

Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Ronydes Batista Júnior

Pirólise da Borra de Café: Cinética Química e Operação em Leito Fixo.

Uberaba

2017

Ronydes Batista Júnior

Pirólise da Borra de Café: Cinética Química e Operação em Leito Fixo.

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

Orientadora: Profa. Dra. Kássia Graciele dos Santos

Uberaba

2017

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

B337p Batista Júnior, Ronydes
Pirólise da borra de café: cinética química e operação em leito fixo /
Ronydes Batista Júnior. -- 2017.
100 f. : il., fig., graf., tab.

Dissertação (Mestrado em Química) -- Universidade Federal do Tri-
ângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2017
Orientadora: Profa. Dra. Kássia Graciele dos Santos

1. Resíduos como combustível. 2. Energia - Fontes alternativas. 3.
Biomassa. 3. Reações químicas. 4. Cinética química. 5. Borra de café.
I. Santos, Kássia Graciele dos. II. Universidade Federal do Triângulo
Mineiro. III. Título.

CDU 62-665.9



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM
QUÍMICA DE MINAS GERAIS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO
Av. Dr. Randolfo Borges Júnior, 1400 – Univerdecidade
CEP: 38 064-200 – UBERABA – MG
Fone: (34) 3331-3130



ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Ao décimo sexto dia do mês de agosto do ano de dois mil e dezessete, das nove horas às treze horas no Anfiteatro da Unidade I (ICTE) - Campus Univerdecidade, da Universidade da Federal do Triângulo Mineiro, foi realizada a apresentação e arguição da dissertação de mestrado do aluno **RONYDES BATISTA JÚNIOR**, cujo título do trabalho foi: “Pirólise da Borra de Café: Cinética Química e Operação em Leito Fixo”.

A banca examinadora, composta pelos Professores Doutores Kássia Graciele dos Santos, Taisa Shimosakai de Lira e Beatriz Cristina Silvério, após avaliação e deliberação, considerou o aluno APROVADO.

Eu, Kássia Graciele dos Santos, presidente da banca examinadora e orientadora do referente aluno, lavrei a presente ata que segue assinada por mim e demais membros:

Profa. Dra. Kássia Graciele dos Santos

Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Profa. Dra. Taisa Shimosakai de Lira

Universidade Federal do Espírito Santo

Profa. Dra. Beatriz Cristina Silvério

Universidade Federal do Triângulo Mineiro

RESUMO

Durante décadas, os combustíveis fósseis têm sido o principal responsável pela geração de energia no mundo. No entanto, devido à diminuição das reservas de combustíveis fósseis e as preocupações crescentes sobre a proteção do meio ambiente, a utilização da biomassa aparece como uma alternativa para geração de energia. A pirólise de biomassa é um processo de conversão térmica em que as cadeias poliméricas dos subcomponentes da biomassa, celulose, hemicelulose, lignina e extrativos, são quebradas de forma a produzir compostos voláteis de menor peso molecular, formando finos de carvão, gases, substâncias voláteis e o bio-óleo, que possuem alto poder calorífico e têm tido várias aplicações, tanto na indústria química quanto na geração de energia. O conhecimento de aspectos relativos à cinética química, termodinâmica, fenômenos de transferência de calor e massa, além do comportamento fluidodinâmico no interior do reator, é de fundamental importância para o projeto e otimização do reator pirolítico, uma vez que as características de qualidade dos produtos e o bom entendimento dos parâmetros que afetam o processo dependem fortemente desses aspectos. A cinética da pirólise da borra de café foi investigada utilizando dados experimentais de perda de massa por termogravimetria (TGA). Para a caracterização do material, foram realizadas as análises: elementar, imediata, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho, além da composição lignocelulósica. Foi realizada ainda a análise dos parâmetros cinéticos da pirólise da borra de café, por meio dos métodos isoconversionais, de reação global e modelo de reações paralelas independentes.

Palavras-chave: Energia renovável; Biomassa; Pirólise; Cinética; Borra de café.

ABSTRACT

For decades, fossil fuels have been the main responsible for the generation of energy in the world. However, due the destocking of fossil fuels and the concerns rising over the protection of the environment, the use of biomass appears as an alternative for power generation. The pyrolysis of biomass is a conversion process in which heat the polymer chains of the subcomponents of the biomass, cellulose, hemicellulose, lignin and extractives, are broken down in order to produce volatile compounds of lower molecular weight, forming coal fines, gases, volatile substances and the bio-oil, which have high calorific value and have had many applications in both the chemical industry and in power generation. Knowledge of aspects related to chemical kinetics, thermodynamics, phenomena of heat and mass transfer, in addition to the fluid dynamic behavior inside the reactor, is of fundamental importance for the design and optimization of the pyrolytic reactor, since the characteristics of quality of products and good understanding of the parameters affecting the process rely heavily on these aspects. The kinetics of pyrolysis of coffee grounds was investigated using experimental data of loss of mass by Thermogravimetry (TGA). For the characterization of the material, elemental analyses were undertaken, immediate, scanning electron microscopy (SEM) and infrared spectroscopy, in addition to the lignocellulosic composition. Was performed even the analysis of kinetic parameters of pyrolysis of coffee grounds, using the isoconversional methods, global reaction and parallel reactions model independent.

Keywords: Renewable energy; Biomass; Pyrolysis; Kinetics; Coffee grounds.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular da celulose.	20
Figura 2: Principais componentes da hemicelulose.....	21
Figura 3: Unidades monoméricas encontradas na lignina.	22
Figura 4: Oferta interna de energia elétrica por fonte	24
Figura 5: Fluxograma apresentando os processos de conversão físico-químicos, bioquímicos e termoquímicos.	25
Figura 6: Bomba Calorimétrica	41
Figura 7: Espectrofotômetro utilizado na análise.	44
Figura 8: Esquema da unidade experimental de pirólise (a) vista frontal, (b) vista superior dos elementos de coleta do produto líquido e (c) vista lateral dos condensadores da unidade.....	51
Figura 9: Cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas.	53
Figura 10: Distribuição granulométrica da borra de café.	55
Figura 11: Espectroscopia de FT-IR da borra de café	59
Figura 12: Micrografias da borra de café com ampliações de (a) 250 vezes, (b) 1000 vezes e (c) 5000 vezes.	60
Figura 13: Variação da (a) conversão (X), e da taxa de perda de massa, (b) curva DTG, em função da temperatura, para diferentes taxas de aquecimento.	61
Figura 14: Resposta gráfica dos três picos do Método de Kissinger.....	62
Figura 15: Linearização dos Métodos (a) Ozawa, (b) Starink e (c) KAS	63
Figura 16: Linearização dos Métodos (a) Friedman (b) FWO e (c) Miura Maki.....	64
Figura 17: Gráfico comparativo entre as energias de ativação obtidas para cada modelo isoconversional.	66
Figura 18: Comparação dos dados experimentais e a simulação utilizando o modelo de reação global com ordem variável (10 K/min).	68
Figura 19: Comparação dos dados experimentais e a simulação utilizando o modelo de reações paralelas independentes para a taxa de aquecimento de 20 K/min.....	70
Figura 20: Comparação da energia de ativação de cada subcomponente, em função da taxa de aquecimento.....	71
Figura 20: Superfície de resposta para (a) voláteis; (b) óleo, (c) gás, (d) carvão.....	75
Figura 21: Distribuição granulométrica do carvão.	77
Figura 23: Micrografias do carvão a 20 K/min para temperaturas de (a) 450, (b) 500 e	78

Figura 23: Cromatogramas relacionando a intensidade dos picos pelo tempo de retenção em diferentes taxas de aquecimento ($T= 450\text{ }^{\circ}\text{C}$): (a) 20 K/mim; (b) 50 K/mim; (c) 80 K/min.... 80

Figura 25: Cromatogramas relacionando a intensidade dos picos pelo tempo de retenção em diferentes taxas de aquecimento ($T= 500\text{ }^{\circ}\text{C}$): (a) 20 K/mim; (b) 50 K/mim; (c) 80 K/min.... 81

Figura 26: Cromatogramas relacionando a intensidade dos picos pelo tempo de retenção em diferentes taxas de aquecimento ($T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$): (a) 20 K/mim; (b) 50 K/mim; (c) 80 K/min.... 82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição lignocelulósica de várias biomassas.	19
Tabela 2: Métodos de pirólise e suas variações.....	31
Tabela 3: Modelos de distribuição Granulométrica.	39
Tabela 4: Modelos isoconversionais.	47
Tabela 5: Matriz de planejamento 3^2 para avaliação dos parâmetros, onde X_1 e X_2 são as variáveis codificadas.....	52
Tabela 6: Resultado da análise granulométrica.	54
Tabela 7: Avaliação dos modelos de distribuição granulométrica.	54
Tabela 8: Análise elementar da borra de café comparada com dados da literatura.....	56
Tabela 9: Análise imediata da borra de café comparada à resultados da literatura.....	57
Tabela 10: Poder Calorífico da borra de café e outras biomassas da literatura.....	58
Tabela 11: Composição lignocelulósica da borra de café e outras biomassas	58
Tabela 12: Energia de ativação e coeficiente de correlação de métodos isoconversionais para cada conversão.....	65
Tabela 13: Energia de ativação e coeficiente de correlação de métodos isoconversionais para cada conversão.....	66
Tabela 14: Energia de ativação para os três picos do modelo de Kissinger	66
Tabela 15: Parâmetros cinéticos determinados pelo modelo de reação global.	67
Tabela 16: Parâmetros cinéticos determinados pelo de reações paralelas independentes.....	69
Tabela 17: Rendimentos obtidos de acordo com o planejamento fatorial 3^2	72
Tabela 18: Avaliação do efeito da taxa de aquecimento (X_1) e temperatura de estabilização da pirólise (X_2) sobre os teores dos produtos da pirólise da borra de café.	72
Tabela 19: Modelo obtido pelo planejamento fatorial 3^2	73
Tabela 20: Resultado da análise granulométrica.	76
Tabela 21: Avaliação dos modelos de distribuição granulométrica.	76
Tabela 22: Análise elementar e poder calorífico do carvão.	77
Tabela 23: Análise elementar e poder calorífico do bio-óleo.....	79
Tabela 24: Principais compostos obtidos pela cromatografia gasosa do bio-óleo.	83

LISTA DE SÍMBOLOS

β : Taxa de aquecimento

T: Temperatura

T_0 : Temperatura no tempo zero

t: tempo

X: Conversão

m: Massa

m_0 : Massa no tempo zero

m_∞ : Massa no tempo final

E_a : Energia de ativação

R: Constante dos gases ideais

k_0 : Fator pré – exponencial

C: Carbono

H: Hidrogênio

N: Nitrogênio

S: Enxofre

O: Oxigênio

H/C: Razão de hidrogênio por carbonos na amostra

O/C: Razão de oxigênio por carbonos na amostra

PCS: Poder calorífico superior

BC: Borra de café

TCF: Teor de carbono fixo

TC: Teor de cinzas

TV: Teor de voláteis

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 JUSTIFICATIVA	15
1.2 OBJETIVO	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 CAFÉ	17
2.1.1 História	17
2.1.2 Mercado cafeeiro	17
2.1.3 Borra de café	18
2.2 BIOMASSA	18
2.2.1 Composição lignocelulósica	19
2.2.1.1 Celulose	20
2.2.1.2 Hemicelulose	21
2.2.1.3 Lignina	22
2.2.1.4 Extrativos	23
2.2.1.5 Cinzas	23
2.2.2 Fontes de Biomassa	23
2.2.3 Produção de combustíveis a partir de biomassa.....	24
2.3 PROCESSOS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICOS	25
2.3.1 Combustão	26
2.3.2 Gaseificação	26
2.3.3 Liquefação	26
2.3.4 Pirólise	27
2.3.4.1 Fatores que afetam a pirólise	28
2.3.4.2 Tipos de pirólise	30
2.3.4.3 Principais produtos da pirólise.....	31
2.3.4.4 Tipos de reatores de pirólise	32
2.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE TÉRMICA	33
2.4.1 Análise Termogravimétrica (TG)	34
2.4.2 Termogravimetria derivada (DTG).....	34
2.5 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA	34
2.5.1 Modelos cinéticos.....	35
2.5.1.1 Métodos Isoconversionais	36
2.5.1.2 Modelo de reação global.....	36
2.5.1.3 Reações paralelas independentes Reparametrizado.....	37
2.5.2 Algoritmo de evolução diferencial	38
3 METODOLOGIA.....	39
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA E DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE	39
3.1.1 Análise da Distribuição Granulométrica	39
3.1.2 Análise Elementar.....	40
3.1.3 Análise Imediata da Borra de Café.....	40
3.1.3.1 Teor de umidade	40

3.1.3.2	Teor de voláteis (TV)	40
3.1.3.3	Teor de cinzas (TC)	41
3.1.3.4	Carbono fixo (TCF)	41
3.1.4	Poder Calorífico.....	41
3.1.5	Composição Lignocelulósica da Borra de Café	42
3.1.5.1	Extrativos.....	42
3.1.5.2	Teor de Lignina.....	42
3.1.5.3	Teor de holocelulose.....	43
3.1.5.4	Teor de celulose.....	43
3.1.6	Espectroscopia na Região do Infravermelho	44
3.1.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
3.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	45
3.3	A CINÉTICA DA PIRÓLISE.....	45
3.3.1	Modelos Isoconversionais	45
3.3.2	Modelo de Reação Global	48
3.3.3	Modelo de Reações Paralelas Independentes Reparametrizado.....	48
3.4	TESTES DE PIRÓLISE DE BIOMASSA EM LEITO FIXO	50
3.6	CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS.....	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA BORRA DE CAFÉ	54
4.1.1	Distribuição Granulométrica	54
4.1.2	Análise Elementar	55
4.1.3	Análise Imediata e poder calorífico	56
4.1.4	Composição Lignocelulósica.....	58
4.1.5	Espectroscopia de FT-IR da borra de café	59
4.1.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	60
4.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	61
4.3	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA PRIMÁRIA DA BORRA DE CAFÉ	62
4.3.1	Obtenção dos parâmetros cinéticos através de Métodos Isoconversionais	62
4.3.2	Determinação dos parâmetros cinéticos empregando o Modelo de Reação Global	67
4.3.3	Parâmetros cinéticos obtidos pelo Método das Reações Paralelas Independentes	68
4.4	PIRÓLISE DA BORRA DE CAFÉ EM LEITO FIXO	71
4.4.1	Caracterização dos Finos de Carvão	75
4.4.1.1	Análise de distribuição granulométrica	76
4.4.1.2	Análise elementar e poder calorífico	77
4.4.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	78
4.4.2	Caracterização do Bio-óleo.....	79
4.4.2.1	Análise elementar e poder calorífico	79
4.4.2.2	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CGMS).....	80
5	CONCLUSÃO.....	84
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

1 INTRODUÇÃO

Durante décadas, os combustíveis fósseis têm sido o principal responsável pela geração de energia no mundo. No entanto, devido à diminuição das reservas de combustíveis fósseis e as preocupações crescentes sobre a proteção do meio ambiente, a utilização da biomassa aparece como uma alternativa para geração de energia. Atualmente são gerados, a cada ano, milhões de toneladas de resíduos das atividades agroindustriais, indústrias de alimentos, fibras, madeira, etc. Esses resíduos representam um potencial poluidor quando descartado de forma inadequada na natureza, pois mesmo sendo biodegradável, o volume excessivo e alta umidade tornam difícil o processo de degradação natural (MATOS, 2005). Em vista desse cenário e da constante busca por fontes de energia renováveis, a utilização de biomassa apresenta um grande potencial para a substituição dos combustíveis fósseis.

A biomassa, como é conhecida toda matéria de origem orgânica, tem sido usada em processos alternativos de geração renovável de energia e na derivação de produtos químicos. A biomassa lignocelulósica é um dos recursos renováveis mais abundante da Terra sendo constituída principalmente de lignina, hemicelulose e celulose (SANTOS, 2011). Importantes exemplos de biomassa são o bagaço de cana e resíduos da produção e consumo do café, ambos apresentam destaque devido ao Brasil ser o maior produtor de café do mundo e um dos maiores produtores mundiais de açúcar e etanol.

O café é a bebida mais consumida do mundo. Atualmente, o Brasil é o maior produtor e exportador de café do mundo, sendo que o estado de Minas Gerais é responsável por 51% da produção nacional, seguido do Espírito Santo (22%) e São Paulo (11%) da produção nacional (ABIC, 2017). No Triângulo Mineiro há diversas propriedades rurais que cultivam café, em cidades como Monte Carmelo, Patrocínio, Estrela do Sul e que abastecem várias empresas em cidades da região como Uberaba, Uberlândia e Araguari, que processam o grão para a produção do pó de café convencional e solúvel.

Essa grande produção de café pelo país gera também uma ampla quantidade de resíduos, como por exemplo, a borra de café (CASTRO, 2009), que contém quantidades significativas de compostos orgânicos a serem aproveitados para a produção de energia e pela indústria, como: ácidos graxos, lignina, celulose, hemicelulose e outros polissacarídeos (MOURA *et al.*, 2016), podendo ser utilizada como fonte de biomassa para a produção de bio-óleo (VARDON *et al.*, 2013) e também para a produção de carvão (KELKAR, 2015), evitando que seja descartada de forma inadequada, gerando grandes problemas ambientais.

A obtenção de energia e produtos derivados da biomassa apresenta as seguintes vantagens: matéria-prima de origem renovável; ciclo fechado de carbono; redução nas emissões de CO₂, compostos de enxofre, nitrogênio e outros produtos ambientalmente nocivos. No entanto, há certa resistência em substituir em larga escala as matérias-primas derivadas do petróleo (GÓMEZ, 2004). No caso da conversão termoquímica de biomassa, a carência de tecnologias bem estabelecidas de conversão é agravada pela falta de infraestrutura das colheitas, condicionamento e transporte dos resíduos (SANTOS *et al.*, 2012a).

Uma técnica de conversão termoquímica mais desenvolvida é a pirólise, que consiste na decomposição térmica da biomassa na ausência de oxigênio, formando: biocarvão, bio-óleo e de biogás (LI *et al.*, 2014). A pirólise de biomassa é um processo de conversão térmica antes da gaseificação, no qual as cadeias poliméricas dos subcomponentes da biomassa, a saber, celulose, hemicelulose, lignina e demais extrativos, são quebradas de forma a produzir compostos voláteis de menor peso molecular, formando o bio-óleo e os gases. Os produtos formados durante a pirólise, que são finos de carvão, gases, e os voláteis (extrato ácido e bio-óleo), possuem alto poder calorífico e têm tido várias aplicações, tanto na indústria química quanto na geração de energia.

A pirólise pode ser classificada de acordo com a taxa de aquecimento utilizada, como lenta ou rápida. A pirólise lenta ou convencional, também conhecida como carbonização tem como objetivo maximizar o rendimento em carvão vegetal e é favorecida por altos tempos de residência do carvão dentro do reator, baixas taxas de aquecimento, ocorrendo geralmente em processos batelada, ou semi-batelada. Já a pirólise rápida ocorre a altas taxas de aquecimento, baixos tempos de residência da partícula e do gás de arraste, e tem como objetivo principal a formação de bio-óleo, em detrimento dos demais produtos (SÁNCHEZ e CAMPO, 2003).

A análise termogravimétrica (TG) é uma maneira simples e fácil de obter os dados de perda de massa em regime de controle cinético, de modo a estimar os parâmetros que descrevem a cinética de pirólise. A técnica termogravimétrica também mostra que as características do processo de pirólise são dependentes do tipo de biomassa e as proporções específicas dos componentes presentes nela (LI *et al.*, 2008).

Atualmente, vários pesquisadores têm investigado a decomposição primária de biomassa usando várias abordagens que envolvam mecanismos globais ou semi-globais de reação. Um dos modelos cinéticos mais amplamente utilizado é o modelo de única etapa, que considera uma única reação global. No entanto, embora amplamente utilizado, este modelo é extremamente simplificado e pode ser inadequado para descrever as últimas fases do processo de pirólise. Assim, de forma a permitir que cada subcomponente se degrade individualmente

em sua própria faixa de temperaturas, o modelo de reações paralelas independentes tem sido empregado com sucesso na descrição da cinética da pirólise lenta de várias biomassas (SANTOS et al., 2012a).

Dentre os equipamentos utilizados para pirólise, os que mais se adequam ao processo são: leito fixo; leito fluidizado (borbulhante e circulante); ciclones; cone rotativo, reator de prato rotativo; reator de vórtice; reator de pirólise a vácuo e o leito de jorro (MESA-PÉREZ *et al.*, 2005).

A principal justificativa para o interesse no estudo da pirólise em leito fixo deve-se à facilidade de construção e operação do equipamento em batelada, visto que trabalhar com um equipamento contínuo com alimentação de biomassa traz sérias implicações quanto à construção, operação e sistema de alimentação de partículas. Os baixos investimentos iniciais e o custo operacional, reiteram mais ainda o interesse pelo uso do leito fixo na pirólise de biomassa. O leito fixo também apresenta um bom contato entre fluido e partícula, sendo que a fase fluida, alimentada de forma contínua, garante a retirada dos voláteis antes que estes se decomponham através de reações secundárias, o que diminuiria a quantidade de bio-óleo formada.

1.1 JUSTIFICATIVA

A geração de resíduos é inerente a qualquer setor produtivo. O setor agroindustrial e de alimentos produz uma grande quantidade de rejeitos, tanto líquidos quanto sólidos, e conseqüentemente, é responsável pela geração de uma grande quantidade de biomassa com enorme potencial energético.

