.00	



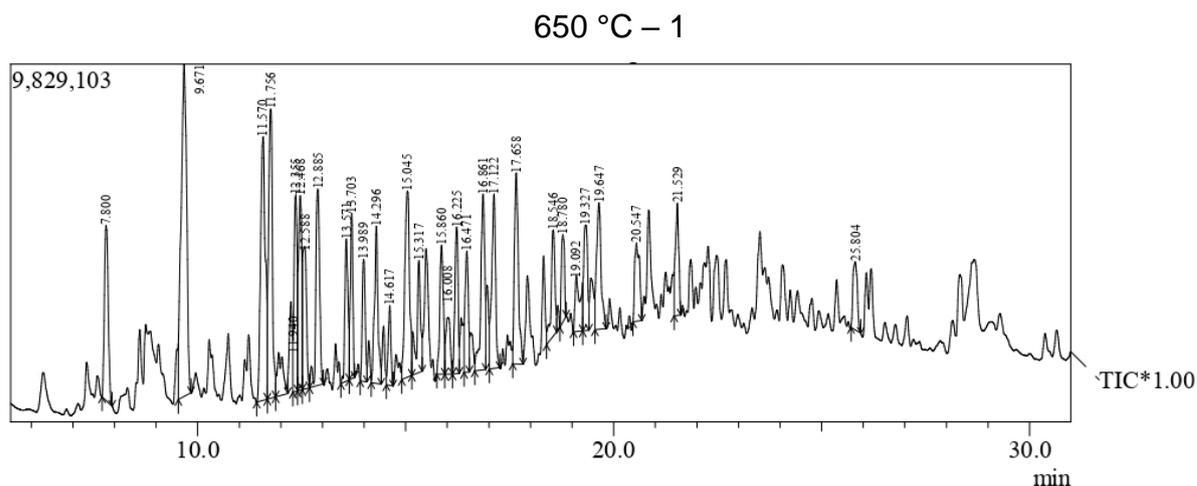
Peak#	R.Time	Area	Area%	Peak Report TIC Name
1	7.324	10772773	2.19	2,3-Butanedione
2	7.581	7800850	1.58	Propanoic acid, anhydride
3	7.781	16379176	3.32	Benzene
4	8.710	16151959	3.28	Acetic acid
5	9.472	8469898	1.72	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-
6	9.612	53101762	10.77	Toluene
7	11.188	7341354	1.49	2-Propenoic acid, methyl ester
8	11.522	34761549	7.05	Acetic acid, (acetyloxy)-, ethyl ester
9	11.724	35301029	7.16	Benzene, 1,3-dimethyl-
10	12.331	17216146	3.49	Benzene, 1,3-dimethyl-
11	12.388	10879151	2.21	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
12	12.503	8866181	1.80	Succindialdehyde
13	12.832	20265204	4.11	3-Furaldehyde
14	13.547	20413359	4.14	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-
15	13.676	10144377	2.06	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
16	14.276	21559475	4.37	Mesitylene
17	14.980	15516388	3.15	1,2-Cyclopentanedione
18	15.294	7986436	1.62	Indane
19	15.421	6128644	1.24	2-Cyclohexen-1-ol
20	16.175	10164131	2.06	2(5H)-Furanone
21	16.420	15212078	3.09	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
22	16.803	8843918	1.79	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
23	17.616	15623479	3.17	Phenol, 2-methoxy-
24	19.595	17939700	3.64	Cyclopropyl carbinol
25	20.515	8350798	1.69	Naphthalene, 2-methyl-
26	21.487	14393384	2.92	2-Methoxy-4-vinylphenol
27	22.157	7635868	1.55	Naphthalene, 2,6-dimethyl-
28	22.233	8306704	1.69	Phenol, 2,6-dimethoxy-
29	23.482	14489429	2.94	trans-Isoeugenol
30	24.028	6974464	1.42	Vanillin
31	25.760	12408276	2.52	Phenol, 4-ethenyl-2,6-dimethoxy-
32	26.150	5887131	1.19	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)
33	28.291	9163454	1.86	(E)-2,6-Dimethoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenol
34	28.620	8421738	1.71	Oleic Acid
		492870263	100.00	