Neste sentido, o presente trabalho apresenta como principais motivações: conhecer a cinética da pirólise da borra de café por meio de experimentos de termogravimetria, a fim de obter dados experimentais para estimar os parâmetros cinéticos de modelos que representem o processo. O conhecimento de aspectos relativos à cinética química, termodinâmica, fenômenos de transferência de calor e massa, além do comportamento fluidodinâmico no interior do reator, é de fundamental importância para o projeto e/ou otimização do reator pirolítico, uma vez que as características de qualidade dos produtos e o bom entendimento dos parâmetros que afetam o processo dependem fortemente desses aspectos.

1.2 OBJETIVO

Tendo em vista o que foi relatado anteriormente, esta dissertação tem como objetivo principal estudar aspectos fundamentais da pirólise da borra de café em leito fixo. Dentre

estes aspectos destacam-se a cinética da pirólise e o estudo do efeito das condições operacionais na fluidodinâmica do leito e conseqüentemente sobre a taxa de formação dos produtos.

A cinética da pirólise da borra de café foi investigada utilizando dados experimentais de perda de massa por termogravimetria (TGA). Foram estimados os parâmetros de alguns dos principais modelos cinéticos disponíveis na literatura. Quanto à pirólise em leito fixo, foi realizada a pirólise de biomassa em leito fixo, em diferentes temperaturas e taxas de aquecimento, com fluxo contínuo de gás inerte. Foi avaliado o efeito da temperatura e da taxa de aquecimento sobre a composição dos produtos formados (bio-óleo, bio-gás e finos de carvão), que foram quantificados e analisados (bio-óleo e carvão).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CAFÉ

2.1.1 História

O café é a bebida mais consumida do mundo. Segundo Fonseca (2013), o café é originário da cidade de Kaffa, situada na atual Etiópia, mas foram os Árabes que obtinham o monopólio da planta do café e o levaram da Etiópia para o Yêmen onde estabeleceram a primeira plantação do café. Os Árabes foram responsáveis pelo controle do cultivo do café por muitos anos e sua conseqüente propagação pelo mundo (MURTHY e NAIDU, 2012).

Por volta de 1615, o continente europeu começou a ter acesso ao café, o qual era trazido por viajantes. Os holandeses foram os primeiros a conseguirem mudas de café e as cultivaram no jardim botânico de Amsterdam; após essa experiência o cultivo do café espalhou-se para toda Europa, África, Suriname, São Domingos, Cuba, Porto Rico e Guianas. Foi por meio das Guianas que chegou ao norte do Brasil (ABIC, 2017).

O cultivo logo se expandiu para as regiões do Maranhão, Bahia, Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Minas Gerais, devido às condições climáticas favoráveis do país. O café nessa época gerou muitas riquezas, aceleração da economia, criação de ferrovias e estradas, e o desenvolvimento das cidades (MURTHY e NAIDU, 2012).

Em meados do século XX, as indústrias desenvolveram o café solúvel que, inicia-se com a fase de limpeza e seleção dos grãos, passando pela torrefação e moagem. Há dois processos de extração: o primeiro produz um extrato de primeira qualidade, com o qual se faz um pré-tratamento e o spray-drying. A segunda extração contém apenas 18% de sólidos, após a qual procede-se com a secagem. Depois da secagem ocorre a aglomeração envolvendo um disco rotatório e uma nova secagem (PEREIRA *et al.*, 2005).

2.1.2 Mercado cafeeiro

As plantas de café são cultivadas em mais de 70 países com uma produção anual média de 8 milhões de toneladas no mundo (ICO, 2017). Metade da produção mundial de café é destinada à elaboração do café instantâneo, enquanto os outros 50% são usados em cafeterias, restaurantes e casas para fazer bebidas diretamente do café moído (CRUZ *et al.*, 2012).

Atualmente, o Brasil é o maior produtor e exportador de café do mundo. De acordo com o Cecafé (Conselho dos Exportadores de Café do Brasil) (2017), em 2016, o Brasil

colheu 42,3 milhões de sacas de 60 quilos e registrou um recorde de exportações de 36,80 milhões de sacas – crescimento de 1,3% em comparação ao ano anterior. O estado de Minas Gerais é responsável por 51% da produção nacional, seguido do Espírito Santo (22%) e São Paulo (11%) (ABIC, 2017).

Essa grande produção de café pelo país gera também uma grande quantidade de resíduos, como por exemplo: a casca do café, os grãos descartados por defeitos e a borra de café (CASTRO, 2009).

2.1.3 Borra de café

O resíduo sólido obtido da produção industrial de café solúvel é conhecido como borra de café. De acordo com a NRB 10004 (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1987), esses são classificados como resíduos classe II – não inertes, são tipos de resíduos sólidos capazes de solubilizar em água podendo apresentar biodegradabilidade e combustibilidade (CASTRO, 2009).

Nos últimos anos, a borra de café têm atraído grande atenção uma vez que são geradas em grandes quantidades, cerca de 480kg para cada tonelada de café solúvel produzido, pois representam um grande perigo de poluição quando descartada para o meio ambiente. No entanto, como esses resíduos são derivados dos grãos café, espera-se que tenham propriedades semelhantes, podendo, portanto, ser explorados para diferentes aplicações (BALLESTEROS, 2014).

A borra de café contém grandes quantidades de compostos orgânicos, como: ácidos graxos, lignina, celulose, hemicelulose e outros polissacarídeos (MOURA *et al.*, 2016), podendo ser utilizada como fonte de biomassa para a produção de bio-óleo a ser utilizado puro ou misturado ao diesel de petróleo (VARDON *et al.*, 2013) e também para a produção de carvão utilizado como adsorventes para a remoção de poluentes como fenóis e corantes (KELKAR, 2015).

2.2 BIOMASSA

Segundo Pacioni (2013), biomassa é o termo utilizado para se referir à matéria orgânica recente, não fossilizada e biodegradável, tanto a que foi gerada através de processos naturais quanto antropogênicos (oriundos de atividades humanas). Inclui todos os elementos derivados de vegetais que por definição utilizam a energia do sol para se desenvolverem; ou seja, além de plantas, animais e microrganismos, envolve também produtos e subprodutos da fotossíntese, resíduos agrícolas e florestais, e rejeitos industriais e urbanos.

A biomassa contém energia acumulada pela transformação energética da radiação solar em energia química, fotossíntese, a qual pode ser liberada por meio da combustão, ou convertida, através de diferentes processos, em produtos energéticos, tais como carvão vegetal, etanol, gases combustíveis, óleos vegetais combustíveis e outros (PÉREZ, 2004; BASU, 2013; BARCELOS, 2016).

Ao contrário da energia dos combustíveis fósseis, a biomassa, maior fonte de energia renovável da atualidade, pode ser usada de forma ambientalmente sustentável, pois não contribui para o acúmulo de dióxido de carbono na atmosfera terrestre, ou seja, todo o CO₂ liberado durante o uso da biomassa é absorvido novamente no processo de fotossíntese para a sua formação (SANTOS, 2013).

2.2.1 Composição lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é uma mistura complexa de polímeros naturais de carboidratos conhecidos como celulose, hemicelulose, além de lignina e pequenas quantidades de outras substâncias, como extrativos e cinzas. A composição da biomassa apresenta um papel importante na distribuição dos produtos a serem formados. Cada material exhibe uma característica particular devido a proporção dos componentes que os constituem (MESA *et al.*, 2003). A Tabela 1 apresenta o teor dos componentes lignocelulósicos para diversas biomassas.

Tabela 1: Composição lignocelulósica de várias biomassas.

Biomassa	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Outras Substâncias (%)
Borra de café	32,4	29,1	15,9	22,6
Madeira de amieiro	32,3	23,5	24,8	19,4
Casca de amêndoa	24,7	27,0	27,2	21,1
Bambu	39,5	17,6	25,2	17,7
Madeira de bétula	35,7	25,1	19,3	19,9
Casca de coco	24,2	24,7	34,9	16,2
Espiga de milho	26,3	25,2	16,3	32,2
Madeira de eucalipto	43,0	13,2	25,3	18,5
Resíduos de alho	24,2	6,9	8,5	60,4
Madeira de leucaena	40,8	15,0	26,9	17,3
Noz de macadâmia	26,9	17,8	40,1	15,2
Madeira de carvalho	34,5	18,6	28,0	18,9
Casca de aveia	48,4	16,1	16,2	19,3
Madeira de pinho	42,1	17,7	25,0	15,2
Casca de arroz	30,9	16,8	35,9	16,4
Casca de semente de girassol	26,7	18,4	27,0	27,9

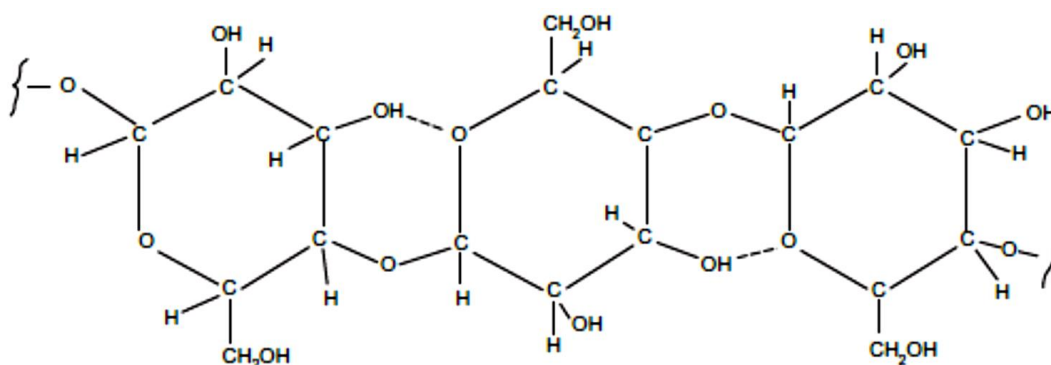
Fonte: Adaptado de ANTAL JR. *et al.*, (2000)

2.2.1.1 Celulose

A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n é o principal componente da parede celular dos vegetais e o composto orgânico mais abundante na natureza, cerca de 40 a 50% da biomassa lignocelulósica. Ela apresenta a mesma estrutura em todos os tipos de biomassa, mudando apenas o grau de polimerização (entre 7000 e 10000) (SANTOS, 2011). É um polímero linear constituído de unidades de glicose ligadas por ligações éter do tipo β(1-4), resultando num polímero de alto peso molecular. A unidade repetitiva da molécula de celulose consiste de duas unidades de glicose, também chamada de celubiose (KLEMM *et al.*, 2005; BENEVIDES, 2015).

As moléculas de celulose são orientadas randomicamente e apresentam a tendência de formarem ligações de hidrogênio, que ocorrem a nível intra e intermolecular. À medida que a densidade de compactação da celulose aumenta, regiões cristalinas são formadas e a maioria da celulose proveniente da madeira apresenta cerca de 65% de região cristalina, sendo o restante considerado celulose amorfa, essa forte tendência em formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (ROWEL, 2005; RIBEIRO, 2015; FERREIRA, 2014). A estrutura química da celulose é mostrada na Figura 1.

Figura 1: Estrutura molecular da celulose.



Fonte: BASU, (2013).

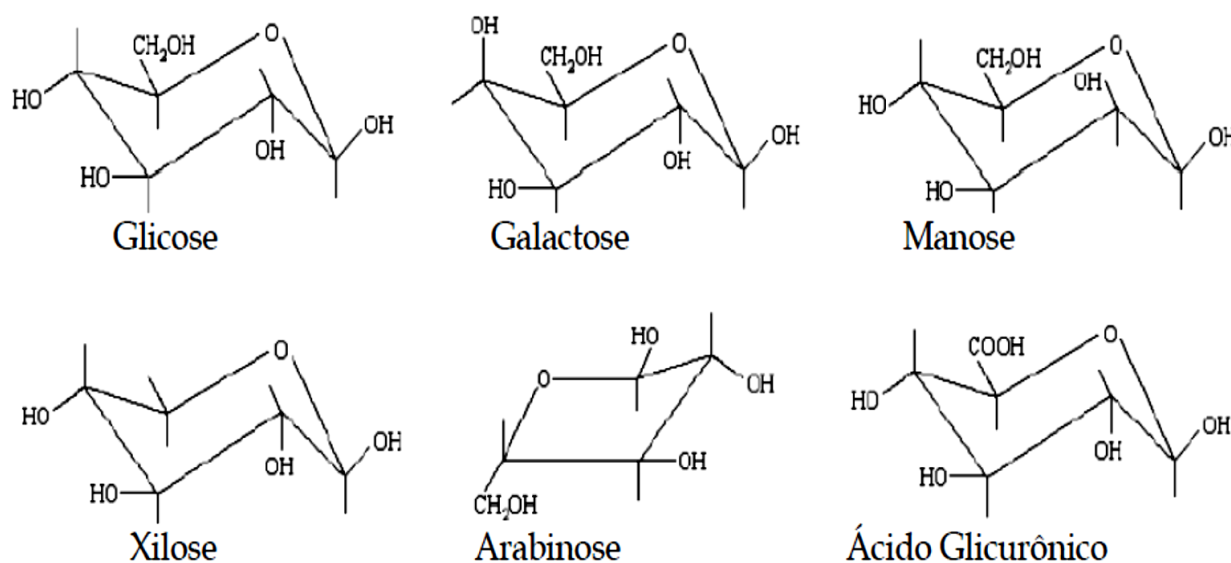
De acordo com Chen *et al.* (2013), no processo de pirólise, a degradação da celulose ocorre entre 523 e 653 K. Na primeira etapa do processo de pirólise, as cadeias celulósicas sofrem mudanças com a ruptura das ligações glicosídicas responsáveis pela união entre os resíduos de anidroglicose, aparecendo os primeiros fragmentos da molécula original de baixa massa molar, chamados oligossacarídeos. O processo de despolimerização é acelerado pela presença de ácidos carboxílicos provenientes da termoconversão do resto da biomassa (em

especial, o ácido acético), chegando até os fragmentos menores de celobiose e, finalmente, à glicose (MESA-PÉREZ, 2004; BENEVIDES, 2015).

2.2.1.2 Hemicelulose

O segundo componente presente em maior proporção é a hemicelulose, correspondendo a aproximadamente 25 a 30% em peso do vegetal (MACHADO, 2013). A hemicelulose é um conjunto de polímeros ramificados e amorfos, com baixos graus de polimerização (50 a 300) e facilmente hidrolisáveis, sendo composta basicamente por diferentes monômeros, como (RESENDE, 2003): xilose, manose, glucose, arabinose, galactose, ácido galactourônico, ácido glucurônico e ácido metilglucourônico (SANTOS, 2011). A Figura 2 apresenta as moléculas que compõem a hemicelulose.

Figura 2: Principais componentes da hemicelulose.



Fonte: RESENDE, (2003)

A principal diferença com a celulose é que a hemicelulose tem ramificações com cadeias curtas laterais constituídas por diferentes açúcares. Em contraste com a celulose, são polímeros facilmente hidrolisáveis. Eles não formam agregados, mesmo quando são co-cristalizados com cadeias de celulose (PEREIRA, 2010).

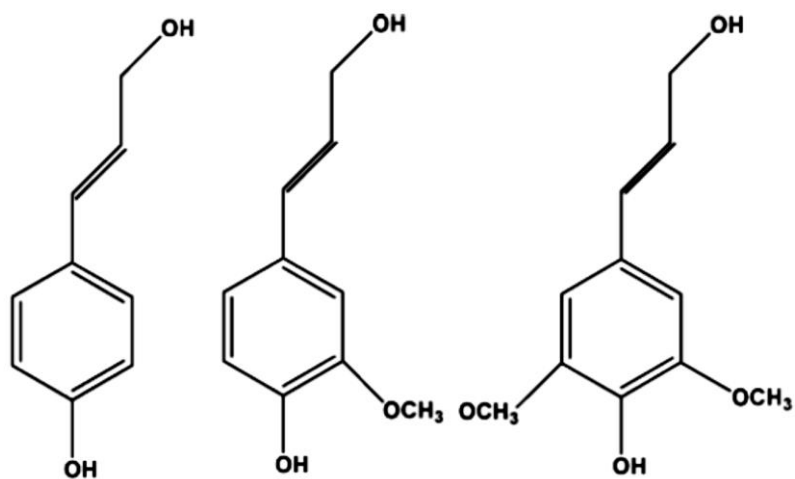
No processo de pirólise, sua decomposição ocorre a temperaturas mais baixas se comparadas a da celulose, em torno de 398 a 523 K (Chen *et al.*, 2013). Entre os produtos de decomposição está o furfural, um aldeído heterocíclico. Esse produto é extremamente instável e tende a reagir, no meio ácido dos líquidos pirolíticos, com os componentes fenólicos do

próprio bio-óleo, originando substâncias poliméricas muito viscosas e insolúveis em água (MESA-PÉREZ, 2004; BENEVIDES, 2015).

2.2.1.3 Lignina

O terceiro componente mais abundante da biomassa é a lignina, o qual representa 16% a 25% da massa da biomassa, presente na parede secundária de tecidos especializados, fornece rigidez estrutural e resistência aos tecidos das plantas. A lignina é um polímero amorfo e heterogêneo de natureza química totalmente diferente da celulose e da hemicelulose. É derivada de unidades fenilpropanóides que têm sua origem na polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico (FERREIRA, 2010; SANTOS, 2011). A Figura 3 ilustra as unidades monoméricas geralmente encontradas na lignina.

Figura 3: Unidades monoméricas encontradas na lignina.



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

Dos subcomponentes da biomassa, a lignina é a mais complicada no aspecto dos mecanismos da pirólise e o componente mais estável termicamente. A fragmentação da lignina, pela ação do calor, inicia-se em 453 K prossegue a temperaturas superiores a 773 K (Chen *et al.*, 2013). Na pirólise da lignina há a produção de fenóis e outros compostos aromáticos no bio-óleo, além de contribuir para a formação do carvão vegetal e produtos tais como metanol e parte do ácido acético (MESA-PÉREZ, 2004).

2.2.1.4 Extrativos

Os extrativos são compostos que podem ser extraídos usando solventes polares (água, álcoois) ou apolares (tolueno, hexano) (MOHAN *et al.*, 2006; ALMEIDA, 2008). Exemplos de extrativos incluem gorduras, ceras, alcaloides, gomas, resinas, terpenos, glicosídeos, saponinas e óleos essenciais. Os extrativos são compostos intermediários no metabolismo, como reserva energética e como defesa contra-ataques de insetos e micróbios (RIBEIRO, 2015).

Segundo MESA-PÉREZ (2004), os extrativos são responsáveis por determinadas características da biomassa, como: cheiro, cor, resistência natural ao apodrecimento, gosto e propriedades abrasivas. Sua composição e quantidade relativa dependem de diversos fatores, como espécie, idade e região de procedência, etc (SANTOS, 2011).

2.2.1.5 Cinzas

A biomassa também contém compostos inorgânicos que aparecem na forma de cinzas após a pirólise. Essa parte é constituída por óxidos de cálcio, potássio, sódio, magnésio, silício, ferro, fósforo, cobre, alumínio, manganês, dentre outros (PÉREZ, 2004; BARCELOS, 2016). Alguns destes elementos são essenciais ao crescimento da madeira pois íons inorgânicos são absorvidos pelas raízes e transportados para outras partes da árvore (ROCHA, 1977; ALMEIDA, 2008).

Geralmente, as cinzas são consideradas indesejáveis nos processos industriais, pois em grande concentração podem diminuir o poder calorífico e ocasionar perdas energéticas. Adicionalmente, o contato desse resíduo com partes metálicas favorece a corrosão e diminui a vida útil dos equipamentos (RICHARDSON *et al.*, 2002; BARCELOS, 2016).

2.2.2 Fontes de Biomassa

Os tipos de biomassa são classificados pelas diferentes fontes de origem das mesmas (BASU, 2013; PACIONI, 2013):

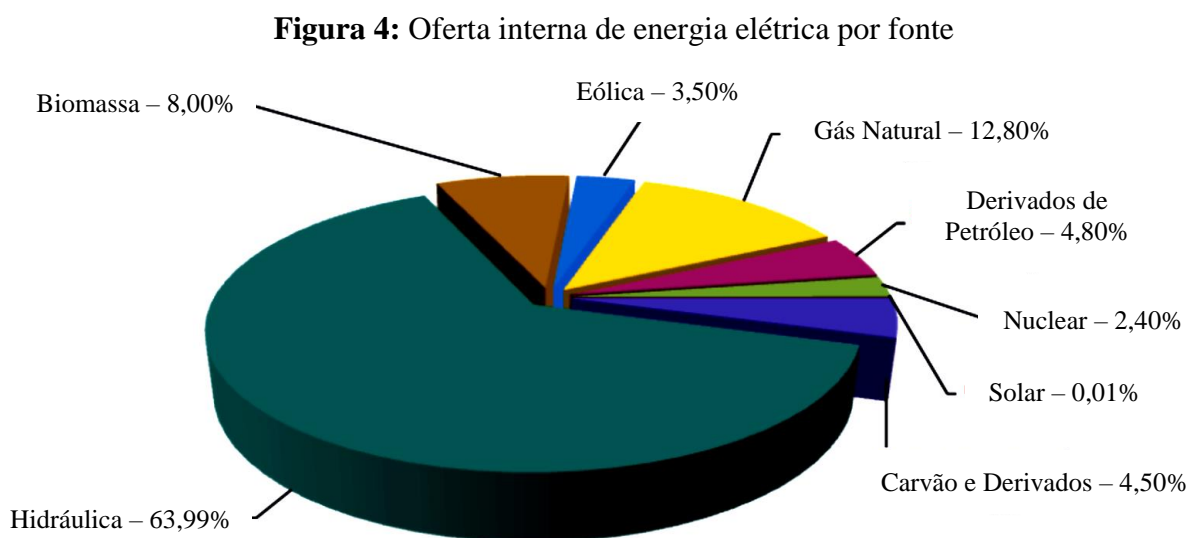
- Biomassa agrícola: grãos de alimentos, bagaço (p. ex., cana triturada), talos de milho, palha, cascas de sementes, cascas de nozes e estrume de gados, aves e suínos;
- Biomassa florestal: árvores, resíduos lenhosos, madeira ou cascas, serragem, lascas de madeira e resíduos das fábricas de celulose e papel;
- Biomassa municipal: lodo de esgoto, combustíveis derivados de resíduos, resíduos de comida, resíduos de papel e aparas de jardim;

- Biomassa biológica: resíduos animais, espécies aquáticas e resíduos biológicos.

2.2.3 Produção de combustíveis a partir de biomassa

A matriz energética mundial está apoiada nos combustíveis fósseis, desta forma é importante a busca de outras fontes energéticas. Neste contexto, a biomassa proveniente de resíduos agrícolas e industriais mostra-se como uma alternativa energética, por motivos ambientais (conversão de biomassa em produtos energéticos com aceitáveis impactos ambientais) ou econômicos (alternativas aos combustíveis fósseis) (ZANATTA *et al.*, 2012).

O Brasil é um país muito favorecido em termos de potencial agrícola, pois possui grandes áreas cultiváveis, recebe intensa radiação solar em todas as estações do ano, tem condições climáticas favoráveis e já alcançou um desenvolvimento científico e tecnológico agrícola específico para a zona tropical. Estes fatores favorecem a utilização da biomassa para obtenção de energia (PACIONI, 2013). A Figura 4 apresenta um panorama da oferta de energia elétrica no Brasil obtido pelas principais fontes utilizadas para geração de eletricidade.



Fonte: MME – EPE (Ministério de Minas e Energia – Empresa de Pesquisa Energética), 2016

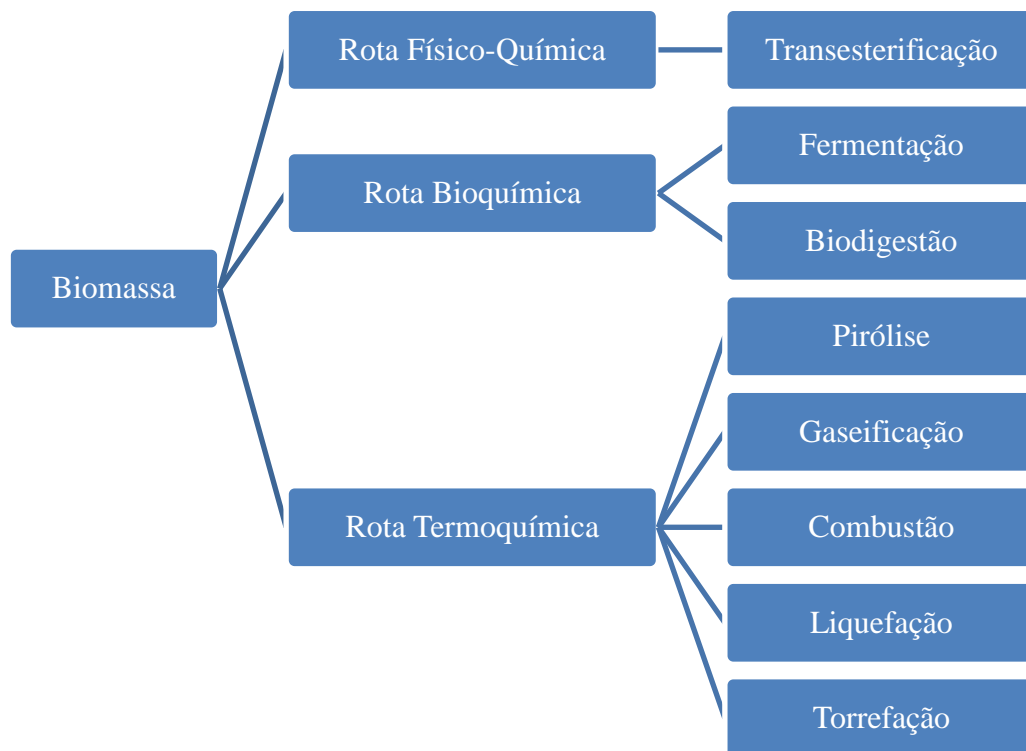
A produção de energia a partir da biomassa lignocelulósica tem aumentado de forma significativa nos últimos anos e um grande número de processos estão disponíveis para converter esse recurso renovável em eletricidade, calor, biocarvão, gás e líquidos combustíveis (MILHEA *et al.*, 2013). Segundo Orsini (2012), o aproveitamento da biomassa pode ser feito por meio da combustão direta (com ou sem processos físicos de secagem, classificação, compressão, corte ou quebra, etc.), de processos biológicos (digestão anaeróbica

e fermentação), ou de processos termoquímicos (gaseificação, pirólise, liquefação e transesterificação).

2.3 PROCESSOS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICOS

A biomassa pode ser convertida em energia através de processos térmicos, biológicos e físicos (BRIDGWATER, 2004). Segundo McKendry (2002) os principais fatores que influenciam na escolha do processo de conversão são: o tipo e quantidade da biomassa, forma da energia desejada (sólido, líquido ou gasoso), condições econômicas e fatores específicos projeto. Entretanto, na maioria das situações, a forma de energia requerida determina a escolha do processo de conversão, seguido pelo tipo e disponibilidade da biomassa. Os principais processos de conversão da biomassa estão representados pela Figura 5.

Figura 5: Fluxograma apresentando os processos de conversão físico-químicos, bioquímicos e termoquímicos.



Fonte: Adaptado de BASU, (2013)

Dando enfoque aos processos térmicos, os principais tipos de conversão termoquímica existentes são: combustão, gaseificação, liquefação e a pirólise.

2.3.1 Combustão

Simplificadamente pode ser definido como a oxidação completa de uma amostra, onde o agente oxidante mais utilizado é o oxigênio. Na combustão completa os componentes elementares presentes no combustível, principalmente carbono e hidrogênio, são transformados em dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O), respectivamente, liberando energia (FAAIJ, 2004; PACIONI, 2013).

É um processo amplamente utilizado apesar de possuir uma baixa eficiência de conversão, utilizando pequenas quantidades de biomassa, além disso, as emissões de gases e a consequente poluição são o principal fator que inviabilizam o seu uso em outras aplicações. Por isso, o produto dessa técnica, que é somente o calor, pode ser usado em caldeiras ou na obtenção de energia. (BRIDGWATER, 2004).

2.3.2 Gaseificação

A gaseificação é um processo termoquímico onde a biomassa é convertida em uma mistura de gases na presença de agentes oxidantes tais como oxigênio, ar e/ou vapor. A mistura gasosa é constituída, majoritariamente, por CO , CO_2 , H_2 , CH_4 e N_2 , e sua composição depende de diversos fatores, incluindo a composição da alimentação, teor de água, temperatura de reação e extensão da oxidação dos produtos da pirólise (BRIDGWATER, 2003; MACHADO, 2013).

O processo de gaseificação envolve basicamente três etapas reacionais. A primeira consiste na secagem da biomassa para eliminação de umidade. A segunda compreende a reação de pirólise, na qual são formados gás, vapores de alcatrão e óleo e resíduos de carvão. Por fim, na última etapa, ocorre a gaseificação dos produtos da pirólise (BRIDGWATER, 2006; MACHADO, 2013). Nessa técnica é obtido um gás combustível, que além de ser utilizado em caldeiras, também pode ser utilizado em motores e turbinas para produção de energia, ou diretamente para obtenção de produtos químicos, transporte de combustíveis e hidrogênio (BRIDGWATER, 2004)

2.3.3 Liquefação

A liquefação é a transformação da biomassa em produtos líquidos através de um processo a altas pressões e moderadas temperaturas, com a utilização de solventes no processo. Nesse processo, a carga é uma suspensão de biomassa em um solvente e a reação é conduzida sob atmosfera redutora de hidrogênio e/ou monóxido de carbono. Normalmente, é

utilizada água como solvente, porém também são empregados solventes orgânicos, como fenóis, álcoois, óleo creosoto e etileno glicol (HUBER *et al.*, 2006; SANTOS, 2013).

O bio-óleo produzido na liquefação possui menor teor de oxigênio e maior viscosidade em relação ao bio-óleo de pirólise (Braga, 2012), entretanto, o processo de liquefação é mais complexo e possui maior custo de implantação do que o de pirólise (FERREIRA, 2014).

2.3.4 Pirólise

Segundo Santos (2013), pirólise é a degradação térmica de materiais macromoleculares na presença de quantidades significativamente inferiores, ou mesmo na ausência de oxigênio, que ocorre pelo aquecimento da biomassa em temperaturas que podem variar de 400°C a 1000°C, tendo como objetivo a obtenção de produtos com maior potencial energético e melhores propriedades de uso que as apresentadas pela biomassa inicial.

A pirólise implica na ruptura de ligações carbono-carbono e na formação de ligações carbono-hidrogênio, ou seja, a pirólise é um processo de oxidação-redução na qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono e outra parte é oxidada e hidrolisada, dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (PÉREZ, 2004; ORSINI, 2012).

Durante a pirólise, grandes moléculas decompõem-se em moléculas relativamente menores e mais simples de gases, líquidos e sólidos em diferentes proporções, dependendo das condições de operação do processo e das características a ser tratado. Os gases são constituídos principalmente de carbono, dióxido de carbono, metano e hidrocarbonetos leves, o líquido de coloração escura é chamado de bio-óleo, sendo composto por hidrocarbonetos, álcoois e ácidos orgânicos e o sólido é constituído por carbono quase puro (bio-carvão) e outros materiais inertes (ALMEIDA, 2008; LESSA, 2008; ALVARENGA, 2013).

De acordo com Mazlan *et al.* (2015), a pirólise da biomassa pode ser dividida em cinco etapas que são: a remoção da umidade (desidratação), a decomposição dos extrativos, hemicelulose, celulose e lignina. Cada uma dessas etapas prossegue em diferentes faixas de temperatura, mas existem algumas sobreposições. Cada fase produz uma mistura diferente de vários produtos de pirólise da seguinte forma (YAMAN, 2006; YANG *et al.*, 2007):

- Remoção da umidade: A umidade é geralmente removida a temperatura acima de 105°C.
- Decomposição dos extrativos: Os extrativos são decompostos na faixa de 100 a 250°C
- Decomposição de hemicelulose: Geralmente, a hemicelulose é quebrada em torno de 250 a 350°C. Decompõe-se mais facilmente do que a celulose ou a lignina, uma vez

que compreende de uma estrutura amorfa e rica em ramificações que são facilmente removidos da cadeia principal. A decomposição da hemicelulose produz alguns hidrocarbonetos tais como cetonas e furanos.

- Decomposição de celulose: A perda de massa de celulose ocorre principalmente entre 350 a 500°C. Sua estrutura cristalina está em uma ordem rígida e tem uma estabilidade térmica elevada. Os principais hidrocarbonetos produzidos pela decomposição da celulose são ácidos e aldeídos.
- Degradação de Lignina: A lignina é o componente mais difícil de decompor em relação à hemicelulose e celulose. As atividades das ligações químicas na lignina cobrem uma ampla faixa que leva à decomposição da lignina ocorrendo em uma faixa mais ampla de temperatura entre 150 e 900°C. A pirólise de biomassa com alto teor de lignina produz composições elevadas de fenóis e derivados de fenol.

2.3.4.1 Fatores que afetam a pirólise

De acordo com Pacioni (2013), as quantidades, composições e características das espécies químicas liberadas nesta etapa variam de acordo com alguns fatores como:

- Taxa de aquecimento: Altas taxas de aquecimento levam a maiores rendimentos dos produtos voláteis, pois as condições favorecem as reações de quebra de ligações. A alta pressão gerada por esse rápido desprendimento dos voláteis acaba encadeando outras fragmentações da estrutura do *char*, tornando-a mais porosa (ZANZI *et al.*, 1995). Taxas mais baixas têm o efeito oposto, o produto originado tem um maior rendimento de *char*, pois, neste caso, são favorecidas as reações de recombinação dos fragmentos de alcatrão, também chamadas de reações de carbonização. Isso diminui a concentração de sítios ativos na partícula, o que diminui a reatividade da gaseificação.
- Temperatura: A reatividade do *char* diminui para temperaturas mais altas de pirólise (ASADULLAH *et al.*, 2010). Já Zhu, Song e Lin (2008) encontraram que a diferença dos efeitos, químicos e físicos, gerados pela diferença de temperatura durante a pirólise na reatividade do *char* é removido quando na gaseificação as amostras são aquecidas à mesma temperatura, maior do que a temperatura de pirólise.
- Tamanho da partícula: Partículas pequenas passam por uma taxa de aquecimento homogêneo e as etapas da pirólise acontecem rapidamente e, em sequência, os

produtos são liberados e a interação entre o volátil e o sólido é pequena, diminuindo a extensão da pirólise secundária. Por outro lado, a concentração de alcatrão no interior do *char*, durante a pirólise, aumenta com o aumento do tamanho da partícula e uma maior concentração de alcatrão implica em extensivas recombinações dos compostos do alcatrão na superfície interna do *char*, resultando em uma menor perda de massa de *char*. Em segundo lugar, a distribuição de temperatura da superfície para o centro da partícula durante a pirólise é diferente para partículas grandes. A parte central sempre possui uma temperatura mais baixa (devido ao consumo de energia pelo processo endotérmico da pirólise nas regiões mais externas da partícula e também devido à baixa condutividade térmica da biomassa). Com isso, a devolatilização na parte central é mais lenta, levando à recombinação dos voláteis, de tal forma que o rendimento do *char* aumenta para partículas maiores. Além disso, a reatividade do *char* é maior para tamanho de partículas maiores (ASADULLAH *et al.*, 2010).

- Tempo de residência: Um aumento no tempo de residência propicia uma maior despolimerização da estrutura da biomassa do resíduo carbonoso já formado, aumentando a volatilização de gases primários (gases de menor peso molecular) e, conseqüentemente, aumentando o rendimento da fração gasosa diminuindo a proporção da fração sólida, não se verificando influência significativa sobre o rendimento de líquidos (FAGBEMI *et al.*, 2001; SANTOS, 2013).
- Vazão do gás de arraste: O efeito da vazão de gás de arraste, utilizado para a criação de uma atmosfera inerte, geralmente nitrogênio e argônio, diminui o tempo de residência dos vapores no reator, podendo atingir máxima produção de bio-óleo. Por outro lado, uma rápida difusão dos vapores pelo fluxo de gás inerte interrompe as reações químicas que convertem a biomassa em produtos gasosos condensáveis (UZUN *et al.*, 2005; SANTOS, 2013).
- Natureza da biomassa: A biomassa é composta por celulose, hemicelulose, lignina e uma pequena fração de matéria inorgânica, e a razão entre esses componentes varia com o seu tipo e sua origem. A facilidade de decomposição entre os três maiores constituintes é atribuída à estabilidade térmica de cada estrutura. A celulose e a hemicelulose produzem maiores rendimentos em bio-óleo do que a lignina (MACHADO, 2013);

- Teor de cinzas da biomassa: A composição do material mineral presente nas cinzas é um importante parâmetro para a ocorrência de reações secundárias de pirólise e influencia a reatividade do carvão. Em geral, a matéria mineral reduz o rendimento em óleo e favorece a formação de gás e carvão devido a sua atuação catalítica. Assim sendo, a remoção destes elementos por meio de um tratamento prévio da biomassa desempenha um papel estratégico visando a maximização do bio-óleo (MACHADO, 2013);
- Teor de umidade inicial da biomassa: A umidade inicial influencia o comportamento pirolítico da biomassa e as propriedades físico-químicas do bio-óleo. Durante a pirólise, o calor é utilizado não só para a evaporação endotérmica da umidade, mas também para as reações de decomposição da biomassa. Portanto, a vantagem de se ter a biomassa com baixo teor de umidade está relacionada à menor quantidade de energia requerida para a evaporação e uma melhor qualidade do bio-óleo (MACHADO, 2013).

2.3.4.2 Tipos de pirólise

Segundo Benevides (2015), existem vários tipos de pirólise, de acordo com as condições em que esta decorre, sendo o tipo escolhido determinado pelo produto que se quer obter (gasoso, líquido ou sólido) (HENRIQUES, 2012).

- Carbonização ou pirólise lenta: Ocorre a baixas temperaturas (menores que 500 °C), velocidades de aquecimento menores que 2 K/s e tempos de residência dos produtos elevados (podem ser dias). Tem como finalidade a maximização do resíduo carbonoso como, por exemplo, o carvão vegetal.
- Pirólise convencional: As velocidades de aquecimento são maiores que na pirólise lenta (1 a 10 K/s). Já os tempos de residência são semelhantes aos da pirólise lenta, com o objetivo de maximizar a produção de compostos sólidos.
- Pirólise rápida: Utilizam-se temperaturas moderadas (aproximadamente 650 °C), velocidades de aquecimento elevadas (10 a 200 K/s) e tempos de residência entre 0,5 a 2 s. Os vapores formados são rapidamente condensados com o objetivo de maximizar a fração líquida dos produtos (bio-óleo).
- Pirólise de “flash”: Também denominadas de pirólise instantânea. A velocidade de aquecimento é bastante elevada (maiores que 1273 K/s) e os tempos de

residência menores que 2 segundos através da utilização de partículas muito pequenas do material a pirolisar. O objetivo é a produção de compostos líquidos.

A Tabela 2 apresenta as características dos vários tipos de pirólise existentes.

Tabela 2: Métodos de pirólise e suas variações.

Tecnologia de Pirólise	Tempo de Residência	Taxa de Aquecimento	Temperatura (°C)	Produtos
Carbonização Convencional	horas-dias	muito baixa	400	carvão vegetal
Rápida	5 - 30 min	Baixa	600	óleo, gás, carvão
Flash-Líquido	0,5 – 5 s	muito alta	650	bio-óleo
Flash-Gás	< 1 s	Alta	< 650	bio-óleo
Ultra	< 1 s	Alta	< 650	produtos químicos, gás
Vácuo	< 0,5 s	muito alta	1000	produtos químicos, gás
Hidro-Pirólise	2 - 30 s	Média	400	bio-óleo
Metano-Pirólise	< 10 s	Alta	< 500	bio-óleo
	< 10 s	Alta	> 700	produtos químicos

Fonte: BRIDGWATER e BRIDGE, (1991)

2.3.4.3 Principais produtos da pirólise

No processo de pirólise é gerada uma matriz sólida, conhecida como finos de carvão, que consiste principalmente de carbono, na qual também se encontram as cinzas, material inorgânico inicialmente presente na biomassa. Uma grande parte dos vapores produzidos pode ser condensada formando uma mistura líquida com duas fases: uma aquosa (extrato ácido) e outra orgânica (bio-óleo ou óleo pirolítico), deixando os gases não condensáveis como um combustível para uso imediato (MESA-PÉREZ *et al.*, 2005; TSAI *et al.*, 2011).

O bio-óleo é um dos produtos de pirólise mais desejados, visto que apresenta alto poder calorífico, é facilmente transportado e armazenado, possui baixo teor de nitrogênio e enxofre, além da possibilidade de conversão deste em produtos químicos. Ele assume um papel principal na substituição aos óleos convencionais, derivados do petróleo, por ter um significativo potencial para produção de energia através de combustão direta, e pode ainda ser melhorado tornando adequado para aplicações em motores (LI e KAN, 2014).

O bio-carvão pode ser utilizado para melhoramento do solo devido à sua alta área superficial, possibilitando: maior capacidade do solo de reter a água, aumenta a aeração do solo e a atividade microbiana. O bio-carvão pode servir ainda como material de substrato para tetos verdes graças a sua propriedade de isolamento térmico (LI e KAN, 2014).

A parte gasosa que é produzida na pirólise é uma mistura dos gases H₂, CO₂, CO, CH₄ e compostos de hidrocarbonetos, também utilizados como combustível (LI e KAN, 2014).

2.3.4.4 Tipos de reatores de pirólise

O reator é a essência de qualquer processo de pirólise. Os reatores têm sido objeto de considerável investigação, inovação e desenvolvimento para melhorar as características essenciais de altas taxas de aquecimento, temperaturas moderadas e tempos curtos de residência do vapor para otimizar a produção de líquidos (RIBEIRO, 2015).

Com o contínuo desenvolvimento da tecnologia de pirólise, vários modelos de reatores têm sido explorados para otimizar o desempenho de pirólise e de produção de bio-óleo de alta qualidade. Dos vários modelos de reatores os mais populares são (RIBEIRO, 2015): reator de leito fixo; reator de leito fluidizado; reator ablativo; reator de pirólise ao vácuo; reator de cone rotativo; reator de plasma; reator de micro-ondas; e reator solar, com destaque aos dois primeiros.

O reator de leito fluidizado é constituído por uma mistura de fluidos sólidos que apresenta propriedades semelhantes às do fluido. Isto é geralmente conseguido através da introdução do fluido pressurizado através do leito. Reatores de leito fluidizado são usualmente aplicados para a pirólise rápida uma vez que proporciona uma rápida transferência de calor, um bom controle da reação de pirólise e do tempo de residência do vapor, alta área de contato superficial entre o fluido e o sólido, por unidade de volume, bom transporte térmico no interior do sistema e alta velocidade relativa entre o líquido e a fase sólida (LV *et al.*, 2004; MOREIRA, 2015).