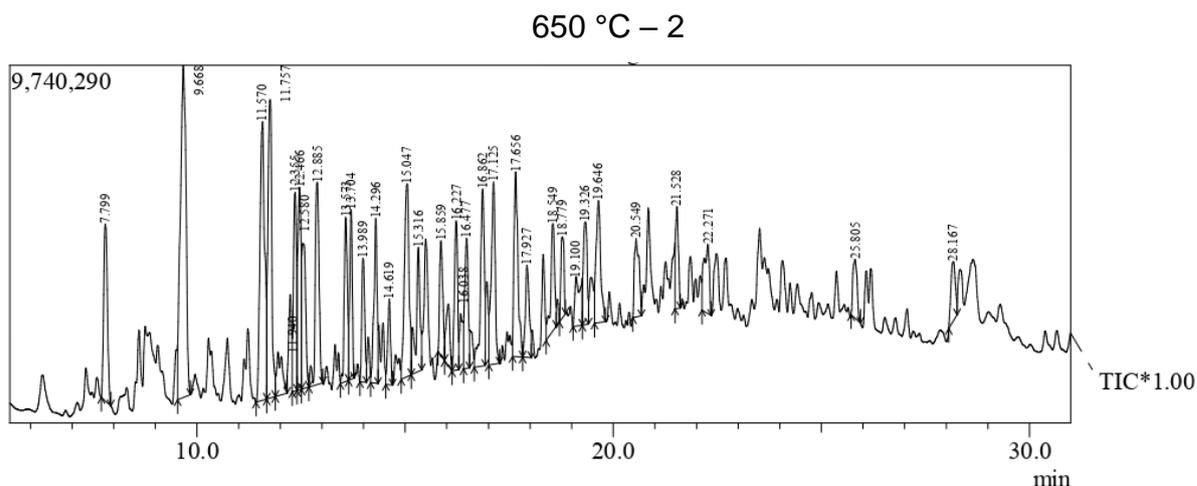
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	7.788	28084266	3.76	Benzene
2	9.657	78076334	10.46	Toluene
3	11.552	49634419	6.65	Acetic acid, (acetyloxy)-
4	11.743	45475547	6.09	Benzene, 1,3-dimethyl-
5	12.340	25279591	3.39	p-Xylene
6	12.445	23608733	3.16	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
7	12.552	21670404	2.90	Succindialdehyde
8	12.864	28422407	3.81	Furfural
9	13.555	21793524	2.92	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-
10	13.687	16138542	2.16	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
11	13.975	12585116	1.69	2-Hexanone, 3,4-dimethyl-
12	14.282	25330078	3.39	Mesitylene
13	15.024	37562938	5.03	1,2-Cyclopentanedione
14	15.301	20012224	2.68	Indane
15	15.845	15745170	2.11	3-Methylphenylacetylene
16	16.026	11493798	1.54	Benzene, 1-ethenyl-3-ethyl-
17	16.205	19310505	2.59	2(5H)-Furanone
18	16.450	16545980	2.22	N-Butyl-tert-butylamine
19	16.840	28811997	3.86	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
20	17.640	29716628	3.98	Phenol, 2-methoxy-
21	17.907	11799258	1.58	Cycloprop[a]indene, 1,1a,6,6a-tetrahydro-
22	18.764	10091368	1.35	Naphthalene
23	19.089	9639001	1.29	2(3H)-Furanone, 5-acetyldihydro-
24	19.301	25324411	3.39	2-Methoxy-5-methylphenol
25	19.640	28142891	3.77	Cyclopropyl carbinol
26	20.531	16304974	2.18	Naphthalene, 2-methyl-
27	21.515	17488380	2.34	2-Methoxy-4-vinylphenol
28	22.256	24551162	3.29	Phenol, 2,6-dimethoxy-
29	23.502	13624693	1.82	Eugenol
30	24.049	9848644	1.32	Vanillin
31	25.791	14448924	1.94	Phenol, 4-ethenyl-2,6-dimethoxy-
32	28.312	10018610	1.34	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-
		746580517	100.00	