O sistema de pirólise de leito fixo consiste em um reator com um sistema controlado de aquecimento. A tecnologia do reator de leito fixo é simples e confiável para os combustíveis que são relativamente uniformes em tamanho e têm um baixo teor de leves em sua composição (RAJA, 2013). Estes tipos de reator estão sendo utilizados para geração de calor e energia em pequena escala. Os reatores de leito fixo geralmente operam com a conservação de carbono elevado, longo tempo de residência sólida, baixa velocidade de gás e baixo teor de cinzas. O principal problema destes reatores é a remoção do alcatrão; no entanto os progressos recentes na conversão térmica e catalítica do alcatrão estão sendo empregados para sua remoção (JAHIRUL *et al.*, 2012; MOREIRA, 2015).

A Tabela 3 apresenta alguns trabalhos de pirólise da literatura realizados em leito fixo, e a distribuição dos produtos formados, para diferentes biomassas.

Tabela 3: Relação dos produtos obtidos na pirólise em leito fixo de diferentes biomassas.

Referência	Biomassa	Produtos (%)		
		Líquido	Sólido	Gasoso
CHEN <i>et al.</i> , (2015)	Palha de Colza	24,14	28,45	47,41
	Casca de Semente de Camélia	29,76	24,78	45,46
Çepeliogullar e Pütün (2014)	Talos de Algodão	28,60	26,30	45,10
	Casca de Avelã	22,10	27,30	50,60
	Resíduos de Girassol	30,20	36,10	33,70
Jourabchi <i>et al.</i> , (2014)	<i>Jatropha curcas</i>	49,00	34,00	17,00
Fan <i>et al.</i> , (2014)	Lama de Esgoto	43,00	47,00	10,00
Mazlan <i>et al.</i> , (2015)	Resíduos de Madeira	33,70	31,40	34,90
Wang <i>et al.</i> , (2016)	Palha de Trigo	41,00	43,00	16,00
Siramard <i>et al.</i> , (2016)	Xisto de Petróleo	18,10	71,64	10,26
Song <i>et al.</i> , (2014)	Serragem de Pinho	15,37	41,18	43,45
Yuan <i>et al.</i> , (2015)	Casca de Amendoim	18,46	35,43	46,11
	Casca de Pinheiro	22,84	35,24	41,92
	<i>Calluna vulgaris</i>	33,96	22,33	43,71
	Espiga de Milho	13,15	50,93	35,92
Meng <i>et al.</i> , (2016)	Madeira de Plátamo	24,00	30,00	46,00
	Lignito	35,00	27,00	38,00

2.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE TÉRMICA

Análise térmica é definida como um conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a controle programado de temperatura (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002; ALVARENGA, 2013).

Existem vários fatores que podem influenciar nos resultados das análises, assim como em qualquer outra técnica instrumental; neste caso os fatores que afetam a natureza, precisão e exatidão dos resultados, podem ser devido a: fatores instrumentais (razão de aquecimento, atmosfera do forno, composição do porta-amostra (platina, alumina, alumínio, etc.) e geometria do porta-amostra); e características da amostra (natureza e quantidade da amostra, empacotamento, condutividade térmica, granulometria, etc.) (WENDLAND, 1986; ZANATTA, 2012).

Os métodos térmicos possuem diversas aplicações, podendo ser utilizados no controle de qualidade e em pesquisas de produtos industriais, como polímeros, vidros, cerâmicas, produtos farmacêuticos, minerais, argilas, metais, ligas, entre outros. Tais métodos diferem-se nas propriedades medidas e nos programas de temperaturas aplicados, e estão focados nos seguintes estudos: decomposição térmica; determinação de umidade de voláteis, de resíduos e

de teor de cinzas; oxidação térmica; diagramas de fase e transformações, etc (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002; SKOOG *et al.*, 2002; ALVARENGA, 2013).

Os resultados obtidos pela análise térmica são apresentados na forma de curvas de perda de massa (TG) e derivada de perda de massa (DTG).

2.4.1 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG) consiste na medição da variação de massa de um material, resultante de transformações físicas ou químicas, em função do tempo ou temperatura, em uma atmosfera controlada, geralmente gases inertes. (ALVARENGA, 2013). Através desta análise vários pesquisadores da área pirolítica estimam os parâmetros cinéticos para se conhecer os efeitos da temperatura e os vários mecanismos de reações ocorridos durante o processo. (MIRANDA, 2011).

As análises termogravimétricas podem ser de três tipos: isotérmicas, nas quais o material é aquecido por uma temperatura constante durante um determinado tempo; semi-isotérmica, a temperatura é mantida constante a partir do momento em que ocorre a perda de massa da amostra; dinâmicas, ou não isotérmicas, onde o material é aquecido a uma taxa de temperatura constante. (CARDOSO, 2012; RIEGEL *et al.*, 2008).

2.4.2 Termogravimetria derivada (DTG)

Segundo Alvarenga (2013), a termogravimetria derivada (DTG) fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica de perda de massa (dm/dt) em função do tempo ou temperatura. Estas ajudam a esclarecer o mecanismo da degradação do material, pois mostram os picos relacionados a cada etapa de variação de massa, possibilitando uma melhor precisão no intervalo de temperatura, indicando ainda a temperatura em que a velocidade de decomposição é máxima.

Os principais parâmetros fornecidos pela DTG são: temperatura inicial de cada decomposição; temperatura em que a velocidade de cada decomposição é máxima (máxima de pico da derivada originária do ponto de inflexão da curva TG); temperatura final de decomposição; massa perdida da amostra, que é proporcional à área abaixo de cada pico. (ZANATTA, 2012).

2.5 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA

De acordo com Camargo (2006), a cinética química é o estudo da velocidade das reações químicas, ou seja, a velocidade com que a composição química de um sistema é

alterada ao longo do tempo. Através deste método, pretende-se obter os parâmetros cinéticos que regem a pirólise de biomassa. (MIRANDA, 2011).

O entendimento da cinética e fenômenos de transportes em um processo de pirólise são muito importantes no intuito do projeto e otimização de reatores pirolíticos. A degradação da biomassa é expressa como a decomposição de seus componentes, sendo esses: celulose, hemicelulose, lignina e extrativos. Assume-se que cada componente da biomassa se decompõe e produz compostos voláteis e carvão.

A umidade da biomassa é liberada em forma de vapor de água, no caso de reações primárias, porém, poucos estudos incorporam a perda de umidade em seus modelos cinéticos (SHARMA *et al.*, 2015). Na análise cinética, a pirólise de material lignocelulósico é geralmente interpretada como uma soma da volatilização de diversos pseudo-componentes, um grupo de espécies que exhibe propriedades reativas similares. No ar atmosférico, a combustão do material lignocelulósico consiste principalmente em duas fases sequenciais. A primeira é a volatilização pela pirólise, e a segunda é a oxidação do carvão resultante. As duas fases devem ser consideradas juntamente com o desenvolvimento de modelos cinéticos de combustão de materiais lignocelulósicos (NIU e LIU, 2015).

2.5.1 Modelos cinéticos

O processo da pirólise é complexo, sendo composto de muitas reações primárias e secundárias, bem como reações competitivas e paralelas. Por isso, é difícil propor mecanismos para caracterizar com precisão a decomposição da biomassa, e também para compreender a ordem dessas reações (ÓRFÃO *et al.*, 1999; VIEIRA *et al.*, 2010).

Sendo assim, o modelo cinético para a reação de decomposição térmica é determinado, geralmente, analisando-se os dados experimentais e utilizando-se a equação que promove o melhor ajuste da curva, possibilitando a obtenção dos parâmetros cinéticos. A determinação desses parâmetros pode ainda, envolver cálculos que necessitem ser resolvidos através de análises computacionais (FERREIRA, 2012; ALVARENGA, 2013).

De acordo com Alvarenga (2013), os parâmetros mais importantes obtidos pelos modelos cinéticos são: a energia de ativação (E_a), que representa o limiar de energia que deve ser superada para que as moléculas possam reagir e formar produtos, e o fator pré-exponencial (k_0), que fornece uma medida de frequência com que ocorrem todas as colisões moleculares independentemente do nível de energia.

Para esse trabalho, os modelos utilizados para o estudo da degradação da biomassa (borra do café) são: métodos isoconversionais, modelo de reação global e modelo de reações paralelas independentes.

2.5.1.1 Métodos Isoconversionais

Os modelos isoconversionais tem como finalidade o cálculo de fatores cinéticos como energia de ativação e constante de velocidade da reação a partir de dados termogravimétricos dinâmicos, sem a necessidade de se conhecer a rota de decomposição, nem a ordem das reações. Estes modelos têm como base de análise a equação de Arrhenius e além disso adotam que a variação da taxa de aquecimento se dá devido à energia de ativação (SANTOS, 2011).

Segundo Santos *et al.* (2012b), a obtenção da energia de ativação empregando os métodos isoconversionais se baseia na premissa de que a mudança de temperatura ocorrida devido à mudança da taxa de aquecimento é uma função da energia de ativação do processo, quando comparadas duas ou mais curvas em um mesmo ponto de conversão.

Os modelos isoconversionais mais comuns são: Ozawa, Starink e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), que seguem o mesmo princípio de cálculo na forma integral; O modelo de Friedman que analisa a equação na sua forma diferencial; o modelo de Kissinger que apesar de analisar a equação em sua forma integral toma o ponto máximo de temperatura como referencial (SANTOS, 2011); o modelo de Flynn Wall Ozawa (FWO) assume que a reação é independente das taxas de aquecimento utilizada nos experimentos, podendo ser representado por uma função integral de conversão (ZANATTA, 2012); e o modelo de Miura Maki.

2.5.1.2 Modelo de reação global

O modelo de reação global utiliza apenas uma equação para descrever a degradação de um material lignocelulósico. A curva da derivada da perda de massa (DTG) é aproximada por apenas um pico que é ajustado para a parte central da curva DTG, assim a biomassa se degrada como um todo com apenas uma velocidade de reação, que é descrita pela equação de Arrhenius. Em suas pesquisas, Huang *et al.* (2013) mostraram que para altas taxas de aquecimento a pirólise da biomassa pode ser representada por uma reação global, como uma degradação em um só passo (HUANG *et al.*, 2013).

O valor da energia de ativação global pode ser calculado por meio da linearização da equação da taxa de reação ou pode-se realizar um ajuste não linear sobre a equação da taxa de reação e assim encontrar os valores dos parâmetros cinéticos: energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (k_0) e a ordem de reação (n) (SANTOS, 2011).

Por ter apenas um pico, este modelo não é capaz de reproduzir detalhes da curva DTG para pirólise lenta da biomassa, que geralmente apresenta dois ou três picos. Além disso, este modelo é limitado pela consideração de razão fixa entre produtos, o que impede a previsão do rendimento dos produtos baseados nas condições do processo (WHITE *et al.*, 2011; XAVIER, 2016). Apesar disso, tem sido muito empregado como meio de encontrar a energia de ativação total do processo (SANTOS, 2011).

2.5.1.3 Reações paralelas independentes Reparametrizado

O modelo de devolatilização considerando reações paralelas e independentes consiste em uma forma prática para descrever matematicamente a curva DTG. Neste modelo, os pseudo-componentes da biomassa são degradados individualmente, garantindo uma eventual decomposição simultânea. Assim, a taxa de perda de massa é calculada considerando-se as taxas individuais de reação e as respectivas frações mássicas (SANTOS, 2011), ou seja, a taxa total da reação é a combinação linear das taxas das reações parciais, considerando a fração mássica de cada um dos principais componentes (XAVIER, 2016).

Segundo Alvarenga (2013), uma das vantagens de se utilizar o modelo de reações paralelas independentes é que os parâmetros para todas as possíveis reações ocorridas durante a decomposição podem ser estimados. Além disso, os parâmetros calculados utilizando-se este modelo apresentam valores consistentes com a literatura em um baixo erro de ajuste aos dados experimentais de perda de massa, obtidos por termogravimetria (MIRANDA, 2011).

O sistema de equações formado pelo Modelo RPI é complexo e as rotinas computacionais baseadas nos métodos clássicos de otimização nem sempre conseguem resolver o sistema, principalmente devido à sensibilidade ao chute inicial do parâmetro, o que se agrava quando há uma grande quantidade deles. Uma alternativa para a resolução de problemas inversos, ou seja, estimação de parâmetros de um modelo a partir de dados experimentais, é o emprego de metodologias não-determinísticas, como o método de evolução diferencial, descrito a seguir (SANTOS, 2011).

A literatura sugere a reparametrização da equação de Arrhenius para o modelo de reações paralelas independentes, devido a problemas de não linearidade paramétrica que comprometem a confiabilidade estatística da estimação dos parâmetros de energia de ativação e fator pré-exponencial (LIRA *et al.* 2010; SANTOS, 2011; XAVIER, 2016). Assim, a forma mais confiável de estimar parâmetros cinéticos sem que haja interdependência entre os parâmetros é usando a forma reparametrizada da equação.

2.5.2 Algoritmo de evolução diferencial

A abordagem clássica, ou determinística, tem seu fundamento no cálculo variacional, e assim, apresenta dificuldades no tratamento da continuidade, convexidade, multimodalidade e no tratamento de valores discretos. Além disso, como existem vários pontos de mínimo ou máximo locais além do global, há a possibilidade do método empregado ficar aprisionado em um ponto local (SANTOS, 2011).

Já os métodos randômicos, ou não-determinísticos, dispensam o uso de derivadas e tem mais facilidade de escapar de um ponto local. Além disso, esses métodos não investem todo o esforço computacional em um único ponto, mas operam sobre uma população de pontos (COELHO, 2003) e assim, seu desempenho varia a cada execução (LOBATO, 2008; (SANTOS, 2011).

O algoritmo de evolução diferencial, (DE), é um dos métodos não-determinísticos mais promissores para o tratamento de problemas reais, isso se deve a sua estrutura simples, facilidade de uso, velocidade e robustez. No entanto, há a desvantagem do elevado número de avaliações da função objetivo (ALVARENGA, 2013). O algoritmo DE é uma técnica de otimização evolutiva proposta por Storn e Price (1995) para resolver o problema de ajuste polinomial de Chebyshev. Esta abordagem difere de outros algoritmos evolucionários no regime de mutação e fase de recombinação utilizado (SANTOS, 2011).

3 METODOLOGIA

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA E DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE

As partículas da biomassa foram analisadas quanto ao tamanho, por meio de um peneiramento para determinar a distribuição granulométrica das partículas. Foram realizadas análises elementares empregando o equipamento CHNS/O 2400 da Perkin Elmer e análise imediata (teores de umidade, cinzas, compostos voláteis e carbono fixo).

A metodologia empregada neste trabalho para a obtenção dos dados de caracterização da biomassa foi a mesma utilizada por Barcelos (2016) com adaptações para a borra de café. Os tópicos a seguir apresentam as análises realizadas com essa biomassa.

3.1.1 Análise da Distribuição Granulométrica

As peneiras utilizadas nessa análise, foram previamente pesadas e empilhadas em ordem decrescente de abertura, colocando o fundo na base do equipamento vibratório. O material a ser analisado, borra de café e carvão resultante da pirólise, isentos de umidade, foram pesados e colocados na peneira superior do equipamento em vibração, fazendo com que a massa fique retida de acordo com a abertura de cada peneira.

A aplicação de modelos estatísticos de distribuição que relacionam a quantidade de material com o tamanho das partículas de um dado sistema torna mais simples o projeto dos equipamentos de separação de partículas (CREMASCO, 2012). Os modelos utilizados neste trabalho estão descritos na Tabela 4, em que X_D é a fração em massa de partículas menores que d , d a dimensão característica de cada amostra e k , m , n , d' , d_{50} e σ os parâmetros de cada modelo.

Tabela 4: Modelos de distribuição Granulométrica.

Nome	Modelo	Equação
Gates-Gaudin-Shaumann (GGS)	$X_D = \left(\frac{d}{k}\right)^m$	(1)
Rosin-Rammler-Bennet (RRB)	$X_D = 1 - \exp\left[-\left(\frac{d}{d'}\right)^n\right]$	(2)
Sigmóide	$X_D = \left[1 + \left(\frac{d_{50}}{d}\right)^m\right]^{-1}$	(3)
Log-Normal (LN)	$X_D = (1 + \text{erf}(z))/2$	(4)

$$Z = \ln\left(\frac{d_i}{d_{50}}\right) / (\sqrt{2} \ln \sigma); \sigma = \frac{d_{84,13}}{d_{50}} = \frac{d_{50}}{d_{15,87}}$$

Por utilizar os parâmetros que caracterizam a amostra no seu cálculo, abertura média da peneira e fração de massa retida, o diâmetro de Sauter apresenta uma medida mais precisa do que a média ponderada para encontrar o diâmetro médio das partículas (CREMASCO, 2012), dado pela seguinte equação:

$$d_s = \frac{1}{\sum \left(\frac{\Delta x_i}{d_i} \right)} \quad (5)$$

3.1.2 Análise Elementar

A composição elementar apresenta o conteúdo percentual em massa dos elementos carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S), oxigênio (O) e nitrogênio (N) da amostra. As análises elementares da borra de café, carvão e bio-óleo foram determinadas no equipamento CHNS/O 2400 da Perkin Elmer, do laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. O teor de oxigênio foi determinado pela diferença percentual das massas de acordo com a Equação 6:

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S + \%TC) \quad (6)$$

sendo TC o teor de cinzas, a ser calculado na análise imediata.

3.1.3 Análise Imediata da Borra de Café

A análise imediata consiste na determinação do teor de umidade, teor de voláteis, teor de cinzas e carbono fixo.

3.1.3.1 Teor de umidade

Uma massa de aproximadamente dois gramas de borra de café foi colocada em uma estufa de convecção natural (modelo S250SD, Fabricante Biopar) previamente aquecida a 105°C, permanecendo na mesma até que a massa da amostra fique constante. O teor de umidade foi calculado pela diferença percentual entre a massa de amostra inicial e a massa de amostra após o processo de secagem.

3.1.3.2 Teor de voláteis (TV)

O teor de voláteis é quantificado medindo-se a fração de massa da biomassa padronizada e previamente seca que volatiliza durante o aquecimento até temperaturas de aproximadamente 850°C em um forno mufla por sete minutos. Após a extração dos voláteis,

fica como resíduo o carbono fixo e as cinzas. O teor de voláteis foi então determinado pela diferença percentual entre a massa da amostra antes do experimento e a massa residual após o experimento.

3.1.3.3 Teor de cinzas (TC)

Aproximadamente um grama de amostra de biomassa, sem umidade e voláteis, foi colocado em um cadinho e levado ao interior de uma mufla. Sua temperatura elevada para 710°C, e nessa condição, permaneceu por uma hora. Ao final, no interior do cadinho restam somente as cinzas. O teor de cinzas é expresso em base seca e calculado pela razão entre a massa da amostra após o experimento e a massa de borra de café inicial.

3.1.3.4 Carbono fixo (TCF)

Após a determinação dos teores de material volátil e de cinzas da amostra, o teor de carbono fixo (TCF) foi obtido por diferença, como apresentado na Equação 7.

$$TCF = 100 - (TV + TC) \quad (7)$$

3.1.4 Poder Calorífico

O poder calorífico consiste na quantidade de energia gerada com a queima da biomassa, pode ser determinado experimentalmente ou por correlações disponíveis na literatura. Para a borra de café foi obtido através de uma bomba calorimétrica IKA® KV 600 digital, modelo C2000 basic. A Figura 6 ilustra o equipamento utilizado para a determinação do poder calorífico da borra de café. Para o carvão e bio-óleo foi utilizada a correlação encontrada no trabalho de Channiwala e Parikh (2002). A Equação 8 representa a correlação empregada para a predição do poder calorífico a partir dos dados obtidos na análise imediata.

$$PC [MJ / kg] = 0,3491 \times (\% C) + 1,1783 \times (\% H) + 0,1005 \times (\% S) - 0,1034 \times (\% O) - 0,0151 \times (\% N) - 0,0211 \times (TC) \quad (8)$$

Figura 6: Bomba Calorimétrica



3.1.5 Composição Lignocelulósica da Borra de Café

Os principais compostos lignocelulósicos foram quantificados de acordo com a metodologia descrita a seguir.

3.1.5.1 Extrativos

Os extrativos são geralmente constituídos por açúcares, ácidos graxos, fenóis, resinas, óleos, taninos, terpenos e outros tipos de compostos orgânicos, e conferem ao material cor, odor, entre outras características próprias da amostra (SANTOS, 2008). O processo de determinação dos extrativos totais da biomassa é baseado no padrão TAPPI T204 cm-97 e realizado em três etapas: a primeira corresponde à extração com etanol e tolueno, a segunda com etanol e a terceira com água quente em banho Maria.

Na primeira etapa, os sachês de papel filtro contendo aproximadamente seis gramas de partículas de biomassa livres de umidade são alojados no extrator Soxhlet. Ao balão de vidro, é adicionada a mistura de solventes etanol e tolueno na proporção 1:1 e o conjunto balão-extrator é colocado em uma manta aquecedora e conectado ao condensador, iniciando, assim, a primeira etapa de extração.

O processo de extração consiste na ebulição da solução, que sobe até o trocador, é condensada e cai sobre os sachês. Após atingir certo limite do sifão, o líquido desce para o balão, onde é novamente transformado em vapor. Este processo ocorre diversas vezes durante as 5 horas de extração e permite que os extrativos sejam retirados das amostras e se alojem no balão. O mesmo procedimento é realizado por mais quatro horas na segunda etapa com a solução de etanol.

Na última parte da extração, o sachê é aberto e seu conteúdo depositado em um béquer com 150 mL de água destilada. Em seguida, o béquer é levado ao banho Maria em uma temperatura de aproximadamente 98 °C por uma hora. Após esse tempo, realiza-se a filtração a vácuo com a utilização de um funil de vidro sinterizado nº 1. Utiliza-se 500 mL de água quente para lavar a amostra e por fim o funil é levado à estufa (modelo S250SD, Fabricante Biopar) por 24 horas a 105 °C. Da massa obtida após a secagem foi subtraída a massa do funil, encontrando-se, portanto, a massa das partículas livre de extrativos.

3.1.5.2 Teor de Lignina

A determinação da lignina Klason é realizada segundo a norma TAPPI T 222 om02. Aproximadamente um grama de biomassa sem umidade e extrativos é colocado em um béquer com 15,0 mL de solução de ácido sulfúrico 72% (m/m). A amostra é mantida em

temperatura ambiente e sob agitação durante 2 horas. Posteriormente, o conteúdo do béquer e 560 mL de água destilada são transferidos a um balão e o sistema colocado sob refluxo a uma temperatura de 100 °C. Após 4 horas, a lignina insolúvel é filtrada com funil de vidro sinterizado n° 4 e seca em estufa (modelo S250SD, Fabricante Biopar) a 105 °C até atingir massa constante.

3.1.5.3 Teor de holocelulose

A holocelulose é o produto resultante da extração da lignina e é constituída por celulose e hemicelulose. Esse processo de deslignificação utiliza o clorito de sódio e está baseado na reação entre a lignina e íons cloreto.

O procedimento para obtenção da holocelulose é realizado pelo método descrito por Morais *et al.*, 2010 apud Barcelos, 2016. Em um erlenmeyer de 500 mL, são adicionados 120 mL de água destilada e cerca de 3 gramas de biomassa, sem umidade e extrativos. Em uma capela de exaustão, o erlenmeyer é colocado em banho Maria a 70 °C e a ele é adicionado 1,0 mL de ácido acético glacial e 2,5 gramas de clorito de sódio, nesta ordem, vedando o erlenmeyer para que não ocorra a perda do gás produzido na reação. O erlenmeyer é mantido em banho Maria a 70 °C e sob agitação por uma hora. Após esse tempo, são realizadas mais duas novas adições de 2,5 gramas de clorito de sódio e 1,0 mL de ácido acético, entre intervalos de 1 hora.

Após as três horas de reação, a mistura é resfriada à 10 °C, filtrada em funil de vidro sinterizado n°1, e lavada com água destilada à 5 °C até que o resíduo fibroso apresente coloração esbranquiçada e o pH próximo ao da água utilizada. Verificando-se a neutralidade, é realizada uma lavagem com cerca de 50 mL de acetona ou metanol, seguida de mais um enxague com água destilada. Posteriormente, o resíduo fibroso é seco em estufa (modelo S250SD, Fabricante Biopar) a 105 °C até atingir massa constante.

3.1.5.4 Teor de celulose

O procedimento para obtenção da celulose é realizado pelo método descrito por Morais *et al.* (2010). Cerca de um grama da holocelulose seca é adicionado a um almofariz, juntamente com 15 mL de solução de NaOH a 17,5% (m/m). Após dois minutos de contato entre a solução e a holocelulose, o material é triturado por oito minutos. Findo esse período, 40 mL de água destilada é adicionado ao almofariz.

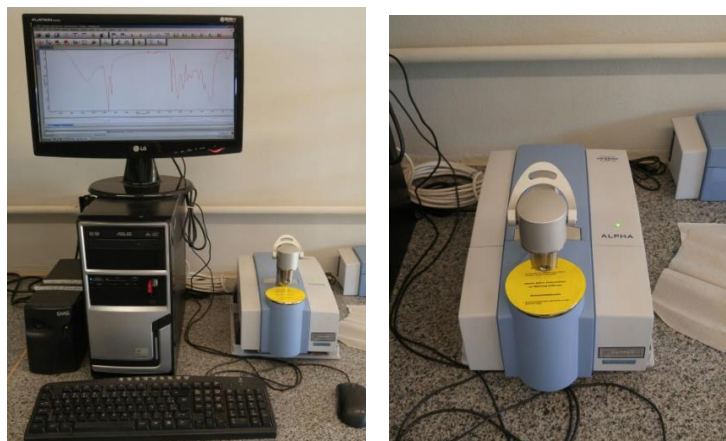
Posteriormente, o conteúdo é filtrado em funil de vidro sinterizado n° 1 e o precipitado recolhido é lavado com água destilada até alcançar pH neutro. O funil é então levado para uma estufa (modelo S250SD, Fabricante Biopar) a 105 °C e seco até atingir peso constante.

3.1.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Com a finalidade de se identificar os grupos funcionais presentes na borra de café, uma das análises realizadas foi a espectroscopia da região de infravermelho (FT-IR). Os espectros foram obtidos pela análise direta da borra de café, com transformada de Fourier (FTIR) utilizando o equipamento Platinun-atm, modelo Alpha, marca Bruker do Laboratório de Química do ICTE/UFTM, Campus Univerdecidade. A Figura 7 apresenta o equipamento empregado na análise.

Após realizado o branco no equipamento, uma pequena porção da amostra do pó foi posicionada no equipamento e foram obtidos os dados de transmitância e absorbância, a fim de se obter a curva referente a absorção de luz infravermelho desta amostra. Os espectros foram obtidos com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} e os possíveis grupos funcionais presentes na amostra da borra de café foram identificados e analisados com base nos dados da literatura.

Figura 7: Espectrofotômetro utilizado na análise.



3.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Amostras da borra de café e do carvão foram submetidas à análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando-se um aumento de até 1000 vezes e variando a resolução entre 20 μm e 100 μm , com a finalidade de observar a morfologia das amostras. O equipamento empregado foi um Microscópio Carl Zeiss modelo DSM 960A, instalado no

Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica da FEQUI/UFU, operado com voltagem de aceleração de elétrons de 10 kV (XAVIER, 2016).

3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Os testes de termogravimetria dinâmica foram realizados no Laboratório de Métodos de Extração e Separação (LAMES) do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, em um equipamento TGA/SDTA modelo 851^e da marca Mettler Toledo, sob condições de controle cinético. O experimento consiste no registro contínuo da perda de massa da amostra por meio de uma micro balança, quando submetida a uma atmosfera inerte aquecida (gás inerte N₂ com vazão de 50 mL/min.). As análises foram realizadas em cadinhos de alumina de 70 µL. O software utilizado foi o STAR^e 10.0. O peso das amostras foi de aproximadamente 3 a 5 mg.

Os ensaios dinâmicos consistem em submeter à amostra de biomassa a uma etapa de secagem, seguido pelo aumento linear de temperatura de 298 K até atingir a temperatura de 1173 K, empregando diferentes taxas de aquecimento: 10, 15, 20, 30 e 50°C/min. Não foram processados os dados dos primeiros 30 minutos da reação, de modo que as variações de massa devido à perda de água não foram consideradas.

3.3 A CINÉTICA DA PIRÓLISE

A cinética da degradação térmica da biomassa, borra de café, foi estudada empregando ensaios termogravimétricos dinâmicos testando diferentes modelos cinéticos disponíveis na literatura: modelos isocconversionais, modelo de reação global e modelo de reações paralelas independentes (SANTOS, 2011). O objetivo foi determinar o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais e estimar seus parâmetros de maneira estatisticamente confiável utilizando o algoritmo de Evolução Diferencial.

3.3.1 Modelos Isoconversionais

Os métodos isoconversionais baseiam-se na premissa de que a mudança de temperatura, ocorrida devido à mudança da taxa de aquecimento, é uma função da energia de ativação do processo, quando comparadas duas ou mais curvas em um ponto de conversão igual (RODRÍGUEZ, 2005). Assim, há vários modelos isoconversionais na literatura, que possibilitam calcular de forma rápida a energia de ativação global do processo. Neste trabalho serão empregados os métodos de Kissinger (CHO *et al.*, 1998; STOLAREK e

LEDAKOWICZ, 2005; SENNECA, 2007; YAO *et al.*, 2009; NA *et al.*, 2008; JIANG *et al.*, 2010) e os métodos isoconversionais de Ozawa (STOLAREK e LEDAKOWICZ, 2005; MIN *et al.*, 2007; SHIH, 2007; ABOULKAS *et al.*, 2009; SANCHEZ *et al.*, 2009; YAO *et al.*, 2009; XIAO *et al.*, 2009), Starink (STARINK, 1996; STARINK, 2003; STARINK, 2007), Kissinger-Akahira-Sunose (AKAHIRA e SUNOSE, 1971; XIAO *et al.*, 2009), Friedman (FRIEDMAN, 1964; SENNECA, 2007; STOLAREK e LEDAKOWICZ, 2005; SANTHOSH *et al.*, 2008; YAO *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2009; XIAO *et al.*, 2009) e Miura Maki, para o cálculo da energia de ativação global da pirólise lenta de biomassa, a partir dos dados de perda de massa, obtidos por termogravimetria (SANTOS, 2011).

O grau de transformação ou conversão (X) da borra de café é definida da seguinte maneira:

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (9)$$

na qual m é a massa analisada a cada determinado tempo do experimento do TGA, m_0 é a massa inicial e m_∞ é a massa final.

Os modelos isocovercionais utilizam a equação de Arrhenius para demonstrar o efeito da mudança de temperatura sobre taxa constante, tomando-se como base os dados já obtidos pela termogravimetria. A premissa utilizada nestes métodos é de que a mudança da taxa de aquecimento ocorre devido à energia de ativação deste, sendo assim a taxa de conversão pode ser descrita pela Equação 10.

$$\frac{dX}{dt} = f(X) \cdot K(T) \quad (10)$$

Nesta equação considera-se que a constante $K(T)$ segue a equação de Arrhenius, em que Ea é a energia de ativação, R é a constante dos gases ideais, k_0 é o fator pré-exponencial e T é a temperatura da amostra.

$$K(T) = k_0 e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (11)$$

Sabe-se ainda que a taxa de aquecimento, β , é tal que o aumento de temperatura é linear e dado por $T = T_0 + \beta t$, e assim pode ser definida por:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (12)$$

Substituindo as Equações 11 e 12 na Equação 10 e reorganizando:

$$\frac{dX}{f(X)} = \frac{k_0}{\beta} e^{\frac{-Ea}{RT}} dT \quad (13)$$

Na forma integral a Equação 13 fica:

$$g(X) = \int_0^X \frac{dX}{f(X)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-Ea}{RT}} dT = \frac{k_0 Ea}{\beta R} p(Ea, R, T_x) \quad (14)$$

Nesta equação determina-se que a função $f(X)$ é tal que segue uma cinética de ordem n , sendo definida então como:

$$f(X) = (1 - X)^n \quad (15)$$

Sendo assim, essa função irá depender da forma e da ordem da equação cinética envolvida (CORTÉS e BRIDGWATER, 2015). Na literatura é possível verificar a existência de modelos isoconversionais, os quais são amplamente utilizados neste tipo de análise, porém estes modelos apenas inferem reações de ordem $n=1$. Estes métodos encontram-se descritos na Tabela 5.

Tabela 5: Modelos isoconversionais.

Método	Modelo	Equação
Ozawa ¹	$\ln \beta = 1,0518 [Ea / RT_x] + [\ln [k_0 Ea / R] - \ln g(X) - 5,3305]$	(16)
Starink ²	$\ln [\beta / T_x^{1,8}] = -A [Ea / RT_x] + C_2$; onde $A = 1,007 - 1,2 \cdot 10^{-5} Ea$	(17)
KAS ³	$\ln [\beta / T_x^2] = \ln [k_0 R / [Ea \cdot g(X)]] - [Ea / R][1 / T_x]$	(18)
Friedman ⁴	$\ln [dX / dt] = \ln f(X) + \ln k_0 - [Ea / R][1 / T_x]$	(19)
Kissinger ⁵	$\ln [\beta / T_{max}^2] = [\ln [k_0 R / T] - \ln g(X)] - [Ea / R][1 / T_{max}]$	(20)
FWO ⁶	$\ln(\beta) = \ln \left(\frac{k_0 Ea}{R \cdot g(\alpha)} \right) - 5,331 - 1,052 \frac{Ea}{RT_x}$	(21)
Miura Maki ⁶	$\ln \left(\frac{\beta}{T_x^2} \right) = \ln \left(\frac{k_0 R}{Ea} \right) + 0,6045 - \frac{Ea}{RT_x}$	(22)

¹OZAWA (1965); ²STARINK (1996); ³AKAHIRA e SUNOSE (1971); ⁴FRIEDMAN (1964); ⁵KISSINGER (1956); ⁶JAIN (2015).

Os métodos de Ozawa, Starink e Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S) seguem os pressupostos físicos e matemáticos da Equação 13 e diferem entre si quanto a aproximação matemática do polinômio $p(Ea, R, T_x)$. O modelo de Friedman difere dos outros modelos por

não serem utilizados na forma integral, seus parâmetros cinéticos são obtidos por meio diferencial, não sendo assim necessário o conhecimento da função $f(X)$. O modelo de Kissinger difere em relação aos outros por ser baseado no deslocamento da temperatura em seus picos mais altos.

Os dados de TGA obtidos foram então organizados seguindo os padrões dos métodos acima, de maneira que fosse possível a linearização para cada conversão estudada para diferentes taxas de aquecimento. Com esses valores foi possível o cálculo da energia de ativação (E_a), e no caso do método de Starink, também foi obtido o valor do parâmetro A.

3.3.2 Modelo de Reação Global

Uma abordagem típica para a cinética de pirólise de biomassa é dividir a parte volátil em algumas frações, cada uma das quais está representada por uma única reação. Aqui, um simples mecanismo de devolatilização é assumido. Para uma única reação, podemos escrever:

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^n \quad (23)$$

Definindo a taxa constante de acordo com a equação de Arrhenius e assumindo uma reação de ordem n:

$$\frac{dX}{dt} = \kappa_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)(1-X)^n \quad (24)$$

onde κ_0 e E_a são o fator de pré-exponencial e a energia de ativação, T é a temperatura e R é a constante dos gases ideais. Este modelo é geralmente aplicado apenas na porção central do maior pico (DI BLASI, 2008).

3.3.3 Modelo de Reações Paralelas Independentes Reparametrizado

Considerando que a biomassa é composta de três subcomponentes principais (hemicelulose, celulose e lignina), pode-se escrever a taxa de conversão de cada subcomponente individualmente, sendo a constante da taxa expressa pela equação de Arrhenius:

$$\frac{dX_i}{dt} = k_i(1-X_i)^{n_i} = \kappa_{0i} \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right)(1-X_i)^{n_i} \quad (25)$$

onde X_i , κ_{0i} , E_{ai} e n_i são a conversão, o fator pré-exponencial, a energia de ativação aparente e a ordem de reação, relativos a cada subcomponente respectivamente. Considerando a equação da velocidade da taxa de conversão (k) definida pela equação de Arrhenius, para cada

subcomponente i do modelo de reações paralelas independentes (RPI), temos (SANTOS, 2011):

$$k_i = k_{0i} \exp\left(-\frac{Ea_i}{RT}\right) \quad (26)$$

$$k_{0i} = k_{0i}^* \exp\left[-\frac{Ea_i}{R} \frac{1}{T^*}\right] \quad (27)$$

Substituindo a Equação 27 na Equação 26, temos:

$$k_i = k_{0i}^* \exp\left[-\frac{Ea_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right] \quad (28)$$

onde:

$$k_{0i}^* = \exp(\omega_i) \quad (29)$$

$$\frac{Ea_i}{R} = \exp(\gamma_i) \quad (30)$$

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

Substituindo as Equações 29, 30 e 31 na Equação 28, temos:

$$k_i = \exp(\varpi_i) \exp[-\exp(\gamma_i)(T')] \quad (32)$$

Substituindo a Equação 32 na Equação 25 e fazendo T^* uma temperatura de referência (273 K), chega-se ao modelo cinético RPI reparametrizado, Equação 33.

$$\frac{dX_i}{dt} = \exp(\varpi_i) \exp[-T' \exp(\gamma_i)] (1 - X_i)^{n_i} \quad (33)$$

A taxa total da reação é a combinação linear das taxas das reações parciais, considerando a fração mássica de cada um dos três subcomponentes, C_i :

$$\frac{dK}{dt} = -\sum_{i=1}^3 c_i \frac{dX_i}{dt} \quad (34)$$

Assim, a perda de massa com o tempo é estabelecida pela seguinte relação:

$$\frac{dm^{calc}}{dt} = -(m_0 - m) \sum_{i=1}^3 c_i \frac{dX_i}{dt} \quad (35)$$

Os parâmetros cinéticos do Modelo de Reação Global e do Modelo RPI foram estimados utilizando a Técnica de Evolução Diferencial, técnica de otimização evolutiva proposta por Storn e Price (PRICE *et al.*, 1995) para resolver o problema ajuste polinomial de Chebyshev. As principais vantagens do seu método são os seguintes: estrutura simples, facilidade de utilização, velocidade e robustez (STORN *et al.*, 2005).

Os parâmetros desconhecidos do modelo serão determinados pela avaliação dos dados experimentais, utilizando métodos dos mínimos quadrados não lineares. Por conseguinte, a função objetivo a ser minimizada, será obtida pela curva de perda de massa (TG), gerando a equação descrita pela Equação 36. Uma função objetivo com base em dados DTG será definida pela Equação 37, apenas para calcular o erro de ajuste curva em DTG.

$$O.F._{TG} = \sum_{j=1}^N \left(m(t)_j^{obs} - m(t)_j^{calc} \right)^2 \quad (36)$$

$$O.F._{DTG} = \sum_{j=1}^N \left((dm/dt)_j^{obs} - (dm/dt)_j^{calc} \right)^2 \quad (37)$$

A fim de comparar com os resultados da literatura, os desvios entre o observado e as curvas TG e DTG calculados no melhor conjunto de parâmetros serão dada em percentagem da medida mais alta:

$$FIT_{TG} (\%) = 100 \sqrt{(O.F._{TG})/N} / \max(|m_j^{obs}|) \quad (38)$$

$$FIT_{DTG} (\%) = 100 \sqrt{(O.F._{DTG})/N} / \max(|(dm/dt)_j^{obs}|) \quad (39)$$

3.4 TESTES DE PIRÓLISE DE BIOMASSA EM LEITO FIXO

A unidade experimental utilizada é composta por um forno tubular Fortlab modelo FT-1200/H/V com resistência Kanthal embutida, com potência de 3000 W e temperatura máxima de operação de 1200 °C, acoplado a um controlador de temperatura digital PID; e um reator tubular de quartzo de leito fixo, dentro do qual é colocada a amostra. A borra de café foi várias vezes lavada com água quente, até apresentar uma água residual bem transparente, para a máxima remoção dos extrativos solúveis em água.

A temperatura foi monitorada através de um termopar do tipo K ligado a um multímetro digital para medição da temperatura da amostra ao longo da pirólise. O aparato ainda inclui o sistema alimentação de gás de arraste, neste caso um cilindro de nitrogênio, uma válvula agulha e um rotâmetro para controlar o fluxo, além de um condensador em série com tubulação de saída de gás e produtos. A Figura 8 apresenta a unidade experimental de pirólise em leito fixo.

Foi utilizado um reator cilíndrico de quartzo, de 15 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro, sendo que nas suas extremidades havia uma redução de diâmetro para 1 cm, onde eram acoplados os tubos de entrada de ar inerte e saída dos vapores para o condensador. Também foi inserido uma quantidade de fibra de quartzo para impedir que a biomassa caísse na base do leito.

O experimento consistiu em colocar a borra de café seca dentro do reator, que era então posicionado dentro do forno, juntamente com o termopar que fazia a aquisição dos dados de temperatura que acionava o controlador de temperatura. A vazão de gás inerte (N_2), foi de 200 mL/min, o que leva a um tempo de residência do gás menor que 1 min. O gás inerte era alimentado antes de iniciar a reação, a fim de remover qualquer quantidade de oxigênio presente no reator. Assim, a taxa de aquecimento e a temperatura final de reação foram programadas no reator.

Durante a reação, os vapores liberados, de cor amarela, era dirigidos ao sistema de condensação, e os gases não condensados eram liberado para o ambiente, na parte externa do laboratório. Ao final do experimento, o reator sofria um resfriamento lento, a fim de manter a integridade estrutural do equipamento. O material sólido residual, os finos de carvão, foi então quantificado por gravimetria, bem como os recipientes em que estava a fração líquida obtida na condensação. A quantidade de gás formado foi obtido pela diferença entre a massa inicial de biomassa e os produtos sólido e líquido.

Figura 8: Esquema da unidade experimental de pirólise (a) vista frontal, (b) vista superior dos elementos de coleta do produto líquido e (c) vista lateral dos condensadores da unidade.



(a)



(b)



(c)

Os experimentos de pirólise em leito fixo foram realizadas de acordo com um planejamento fatorial 3^2 a fim de verificar o efeito da temperatura de pirólise e da taxa de aquecimento sobre a quantidade de produtos formados na pirólise da biomassa (óleo, finos de carvão, gás e voláteis). A Tabela 6 apresenta a matriz de planejamento com 9 corridas e 1 réplica no ponto central, utilizada para avaliar o erro estatístico das corridas. Os valores da taxa de aquecimento e temperatura de estabilização da pirólise foram escolhidos foram: taxa de aquecimentos de 20, 50 e 80 K/min e temperaturas de estabilização de 450, 500 e 550 °C.