Peak#	R.Time	Area	Area%	Peak Report TIC Name
1	7.797	31199261	4.23	Benzene
2	9.662	80259451	10.89	Toluene
3	11.558	47749416	6.48	Acetic acid, (acetyloxy)-, ethyl ester
4	11.759	50595420	6.86	Benzene, 1,3-dimethyl-
5	12.351	26279319	3.56	p-Xylene
6	12.434	18185665	2.47	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
7	12.538	20870998	2.83	Heptanal, 2-methyl-
8	12.865	26693747	3.62	Furfural
9	13.566	24777953	3.36	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-
10	13.694	14394029	1.95	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
11	13.979	11094084	1.50	2-Hexanone, 3,4-dimethyl-
12	14.293	26014403	3.53	Mesitylene
13	15.019	34999290	4.75	1,2-Cyclopentanedione
14	15.312	23710193	3.22	Indane
15	15.853	18089484	2.45	1H-Indene, 1-chloro-2,3-dihydro-
16	16.040	8292222	1.12	Benzene, 1-ethenyl-3-ethyl-
17	16.203	16018166	2.17	2(5H)-Furanone
18	16.443	12435812	1.69	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
19	16.841	25330467	3.44	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
20	17.646	31280915	4.24	Phenol, 2-methoxy-
21	17.920	17069922	2.32	Cycloprop[a]indene, 1,1a,6,6a-tetrahydro-
22	18.766	12951475	1.76	Naphthalene
23	19.076	8753079	1.19	Hexane, 1,1'-oxybis-
24	19.316	15804144	2.14	2-Methoxy-5-methylphenol
25	19.627	25232081	3.42	Cyclopropyl carbinol
26	20.545	17197213	2.33	Naphthalene, 2-methyl-
27	21.212	8372484	1.14	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose
28	21.515	15029079	2.04	2-Methoxy-4-vinylphenol
29	22.260	24741764	3.36	Phenol, 2,6-dimethoxy-
30	23.506	12229731	1.66	Eugenol
31	24.054	8132220	1.10	Vanillin
32	25.790	13667978	1.85	Phenol, 4-ethenyl-2,6-dimethoxy-
33	28.324	9833348	1.33	(E)-2,6-Dimethoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenol
		737284813	100.00	



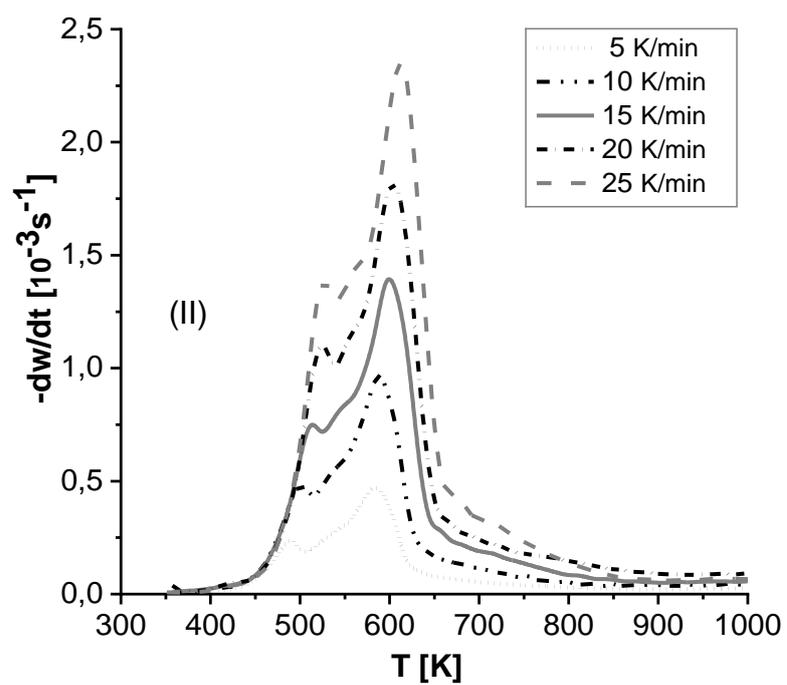
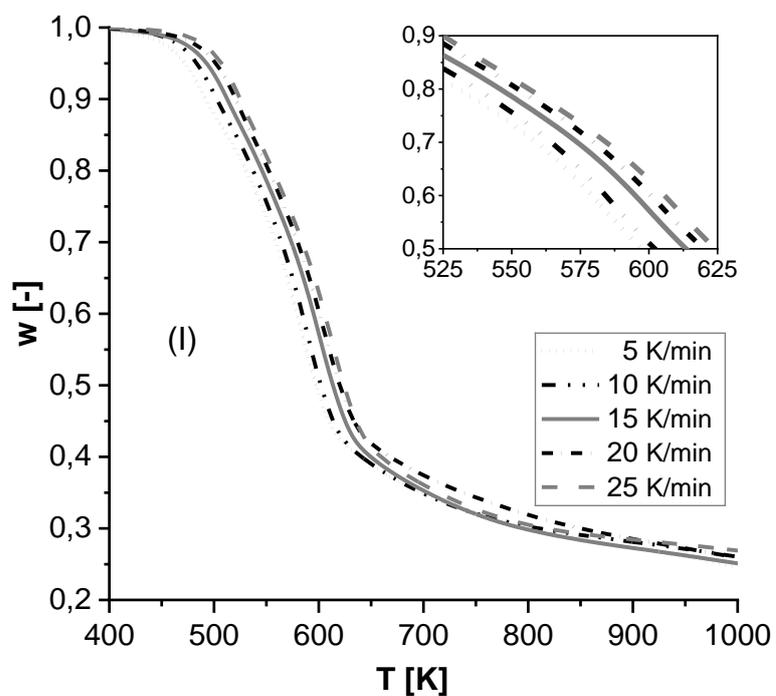
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	7.800	30790615	3.79	Benzene
2	9.671	84265325	10.37	Toluene
3	11.570	58315999	7.18	Acetic acid, (acetyloxy)-
4	11.756	50883932	6.26	Benzene, 1,3-dimethyl-
5	11.940	11649153	1.43	2(5H)-Furanone
6	12.355	28350254	3.49	p-Xylene
7	12.468	29428074	3.62	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
8	12.588	24201029	2.98	Succindialdehyde
9	12.885	35185298	4.33	Furfural
10	13.571	20869039	2.57	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-
11	13.703	19023871	2.34	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
12	13.989	16825886	2.07	2-Hexanone, 3,4-dimethyl-
13	14.296	25755030	3.17	Mesitylene
14	14.617	9912383	1.22	4-Cyclopentene-1,3-dione
15	15.045	39980497	4.92	1,2-Cyclopentanedione
16	15.317	20186920	2.48	Indane
17	15.860	20910513	2.57	3-Methylphenylacetylene
18	16.008	11496307	1.41	Butanoic acid, 4-hydroxy-
19	16.225	21748590	2.68	2(5H)-Furanone
20	16.471	17772137	2.19	N-Butyl-tert-butylamine
21	16.861	32044320	3.94	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
22	17.122	30905591	3.80	Phenol
23	17.658	34769761	4.28	Phenol, 2-methoxy-
24	18.546	18356528	2.26	p-Cresol
25	18.780	12573365	1.55	Naphthalene
26	19.092	13629448	1.68	2(3H)-Furanone, 5-acetyldihydro-
27	19.327	18630848	2.29	2-Methoxy-5-methylphenol
28	19.647	26121516	3.21	Cyclopropyl carbinol
29	20.547	17345053	2.13	Naphthalene, 2-methyl-
30	21.529	17134941	2.11	2-Methoxy-4-vinylphenol
31	25.804	13563139	1.67	Phenol, 4-ethenyl-2,6-dimethoxy-
		812625362	100.00	



Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	7.799	30253710	3.54	Benzene
2	9.668	84980665	9.93	Toluene
3	11.570	60376911	7.05	Acetic acid, (acetyloxy)-
4	11.757	52885178	6.18	Benzene, 1,3-dimethyl-
5	11.940	11239173	1.31	2(5H)-Furanone
6	12.355	28201222	3.30	p-Xylene
7	12.466	28705402	3.35	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
8	12.580	25451491	2.97	Propanal
9	12.885	36057930	4.21	Furfural
10	13.573	24019665	2.81	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-
11	13.704	19237789	2.25	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
12	13.989	16903005	1.98	2-Heptanone, 3-methyl-
13	14.296	24093204	2.82	Benzene, 1,2,4-trimethyl-
14	14.619	10808800	1.26	4-Cyclopentene-1,3-dione
15	15.047	40868236	4.78	1,2-Cyclopentanedione
16	15.316	22490093	2.63	Indane
17	15.859	16626478	1.94	1H-Indene, 1-chloro-2,3-dihydro-
18	16.038	10491254	1.23	Benzene, 1-ethenyl-3-ethyl-
19	16.227	21876614	2.56	2(5H)-Furanone
20	16.477	20532291	2.40	N-Butyl-tert-butylamine
21	16.862	31343321	3.66	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
22	17.125	32679909	3.82	Phenol
23	17.656	33170914	3.88	Phenol, 2-methoxy-
24	17.927	16105265	1.88	Tetracyclo[5.3.0.0<2,6>.0<3,10>]deca-4,8-di
25	18.549	19169430	2.24	p-Cresol
26	18.779	11336480	1.32	Naphthalene
27	19.100	13172199	1.54	Hexane, 1,1'-oxybis-
28	19.326	17734724	2.07	2-Methoxy-5-methylphenol
29	19.646	25324497	2.96	Cyclopropyl carbinol
30	20.549	16632333	1.94	Naphthalene, 2-methyl-
31	21.528	12886257	1.51	2-Methoxy-4-vinylphenol
32	22.271	16616523	1.94	Phenol, 2,6-dimethoxy-
33	25.805	11240088	1.31	Phenol, 4-ethenyl-2,6-dimethoxy-
34	28.167	12297378	1.44	D-Allose
		855808429	100.00	

10 ANEXOS

10.1 ANEXO A – TG (I) E DTG (II)



10.2 ANEXO B – REGRESSÕES LINEARES PARA ESTIMATIVA DE E_α DA PIRÓLISE DE CGG

(I) FDM; (II) OFW; (III) MCR; (IV) STK