Tabela 6: Matriz de planejamento 3^2 para avaliação dos parâmetros, onde X_1 e X_2 são as variáveis codificadas.

Corrida	Variáveis	
	Taxa de Aquecimento (X_1) [K/min]	Temperatura final da pirólise (X_2) [°C]
1	20 (-1,0)	450 (-1,0)
2	50 (0,0)	450 (-1,0)
3	80 (1,0)	450 (-1,0)
4	20 (-1,0)	500 (0,0)
5	50 (0,0)	500 (0,0)
6*	80 (1,0)	500 (0,0)
7	20 (-1,0)	550 (1,0)
8	50 (0,0)	550 (1,0)
9	80 (1,0)	550 (1,0)
10	50 (0,0)	500 (0,0)

Posteriormente, foram realizadas análises de cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas (GC-MS) e análise elementar (CNHS) para caracterização do bio-óleo, enquanto que para o carvão, foram realizadas análises CNHS e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Assim, espera-se conhecer a composição e o poder calorífico dos principais produtos da pirólise, a fim de identificar as possíveis aplicações.

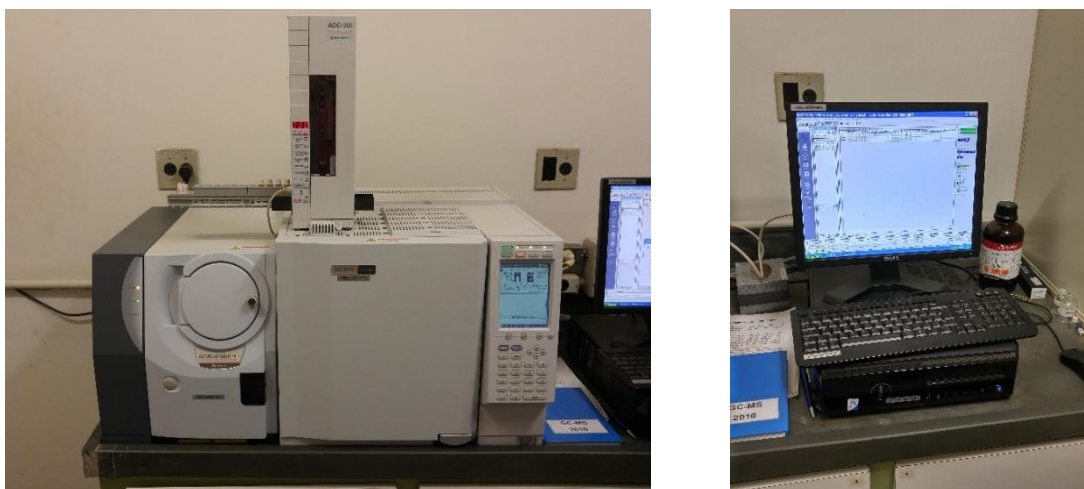
3.6 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Inicialmente foi realizada a centrifugação da fase líquida, em que obteve-se as duas fases: aquosa (extrato ácido) e orgânica (bio-óleo), que foram então separadas. Como a fase orgânica pode conter material de alto peso molecular, geralmente resíduos de lignina residual não reagida, a amostra foi então lavada com diclorometano.

Para a caracterização do bio-óleo, as fases orgânicas obtidas do produto líquido da pirólise de cada corrida do planejamento foram submetidas à análise de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS), utilizando-se um cromatógrafo GCMS – QP 2010 Plus da marca Shimadzu, instalado no Laboratório de Processos Químicos da FEQ/UFU, Figura 9.

O equipamento apresenta uma coluna capilar Rtx-1701 com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μm de espessura de fase estacionária, as temperaturas do injetor e do detector foram mantidas a 280 °C. A temperatura foi mantida a 80 °C durante 7 minutos e posteriormente submetida a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min até atingir a temperatura de 280 °C. Utilizou-se um volume de injeção de 1 μL em que o gás hélio foi utilizado como gás de arraste. Todas as amostras foram previamente diluídas em diclorometano PA e filtradas para posteriormente serem injetadas no equipamento levando cerca de 80 minutos para o término de cada análise.

Figura 9: Cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas.



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA BORRA DE CAFÉ

4.1.1 Distribuição Granulométrica

A Tabela 7 apresenta os resultados da distribuição granulométrica da borra de café. O diâmetro de Sauter foi utilizado para representar o diâmetro médio do experimento, nota-se que o valor obtido se enquadra aos dados experimentais. A Tabela 8 exhibe a comparação dos modelos granulométricos estudados para a borra de café.

Tabela 7: Resultado da análise granulométrica.

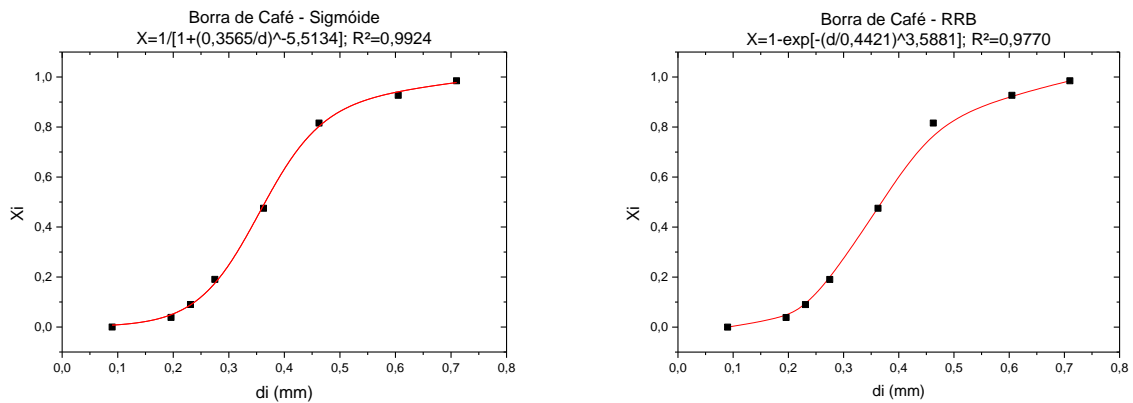
di (μm)	di médio (mm)	Massa Retida (g)	Fração Retida (xi)	Fração Acumulativa (Xi)	Diâmetro de Salter [mm]
> 710	0,71	0,17	0,0151	0,9849	0,2893
500 - 710	0,605	0,65	0,0578	0,9270	
425 - 500	0,4625	1,25	0,1112	0,8158	
300 - 425	0,3625	3,83	0,3407	0,4751	
250 - 300	0,275	3,2	0,2847	0,1904	
212 - 250	0,231	1,13	0,1005	0,0899	
180 - 212	0,196	0,58	0,0516	0,0383	
< 180	0,09	0,43	0,0383	0,0000	

Tabela 8: Avaliação dos modelos de distribuição granulométrica.

Nome	Modelo	R ²	Equação
Gates-Gaudin-Shaumann (GGS)	$X = \left(\frac{d}{0,5963} \right)^{2,4861}$	0,9020	(40)
Rosin-Rammler-Bennet (RRB)	$X_D = 1 - \exp \left[- \left(\frac{d}{0,4421} \right)^{3,5881} \right]$	0,9770	(41)
Sigmoide	$X_D = \frac{1}{1 + \left(\frac{0,3565}{d} \right)^{-5,5134}}$	0,9924	(42)
Log-Normal (LN)	$X_D = \frac{(1 + \text{erf}(z))}{2}$ $Z = \frac{\ln \left(\frac{d}{0,3842} \right)}{-0,6206}; \sigma = 0,6448$	0,8727	(43)

Apesar do modelo RRB exibir um bom ajuste aos dados obtidos, o modelo que melhor representou as partículas da borra de café foi o Sigmóide apresentando um coeficiente de correlação (R^2) de 0,9924, o que indica que 99,24% das partículas são ajustadas por esse modelo. A Figura 10 ilustra a distribuição granulométrica acumulativa do experimento com os modelos que melhores representam as partículas da borra de café.

Figura 10: Distribuição granulométrica da borra de café.



4.1.2 Análise Elementar

A Tabela 8 apresenta os resultados da análise elementar da borra de café, que se apresentaram similares aos de outras biomassas encontradas na literatura. Quando comparada com os resultados de Jeguirim *et al.* (2014) para a borra de café, nota-se uma diferença de cerca de 18% para o Carbono. Já as composições de enxofre apresentaram valores distantes do encontrados na literatura, sendo 85% maior que a média das composições de enxofre das outras biomassas. Esta diferença pode ser justificada pela diferença do solo no qual essas biomassas foram cultivadas e também às condições das amostras analisadas, uma vez que este trabalho analisou amostras de café comercializado em cafeterias que já foram tratadas industrialmente.

Tal discrepância pode ainda ser associada a diversos fatores, sendo: tipo do café, como foi o manuseio até formação da borra, se o café que produziu a borra era solúvel, expresso ou convencional, entre outros. Outro fator que pode justificar o elevado teor de enxofre pode estar relacionado a produtos empregados a higienização dos equipamentos utilizados para a preparação do café, como sabões e detergentes.

Observa-se na Tabela 9 que todas as biomassas apresentaram uma razão atômica de H/C similares, entre 0,11 e 0,15, que são valores altos quando comparados com o carvão vegetal (H/C de 0,03). Segundo Chen *et al.*, (2008), altas razões atômicas H/C, como é o caso da borra de café (H/C=0,14) comparada ao carvão vegetal, indicam um alto grau de carbonização e uma alta aromaticidade e condensação da matriz orgânica da biomassa (CHUN *et al.*, 2004; XAVIER, 2016).

Já a razão atômica O/C de 0,74 para a borra de café mostra uma maior proporção de carbono que de oxigênio. A razão atômica O/C está relacionada ao teor de grupos funcionais orgânicos oxigenados (carboxilas, hidroxilas, etc.) que compõe a matriz carbonácea. Assim, quanto menor a razão O/C, maior a hidrofobicidade e a estabilidade do material contra a decomposição (SPOKAR, 2010; DELAYE; MAIA, 2015).

Tabela 9: Análise elementar da borra de café comparada com dados da literatura.

Biomassa	Referência	%C	%H	%N	%S	%O	H/C	O/C
	Este trabalho	49,00	7,02	2,86	1,43	36,69	0,14	0,74
Borra de café	BOK <i>et al.</i> (2012)	52,61	6,59	3,97	0,00	34,83	0,12	0,66
	JEGUIRIM <i>et al.</i> (2014)	61,13	8,99	2,91	0,37	46,27	0,15	0,75
	KELKAR <i>et al.</i> (2015)	52,37	7,31	2,42	0,14	36,50	0,14	0,69
Casca de Macadâmia	XAVIER (2016)	47,89	5,82	0,15	0,79	45,13	0,12	0,94
Pinheiro	JEGUIRIM <i>et al.</i> (2014)	47,10	6,10	0,10	0,01	46,27	0,13	0,98
Folhas de Eucalipto	CHEN <i>et al.</i> (2015)	47,71	4,85	3,49	0,45	43,37	0,10	0,91
Bagaço de cana	CARRIER <i>et al.</i> (2013)	45,0	6,00	0,50	0,10	48,2	0,14	1,09

Fonte: Adaptado de XAVIER (2016).

4.1.3 Análise Imediata e poder calorífico

A análise imediata foi realizada em duplicata devido a pouca amostra disponível para a realização das demais análises, no entanto vê-se que os valores das duas amostras foram similares, proporcionando uma boa base de análise para este trabalho. A Tabela 10 traz os resultados médios da análise para estas amostras assim como dados comparativos para a borra de café e outras biomassas.

Tabela 10: Análise imediata da borra de café comparada à resultados da literatura

Biomassa	Referências	Teor de Umidade	Teor de Voláteis	Teor de Cinzas	Teor de Carbono Fixo
Borra de café	Este trabalho	9,76	77,06	3,00	10,18
	JEGUIRIM <i>et al.</i> (2014)	11,78	68,94	1,82	17,46
Grão de Café	BOK <i>et al.</i> (2012)	1,31	77,51	1,35	19,83
Grânulo de pinheiro	JEGUIRIM <i>et al.</i> (2014)	7,90	77,61	0,30	14,19
Folhas de Eucalipto	CHEN <i>et al.</i> (2015)	4,26	77,73	5,89	12,12
Bagaço de cana	CARRIER <i>et al.</i> (2013)	6,7	76,1	9,6	6,9

Existem poucos trabalhos na literatura que realizaram este tipo de análise para a borra de café, no entanto ao se comparar os dados obtidos com o trabalho de Jeguirim *et al.* (2014) nota-se um padrão similar aos resultados encontrados, grande índice de voláteis, seguido de carbono fixo, umidade e de cinzas.

Os teores de material volátil (77,06%) e carbono fixo (10,18%) encontrados para a borra de café evidencia a grande quantidade, em massa, de compostos que podem ser devolatilizados, sendo este valor diretamente proporcional a capacidade deste sólido entrar em ignição, e posteriormente gaseificar ou oxidar (MCKENDRY, 2002).

Outro fator importante no conhecimento da composição química da biomassa é a sua relação com o poder calorífico. O poder calorífico é um importante parâmetro que representa a energia total liberada durante a queima completa de um combustível e está relacionada a vários fatores, como a composição elementar e o teor de cinzas da biomassa.

A Tabela 11 mostra os resultados do poder calorífico para a borra de café, obtido pela bomba calorimétrica e para outras biomassas encontradas na literatura. Nota-se que a borra de café apresenta um valor de poder calorífico superior as demais biomassas, como por exemplo o bagaço de cana, muito utilizado em caldeiras industriais, justificando-se assim, sua utilização como uma potencial fonte de energia. Esse fato deve-se aos altos teores de carbono e principalmente de hidrogênio que essa biomassa apresenta, elementos responsáveis pela elevação do poder calorífico de um composto devido ao alto poder calorífico dos mesmos (C = 8140 Kcal/kg e H = 28700 Kcal/kg).

Tabela 11: Poder Calorífico da borra de café e outras biomassas da literatura.

Biomassa	Referência	Poder Calorífico [MJ/kg]
Borra de café	Este trabalho	20,342
	JEGUIRIM <i>et al.</i> (2014)	17,541
Grão de Café	BOK <i>et al.</i> (2012)	18,006
Eucalipto	CARRIER <i>et al.</i> (2013)	14,300
Grânulo de pinheiro	JEGUIRIM <i>et al.</i> (2014)	16,900
Folhas de Eucalipto	CHEN <i>et al.</i> (2015)	16,495
Bagaço de cana	CARRIER <i>et al.</i> (2013)	15,471

4.1.4 Composição Lignocelulósica

O cálculo da composição lignocelulósica foi realizado em triplicata, a média foi utilizada para a comparação com composições lignocelulósicas encontradas na literatura. A Tabela 12 apresenta os resultados da composição lignocelulósica da borra de café e de outras biomassas presentes na literatura.

Tabela 12: Composição lignocelulósica da borra de café e outras biomassas

Biomassa	Referências	Extrativos	Lignina	Celulose	Hemicelulose	Razão Celulose/Lignina
Borra de café	Este trabalho	22,26±0,20	17,05±0,25	36,49±1,00	24,20±1,02	2,14±0,09
	KELKAR <i>et al.</i> , (2015)	-	19,8	38,3	19,0	2,39
Folhas de Eucalipto	CHEN <i>et al.</i> , (2015)	9,6	21,6	41,2	22,4	1,91
Bagaço de cana	CARRIER <i>et al.</i> , (2013)	9,7	22,4	44,2	23,8	1,97
Casca de coco	BARCELOS (2016)	8,12	30,30	30,32	29,68	1,00

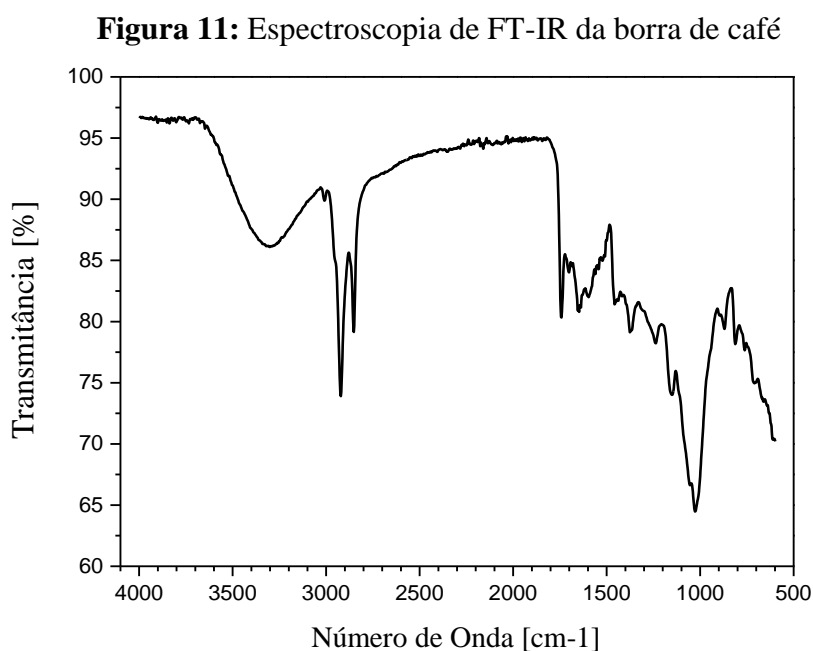
Comparando-se os valores da composição lignocelulósica (celulose, hemicelulose e lignina) da borra de café com valores encontrados na literatura, é possível verificar uma

semelhança entre os resultados, dispostos na Tabela 11, com exceção dos extrativos que são bastante acentuados nesta biomassa. Alguma variação dos valores pode estar relacionada a diferenças entre espécies e gêneros específicos, entre outros parâmetros genéticos, e também diferenças climáticas e geográficas que influenciam diretamente as condições de cultivo da biomassa (por exemplo, índice de pluviosidade, altitude acima do nível do mar, qualidade do solo, exposição à luz).

Nota-se também que altos valores para a razão entre a quantidade de celulose e lignina indicam uma alta degradabilidade da biomassa e que está também apresenta potencial de aplicação em processos de conversão bioquímica de biomassa, tal como para a produção de etanol (XAVIER, 2016).

4.1.5 Espectroscopia de FT-IR da borra de café

Para uma melhor compreensão das estruturas orgânicas presentes na borra de café, foi realizada uma análise de espectroscopia na região do infravermelho, Figura 11. Ao comparar as curvas obtidas com as curvas teóricas observa-se uma banda bem larga entre 3650 e 3200 cm^{-1} caracterizando a ligação O—H, presentes na celulose, hemicelulose e lignina, provavelmente oriundas de álcoois e fenóis ou da umidade do material; a seguir, na região de 3000 a 2800 cm^{-1} são apresentados os grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$, são mais comuns, pois podem referir-se a todos os compostos orgânicos nos quais os radicais hidrocarbônicos se apresentem, como por exemplo na estrutura da celulose e hemicelulose.

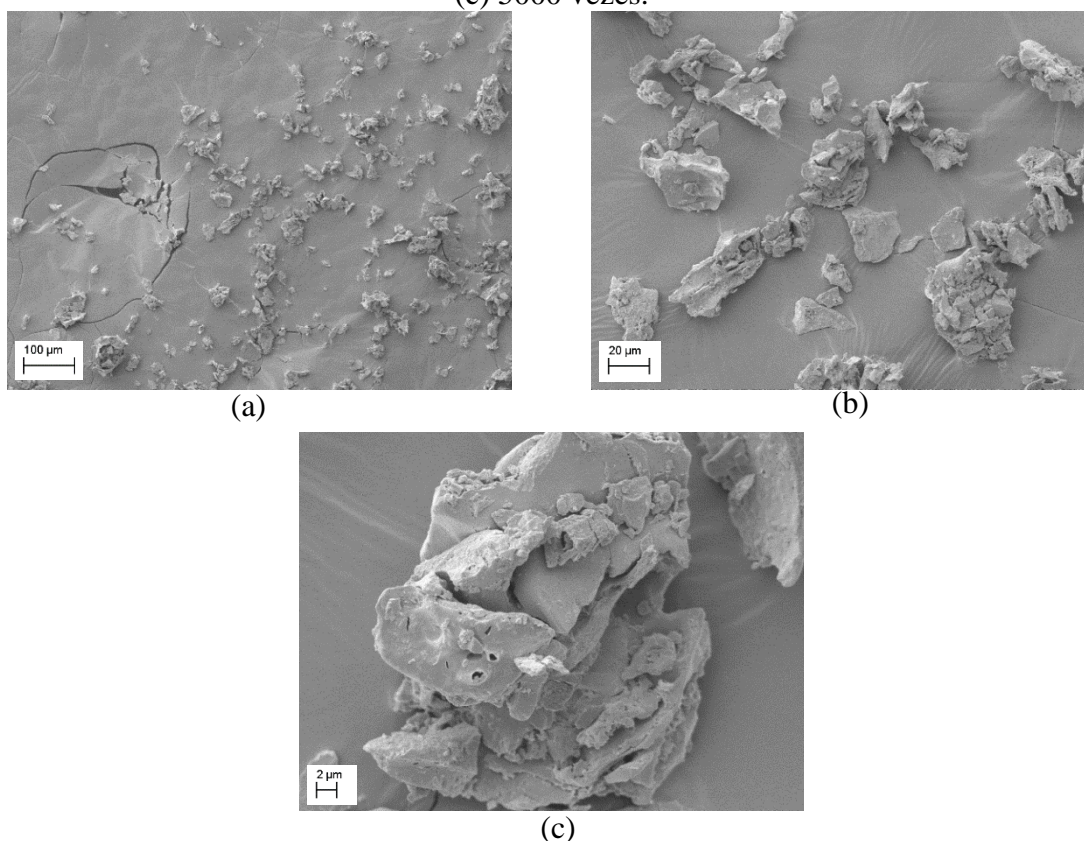


Entre 1700 e 1800 cm^{-1} , encontra-se a banda característica do estiramento C=O de cetonas, aldeídos e grupos carboxílicos. A banda com picos entre 1700 e 1500 cm^{-1} evidenciam a deformação axial C—C e C=C que pode ser atribuída a anéis aromáticos presentes na lignina. A banda de maior intensidade relativa do espectro é apresentada entre 1100 e 900 cm^{-1} , que é atribuída a ligação C—O, geralmente característica de álcoois, fenóis e éteres presentes na celulose, hemicelulose e lignina.

4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para investigar as características das superfícies da borra de café foi utilizada a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), os resultados podem ser observados pela Figura 12.

Figura 12: Micrografias da borra de café com ampliações de (a) 250 vezes, (b) 1000 vezes e (c) 5000 vezes.



Pode-se observar a presença de uma superfície homogênea exibindo um conjunto de grânulos da borra de café espalhados pela superfície, apresentando regiões de textura porosa, e de textura levemente fibrosa.

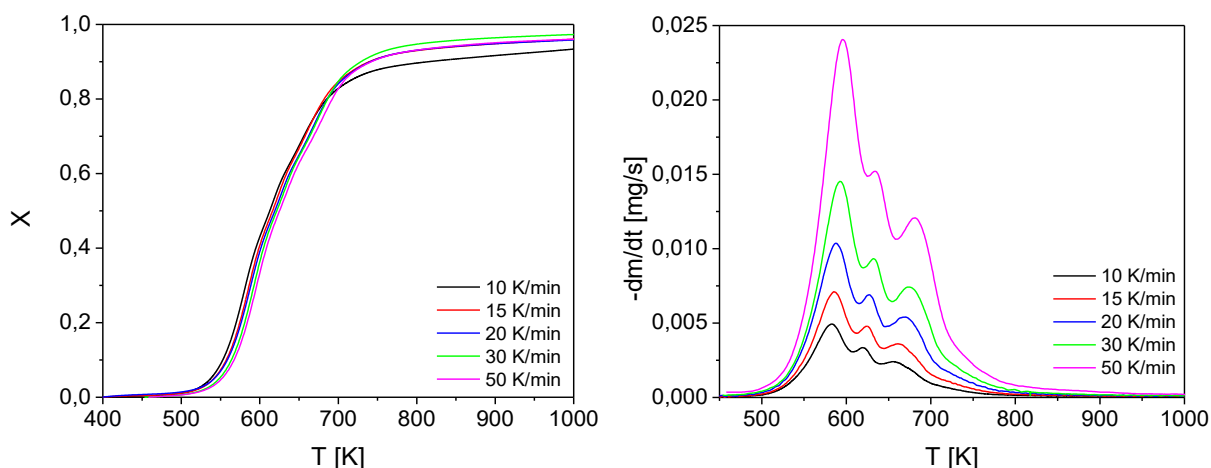
Assim, os produtos sólidos da pirólise da borra de café podem ser utilizados em processos de adsorção de contaminantes orgânicos (CHUN *et al.*, 2004; RODRIGUES *et al.*,

2013), remoção de metais (TOLES *et al.*, 1998), no tratamento de água (ALBUQUERQUE JÚNIOR *et al.*, 2008) e ainda como condicionadores de solo (MCCLELLAN *et al.*, 2007).

4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A Figura 13 apresenta os dados da variação da conversão (X) e da derivada da perda de massa (DTG) das amostras, ambas para as taxas de aquecimento de 10, 15, 20, 30 e 50 K/min, em função da temperatura. É possível observar que quanto maior a temperatura e a taxa de aquecimento maior será conversão, com exceção para a taxa de 50 K/min, que teve sua conversão levemente diminuída em relação a de 30 K/min, possivelmente devido ao aumento de reações secundárias indesejáveis.

Figura 13: Variação da (a) conversão (X), e da taxa de perda de massa, (b) curva DTG, em função da temperatura, para diferentes taxas de aquecimento.



Observa-se nas curvas DTG, formadas pela variação de massa ao longo do tempo para diferentes temperaturas, os picos de degradação do material. O primeiro pico ocorre em torno de 585K, e é referente a decomposição dos extrativos, o segundo pico ocorre em torno de 640K e demonstra a decomposição da hemicelulose, por fim o último pico representa a decomposição da celulose em torno de 680K. A decomposição da lignina está sobreposta aos picos apresentados, sendo observada entre 550 a 750 K.

Ao analisar as curvas de perda de massa no decorrer do tempo é possível verificar que taxas de aquecimento maiores, geram curvas maiores de DTG, o que pode ser justificado pelo aumento dos efeitos combinados da transferência de calor e da cinética de decomposição, aumentando assim a quantidade de massa degradada, sendo a área sob a curva DTG proporcional a quantidade de massa devolatilizada.

4.3 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA PRIMÁRIA DA BORRA DE CAFÉ

4.3.1 Obtenção dos parâmetros cinéticos através de Métodos Isoconversionais

Primeiramente, para a realização das análises os dados foram tratados de maneira que fosse possível fazer a linearização das equações. Nota-se que o eixo x é formado por $1/T$ para cada conversão e diferentes taxas de aquecimento (β), para todos os modelos estudados, enquanto o eixo y depende do termo dependente da equação de cada modelo. O modelo de Kissinger analisa as temperaturas máximas de cada pico, para todas as taxas de aquecimento, como mostra a Figura 14.

A Figura 15 apresenta os resultados dos modelos de Ozawa, Starink e KAS, enquanto a Figura 16 corresponde aos ajustes dos modelos Friedman, FWO e Miura Maki, o paralelismo dos conjuntos de dados denota que o processo de decomposição térmica foi bem descrito por esses modelos, indicando que provavelmente o mecanismo de reação para essa faixa de conversão é o mesmo ou há uma unificação dos mecanismos de reações múltiplas (SANTOS, 2011). Sendo assim, uma linha de tendência foi traçada para definir quais pontos seriam excluídos da análise por não apresentarem a mesma inclinação das demais curvas linearizadas, indicando mecanismos de reação diferentes dos demais.

Após realizada a linearização das curvas acima, foi calculado o valor da energia de ativação. Os valores referentes a estes resultados assim como o coeficiente de determinação (R^2) para cada curva traçada encontram-se demonstrados nas Tabelas 13 a 15.

Figura 14: Resposta gráfica dos três picos do Método de Kissinger.

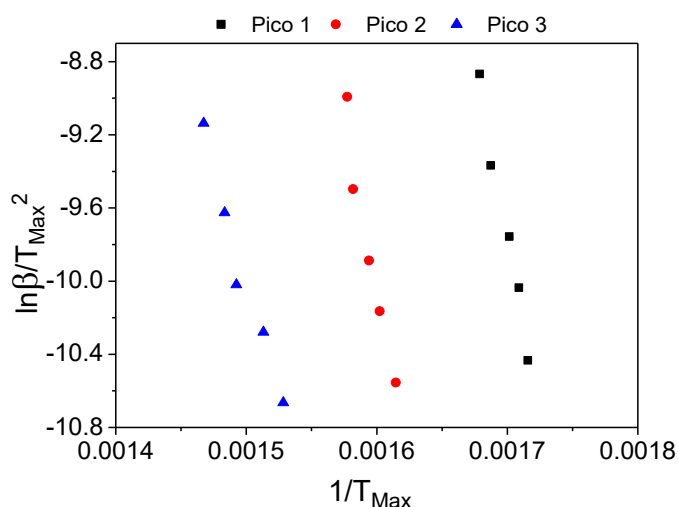
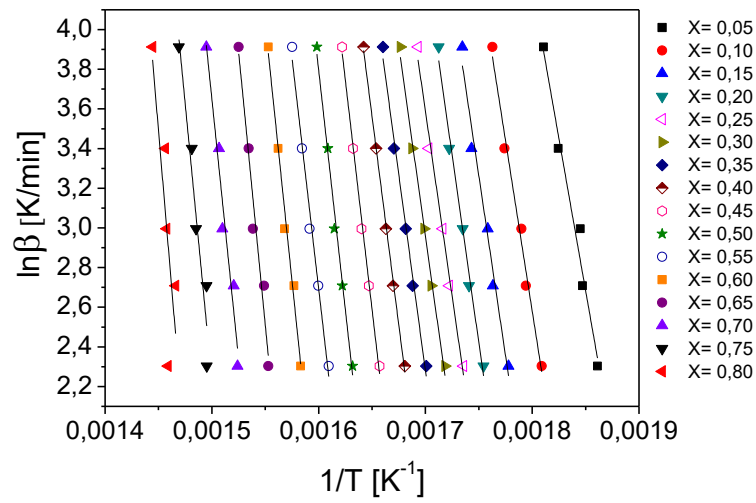
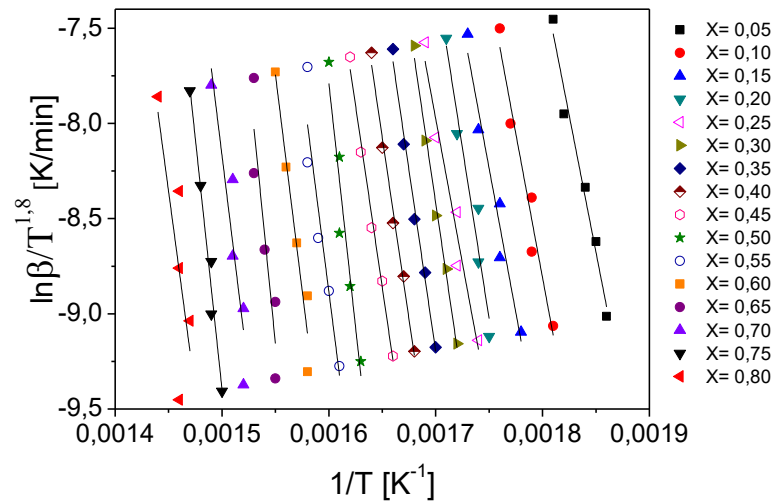


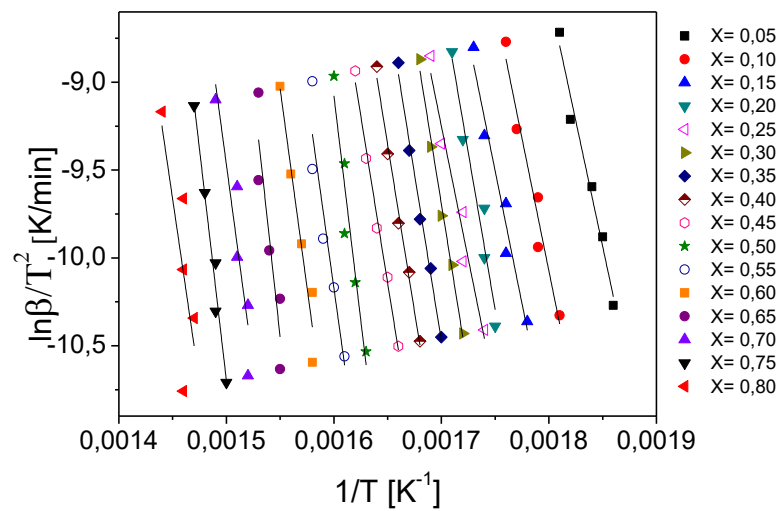
Figura 15: Linearização dos Métodos (a) Ozawa, (b) Starink e (c) KAS



(a)

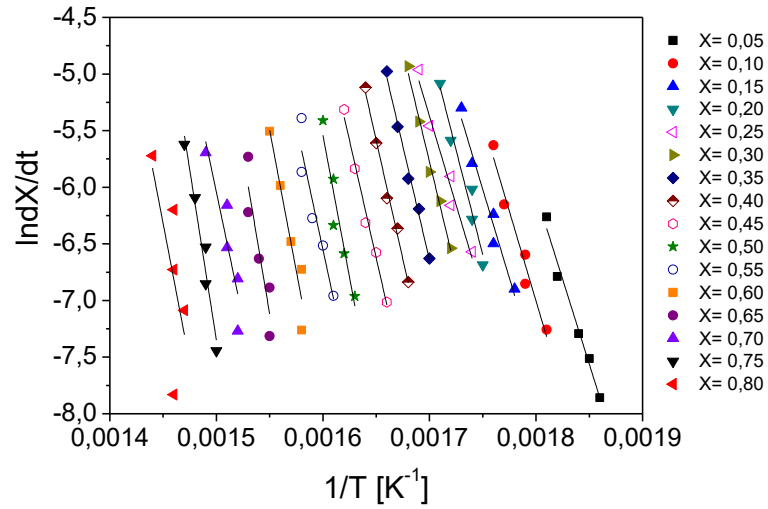


(b)

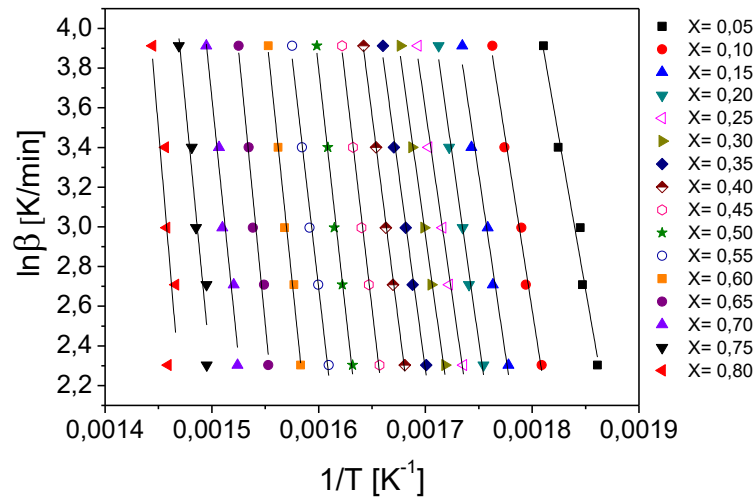


(c)

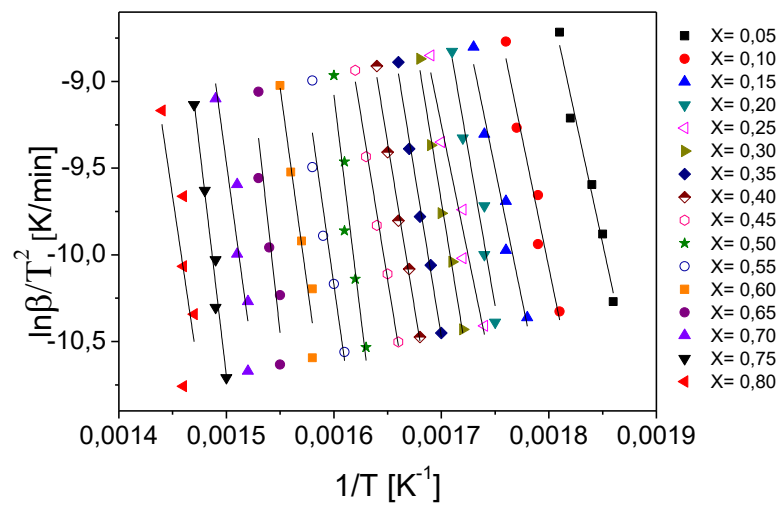
Figura 16: Linearização dos Métodos (a) Friedman (b) FWO e (c) Miura Maki



(a)



(b)



(c)

Durante as linearizações, foram observados valores extremamente baixos do coeficiente de determinação para linearizações com conversões acima de 0,80, ou seja, para conversões superiores a 80% não houve ajuste dos dados experimentais pelos modelos isoconversionais. Acredita-se que esta não conformidade ocorra devido a restrições dos métodos isocconversionais para altas conversões.

A partir dos dados obtidos nas Tabelas 13 e 14 plotou-se um gráfico comparativo entre as energias de ativação encontradas, Figura 17, tornando-se possível relacionar a conversão com a energia de ativação para todos os modelos estudados. Com relação ao método de Kissinger, os valores dos parâmetros estimados foram inferiores aos calculados pelos demais métodos isoconversionais, devido a este método subestimar os valores de E_a .

Tabela 13: Energia de ativação e coeficiente de correlação de métodos isoconversionais.

Conversão	Método de Ozawa		Método de Starink		Método KAS	
	E_a [KJ/mol]	R^2	E_a [KJ/mol]	R^2	E_a [KJ/mol]	R^2
0,05	242,361	0,9766	246,760	0,9751	245,853	0,9749
0,10	271,885	0,9880	277,588	0,9873	276,657	0,9872
0,15	286,579	0,9807	292,902	0,9795	291,954	0,9794
0,20	298,950	0,9901	305,806	0,9896	304,841	0,9895
0,25	295,061	0,9910	301,615	0,9905	300,643	0,9905
0,30	303,993	0,9943	310,927	0,9940	309,946	0,9939
0,35	312,925	0,9930	320,230	0,9927	319,241	0,9926
0,40	331,951	0,9984	340,134	0,9983	339,136	0,9983
0,45	365,395	0,9966	375,194	0,9965	374,180	0,9965
0,50	382,327	0,9918	392,870	0,9914	391,839	0,9913
0,55	368,763	0,9894	378,470	0,9889	377,422	0,9889
0,60	408,910	0,9905	420,547	0,9900	419,483	0,9900
0,65	435,390	0,9699	448,216	0,9686	447,135	0,9685
0,70	413,653	0,9624	425,170	0,9607	424,064	0,9605
0,75	439,256	0,9366	451,916	0,9339	450,793	0,9336
0,80	506,745	0,6439	522,709	0,9339	521,562	0,6340

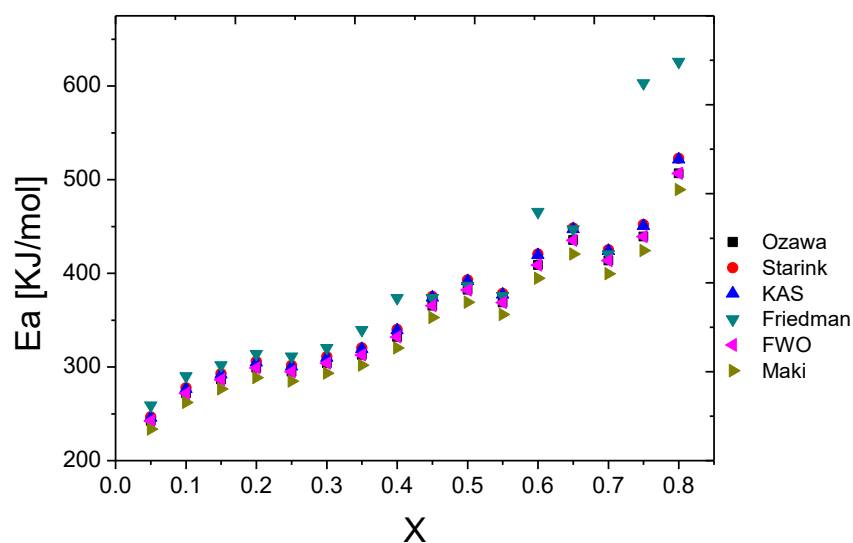
Tabela 14: Energia de ativação e coeficiente de correlação de métodos isoconversionais para cada conversão.

Conversão	Método de Friedman		Método de FWO		Método Miura Maki	
	Ea [KJ/mol]	R ²	Ea [KJ/mol]	R ²	Ea [KJ/mol]	R ²
0,05	258,94	0,9891	242,315	0,9766	233,701	0,9749
0,10	290,10	0,9896	271,833	0,988	262,27	0,9870
0,15	301,964	0,984	286,525	0,9807	276,464	0,9798
0,20	313,987	0,9906	298,893	0,9901	288,461	0,9897
0,25	311,218	0,9925	295,005	0,991	284,707	0,9906
0,30	320,33	0,9954	303,935	0,9943	293,369	0,9941
0,35	339,386	0,9957	312,866	0,9930	301,991	0,9929
0,40	373,739	0,9980	331,888	0,9984	320,389	0,9985
0,45	373,739	0,9945	365,326	0,9966	352,705	0,9969
0,50	386,801	0,9863	382,254	0,9918	369,143	0,9926
0,55	375,651	0,9901	368,693	0,9894	356,024	0,9901
0,60	465,584	0,981	408,832	0,9905	394,812	0,9913
0,65	447,002	0,9635	435,307	0,9699	420,545	0,9715
0,70	420,356	0,9534	413,574	0,9624	399,578	0,9641
0,75	602,965	0,8158	439,172	0,9366	424,196	0,9378
0,80	625,845	0,5200	506,648	0,6439	489,459	0,6450

Tabela 15: Energia de ativação para os três picos do modelo de Kissinger

Modelo de Kissinger	Ea [KJ/mol]	R ²
1º pico	326,27	0,9815
2º pico	323,23	0,9559
3º pico	200,01	0,9667

Figura 17: Gráfico comparativo entre as energias de ativação obtidas para cada modelo isoconversional.



Analisando a Figura 17, nota-se a similaridade dos valores encontrados para a energia de ativação, com exceção de Friedman que superestima os valores do parâmetro. Tem-se ainda que quando maior a conversão, maior será a energia de ativação necessária para que esta reação se inicie. A dificuldade do início de reação para conversões maiores pode ser justificada por reações paralelas que vão ocorrendo com o passar da decomposição, sendo que para temperaturas mais altas, como foi observado no tópico dos resultados obtidos pelos dados de TGA, tem início à decomposição da lignina, que é mais complexa que os outros componentes e possui ordem de reação maior.

4.3.2 Determinação dos parâmetros cinéticos empregando o Modelo de Reação Global

A Tabela 16 apresenta os parâmetros, constante de velocidade da reação e energia de ativação, obtidos pelo método de reação global para ordens de reação iguais a 1, 2, 3 e n. Os parâmetros cinéticos foram determinados para cada taxa de reação estudada neste trabalho (10, 15, 20, 30 e 50 K/min).

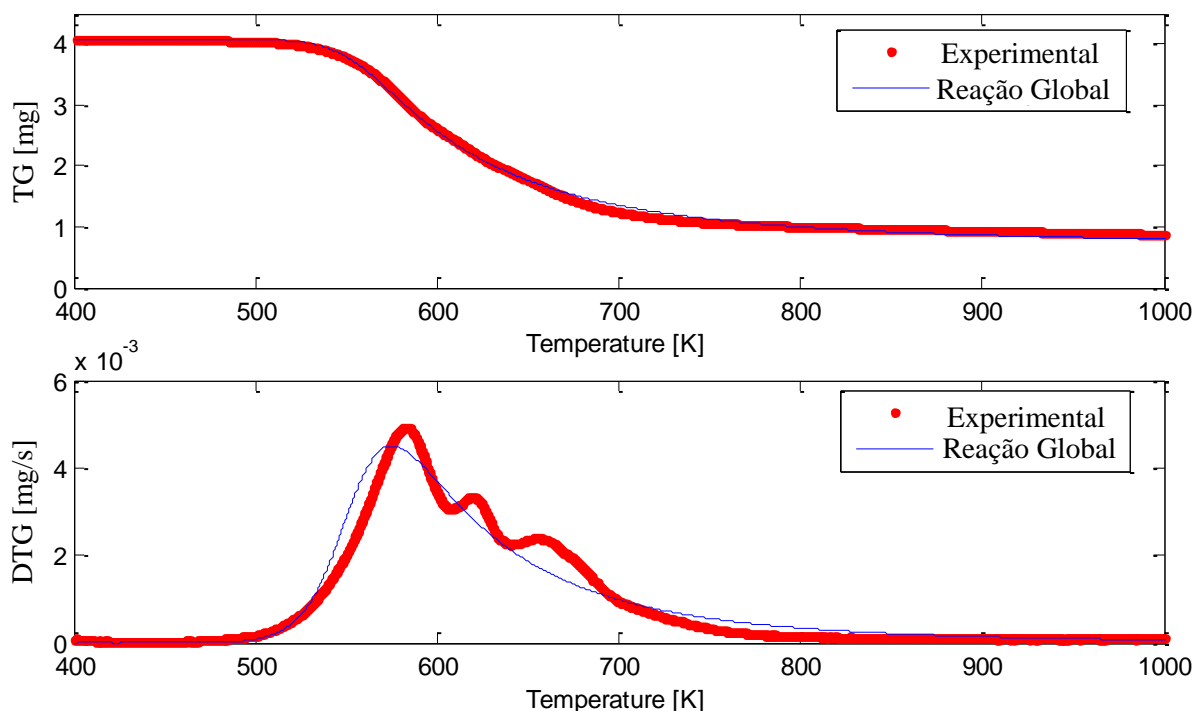
Tabela 16: Parâmetros cinéticos determinados pelo modelo de reação global.

Ordem	Taxa de Aquecimento [K/min]	Parâmetros			
		k_0 [s ⁻¹]	E_a [kJ/mol]	Desvio TG [%]	Desvio DTG [%]
1	10	7,50E+01	53,8	4,83	10,99
	15	1,44E+01	52,8	4,81	10,55
	20	5,00E+01	38,9	4,39	10,12
	30	5,00E-01	47,4	4,65	9,56
	50	5,00E-01	65,3	5,11	10,78
2	10	4,93E+02	60,6	3,13	8,13
	15	3,75E+02	68,2	3,38	6,66
	20	7,50E+01	67,6	3,33	6,47
	30	3,75E+01	77,7	3,66	7,08
	50	1,75E+01	99,2	3,99	8,09
3	10	1,50E+03	63,7	3,31	10,19
	15	1,48E+03	73,2	1,88	6,49
	20	3,75E+02	76,5	1,63	5,39
	30	1,75E+02	85,9	1,53	4,46
	50	7,50E+01	109,0	1,70	4,33
6,36	10	1,520E+15	189,7	1,37	5,08
5,83	15	1,782E+15	191,3	1,22	2,67
5,91	20	2,172E+15	191,5	1,39	2,35
5,34	30	1,448E+15	189,6	1,17	4,75
5,64	50	2,093E+15	189,7	1,35	4,04

A Figura 18 apresenta a comparação entre os dados experimentais da análise termogravimétrica e a simulação empregando o método de reação global para ordem n, para a taxa de aquecimento de 10 K/min. Nota-se que a aproximação feita por esse método não representa os dados experimentais obtidos pela análise termogravimétrica, em que apenas um pico foi gerado para descrever três picos visíveis de degradação térmica. Apesar disso, embora este método não seja o mais adequado para a predição da cinética de degradação térmica, ele é amplamente utilizado para a determinação da energia de ativação global da reação.

Os valores obtidos para este método, comparado aos métodos isoconversionais, são discrepantes, no entanto, seria esperada essa diferença por serem métodos que fazem diferentes pressuposições, tais considerações podem ter interferido na grandeza das energias de ativação para cada método.

Figura 18: Comparação dos dados experimentais e a simulação utilizando o modelo de reação global com ordem variável (10 K/min).



4.3.3 Parâmetros cinéticos obtidos pelo Método das Reações Paralelas Independentes

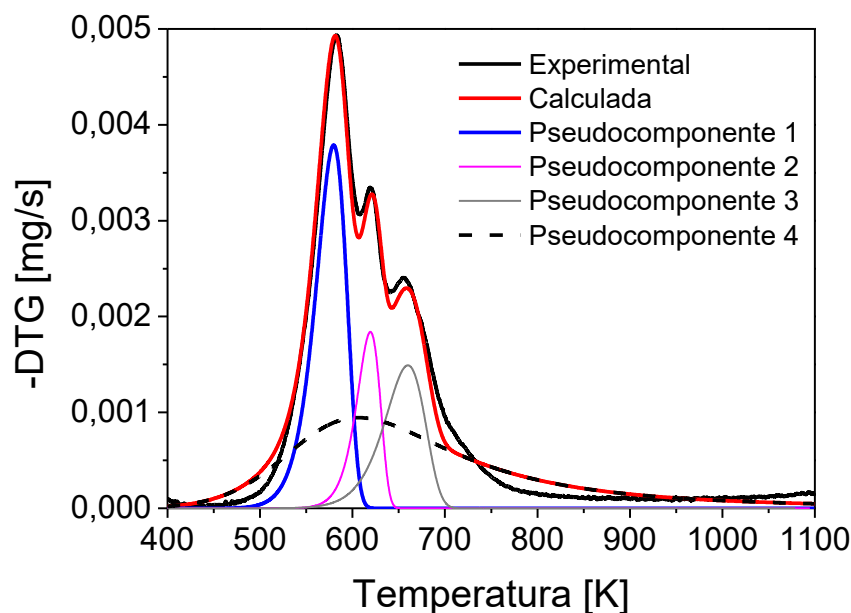
A Tabela 17 apresenta os parâmetros, constante de velocidade da reação e energia de ativação, obtidos pelo método das reações paralelas independentes, em que cada parâmetro é determinado para cada pseudo-componente da biomassa. Os parâmetros cinéticos foram determinados para cada taxa de reação estudada (10, 15, 20, 30 e 50 K/min).

A Figura 19 apresenta a comparação entre os dados experimentais da pirólise e a simulação empregando o método de reações paralelas independentes para a taxa de aquecimento de 20 K/min. Podemos observar que, por calcular separadamente os parâmetros para cada componente da biomassa, o método de reações paralelas independentes, mostra-se mais próximo da realidade do processo de decomposição de pirólise do que o apresentado pelo método de reação global, que aproxima todos os picos dos componentes em apenas uma reação.

Tabela 17: Parâmetros cinéticos determinados pelo de reações paralelas independentes.

β [K/min]	Pseudo- Componente	Parâmetro Reparametrizado		Parâmetro		Desvio TG [%]	Desvio DTG [%]
		Ω	Γ	k_0 [s ⁻¹]	E_a [kJ/mol]		
10	1	-52,1592	10,1104	3,00E+16	204,5	1,6496	3,1560
	2	-65,9391	10,3113	1,58E+19	250,7		
	3	-47,0024	9,8836	5,97E+10	163,2		
	4	-18,7368	8,7216	4,18E+01	51,1		
15	1	-47,5003	10,0577	3,10E+16	194,7	2,4249	2,4403
	2	-61,0313	10,2663	1,68E+19	239,6		
	3	-44,7961	9,8524	5,99E+10	158,1		
	4	-18,2891	8,7018	4,21E+01	50,3		
20	1	-41,7727	9,9883	3,10E+16	181,4	3,2784	2,2983
	2	-56,5130	10,2235	1,88E+19	229,9		
	3	-43,9133	9,8397	6,00E+10	156,5		
	4	-17,8414	8,6816	4,24E+01	49,8		
30	1	-39,9786	9,9660	3,20E+16	177,9	3,2877	4,0562
	2	-48,1420	10,1369	1,88E+19	210,6		
	3	-37,3029	9,7386	6,01E+10	141,2		
	4	-17,3985	8,6610	4,25E+01	48,7		
50	1	-33,3391	9,8774	3,30E+16	162,4	4,0972	3,9239
	2	-42,8031	10,0781	1,98E+19	198,3		
	3	-35,5405	9,7098	6,01E+10	137,8		
	4	-17,1711	8,6505	4,28E+01	47,5		

Figura 19: Comparação dos dados experimentais e a simulação utilizando o modelo de reações paralelas independentes para a taxa de aquecimento de 20 K/min.



De acordo com a faixa de decomposição característica de cada componente lignocelulósico encontrada na literatura, podemos inferir que o pseudo-componente 1 provavelmente deve ser composto principalmente de extrativos, comumente encontrado entre 373-523 K. Nota-se, porém, um leve deslocamento desse pico para a direita, o que indica que ainda possa haver outros componentes não degradados nesse pico de degradação.

O pseudo-componente 2 e o pseudo-componente 3 apresentam características da decomposição da hemicelulose e celulose, respectivamente, em que a hemicelulose se decompõe entre 523-623 K, enquanto a celulose é degradada entre 623-773 K.

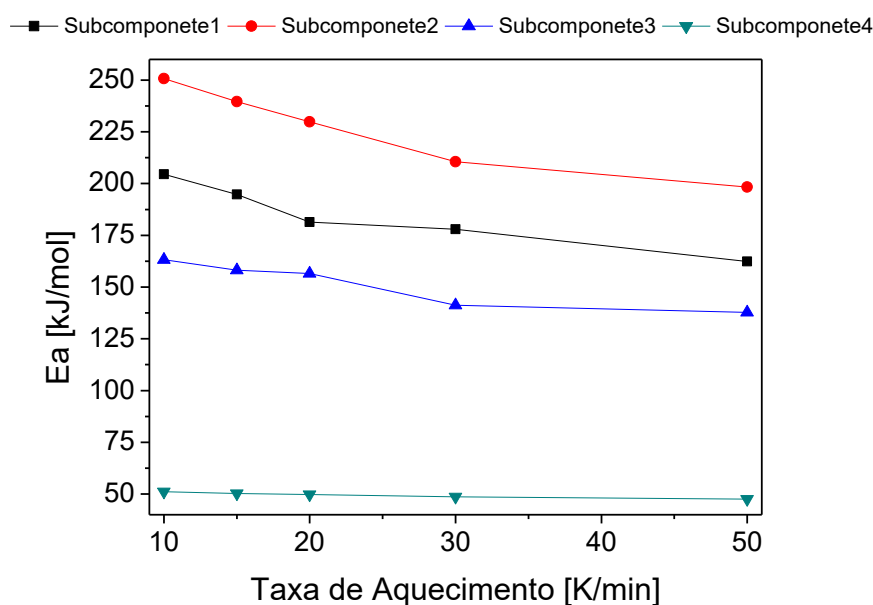
Já o pseudo-componente 4, devido sua ampla faixa de degradação e formato característico, representa principalmente a lignina, degradada entre 423-1173 K. Porém observa-se que tanto no começo quanto no final da degradação deste subcomponente, o pico gerado pela simulação apresenta-se acima da curva experimental, indicando também a presença de outros componentes não degradados, ou isso possa ter ocorrido devido a estrutura ramificada e complexa da lignina, fazendo que esse subcomponente apresente mecanismos de degradação térmica mais complicados, gerando instabilidade nos cálculos da cinética de degradação térmica do modelo RPI.

Sendo assim, após a identificação de cada pseudo-componente, as estimativas dos parâmetros obtidos para este método estão dentro da faixa de valores encontrados na literatura, que são: 80–272 kJ/mol para hemicelulose; 195–286 kJ/mol para a celulose e 18–

105 kJ/mol para a lignina. Valores de energia de ativação para extrativos de biomassa foram encontrados para casca de macadâmia de 199,5 kJ/mol (XAVIER, 2016), e para resíduo de tabaco foi de 40 kJ/mol (CARDOSO, 2012). Assim, os valores de E_a encontrados para devolatilização dos extrativos é similar ao obtido por Xavier (2016).

A Figura 20 apresenta a variação da energia de ativação de cada subcomponente com a taxa de aquecimento. Observa-se que E_a diminui com o aumento da taxa de aquecimento, e que essas variações são mais pronunciadas para os subcomponentes 1 e 2. Segundo Lira *et. al* (2010), esta tendência só pode ser observada devido à utilização do modelo reparametrizado.

Figura 20: Comparação da energia de ativação de cada subcomponente, em função da taxa de aquecimento.



4.4 PIRÓLISE DA BORRA DE CAFÉ EM LEITO FIXO

Neste trabalho, a pirólise da borra de café foi realizada em leito fixo, a fim de verificar o efeito da taxa de aquecimento e da temperatura de operação sobre o rendimento dos produtos: carvão, bio-óleo e gás. No entanto, como o gás não foi coletado, têm-se apenas a porcentagem em massa de gás obtido, não sendo abordado neste trabalho a caracterização deste gás.

A Tabela 18 apresenta os teores, porcentagem em massa, dos principais produtos da biomassa: óleo, carvão, gás e voláteis, obtidos seguindo o planejamento fatorial 3^2 com uma réplica no ponto central. A Tabela 19 mostra a avaliação dos dados do planejamento eliminando os parâmetros que não influenciam significativamente a resposta analisada, sendo

os modelos matemáticos apresentados na Tabela 20. A seguir serão discutidos os efeitos das variáveis operacionais sobre o rendimento de cada produto, e sua caracterização.

Tabela 18: Rendimentos obtidos de acordo com o planejamento fatorial 3^2 .

Corrida	Variáveis Codificadas		Respostas			
	β (X_1)	T (X_2)	% Óleo	% Carvão	% Gás	% Voláteis
1	-1,0000	-1,0000	53,2986	27,5889	19,1123	72,4110
2	0,0000	-1,0000	50,3404	27,6331	22,0264	72,3668
3	1,0000	-1,0000	52,3274	27,3675	20,3049	72,6324
4	-1,0000	0,0000	52,9341	26,2674	20,7984	73,7325
5	0,0000	0,0000	49,8398	26,1809	23,9791	73,8190
6	1,0000	0,0000	44,7737	26,1914	29,0348	73,8085
7	-1,0000	1,0000	54,2101	25,8620	19,9278	74,1379
8	0,0000	1,0000	49,2099	25,2593	25,5307	74,7406
9	1,0000	1,0000	46,7121	25,2606	28,0272	74,7393
10	0,0000	0,0000	49,5192	26,4823	23,9984	73,5176

Tabela 19: Avaliação do efeito da taxa de aquecimento (X_1) e temperatura de estabilização da pirólise (X_2) sobre os teores dos produtos da pirólise da borra de café.

Resposta	Fator	Efeito	Desvio	p	Limite de Confiança		Coeficiente do Modelo
					-95%	95%	
% Óleo	Média	49,7273	0,25079	0,00000	49,0310	50,4236	49,7273
	X_1	-3,9611	0,45789	0,00098	-5,2325	-2,6898	-1,9806
	X_1^2	3,5460	0,67916	0,00642	1,6603	5,4317	1,7730
	X_2	-1,9448	0,40955	0,00288	-3,0819	-0,8077	-0,9724
	X_1X_2	-3,2633	0,50159	0,00898	-4,6560	-1,8707	-1,6316
% Carvão	Média	26,2545	0,11950	0,00000	25,9473	26,5617	26,2545
	X_1	-0,3343	0,18514	0,13080	-0,8102	0,1416	-0,1671
	X_2	-2,0692	0,16327	0,00005	-2,4889	-1,6494	-1,0346
	X_2^2	0,4815	0,28946	0,15711	-0,2625	1,2255	0,2407
% Gás	Média	23,8836	0,28816	0,00000	23,0836	24,6837	23,8836
	X_1	4,2199	0,52611	0,00131	2,7592	5,6806	2,1099
	X_1^2	-3,6550	0,78035	0,00942	-5,8216	-1,4884	-1,8275
	X_2	4,0140	0,47057	0,00103	2,7075	5,3205	2,0070
	X_1X_2	3,4534	0,57633	0,00390	1,8532	5,0535	1,7267

Tabela 20: Modelo obtido pelo planejamento fatorial 3².

Modelo	R ²	Equação
% Voláteis = $73,7454 + 0,1671X_1 + 1,0346X_2 - 0,2407X_2^2$	0,9707	(43)
% Óleo = $49,7273 - 1,9806X_1 + 1,7730X_1^2 - 0,9724X_2 - 1,6316X_1X_2$	0,9784	(44)
% Gás = $23,8836 + 2,1099X_1 - 1,8275X_1^2 + 2,0070X_2 + 1,7267X_1X_2$	0,9810	(45)
% Carvão = $26,2545 - 0,1671X_1 - 1,0346X_2 + 0,2407X_2^2$	0,9707	(46)

A Figura 21 ilustra as superfícies de resposta relacionando os parâmetros analisados pelo planejamento os produtos de pirólise, bio-óleo, voláteis, gases e o carvão. Avaliando-se as superfícies de resposta para cada produto e as equações de modelo reduzido da Tabela 19, podemos notar que:

a) A devolatilização foi influenciada principalmente pela temperatura, sendo que os termos linear e quadrático foram significativos sobre a produção de voláteis. O termo quadrático com sinal negativo indicando que existe uma condição que maximiza a liberação dos voláteis. O termo linear da taxa de aquecimento também influenciou de forma diretamente proporcional a devolatilização. Os maiores valores de liberação de voláteis (74,7%) foram obtidos combinando os maiores níveis de temperatura e taxa de aquecimento (80 K/min e 550 °C), o que condiz com resultados da literatura (JAHIRUL *et al.*, 2012). Vale lembrar que esses voláteis são compostos de gases não condensáveis e de uma fase líquida composta de bio-óleo e uma fase extrato aquosa. Além disso, observa-se que o leito fixo operado nas condições deste trabalho conseguiu devolatilizar quase todo o percentual volátil da amostra, que era de 77,06%, como mostrou a análise imediata da borra de café.

b) A produção de líquidos foi influenciada principalmente pela taxa de aquecimento, sendo que os termos linear, quadrático e de interação foram significativos. De acordo Figura 21-a), que apresenta a superfície de resposta para o rendimento do óleo, uma máxima produção de líquidos condensáveis (54,21%) foi obtida para baixas taxas de aquecimento em altas temperaturas (20 K/min e 550 °C). No entanto, devido ao termo de interação entre as variáveis, também é possível obter altos valores de produção de líquidos (52,33%) em altas taxas de aquecimento com baixa temperaturas (80 K/min e 450 °C). Geralmente, baixas taxas de aquecimento proporcionam maior resistência à transferência de calor e massa, o que pode diminuir a quantidade de bio-óleo (NATARAJAN e SUNDARAM, 2009). No entanto, baseado nos resultados obtidos neste trabalho, pode-se inferir que devido ao baixo diâmetro da partícula, os problemas de transferência de calor e massa no interior da partícula foram

minimizados, fazendo com que mesmo em baixas taxas de aquecimento, mas com altas temperaturas de ar, fossem obtidos altos teores fase líquida.

Segundo Jahirul et al. (2012), as taxas de aquecimento empregadas neste trabalho resultariam no processo de pirólise lenta, que geralmente obtém cerca de 30% de fase líquida e maximiza a quantidade de carvão. Mas o rendimento de produtos líquidos obtidos neste trabalho (44,77 a 54,21%) são mais condizentes com os resultados obtidos no processo de pirólise rápida.

As características básicas da pirólise rápida são: altas taxas de aquecimento, altos coeficientes de transferência de calor e massa, baixo tempo de residência dos voláteis no reator, rápido resfriamento dos vapores no condensador, e um controle preciso de temperatura da reação, favorecida entre 500 e 600°C.

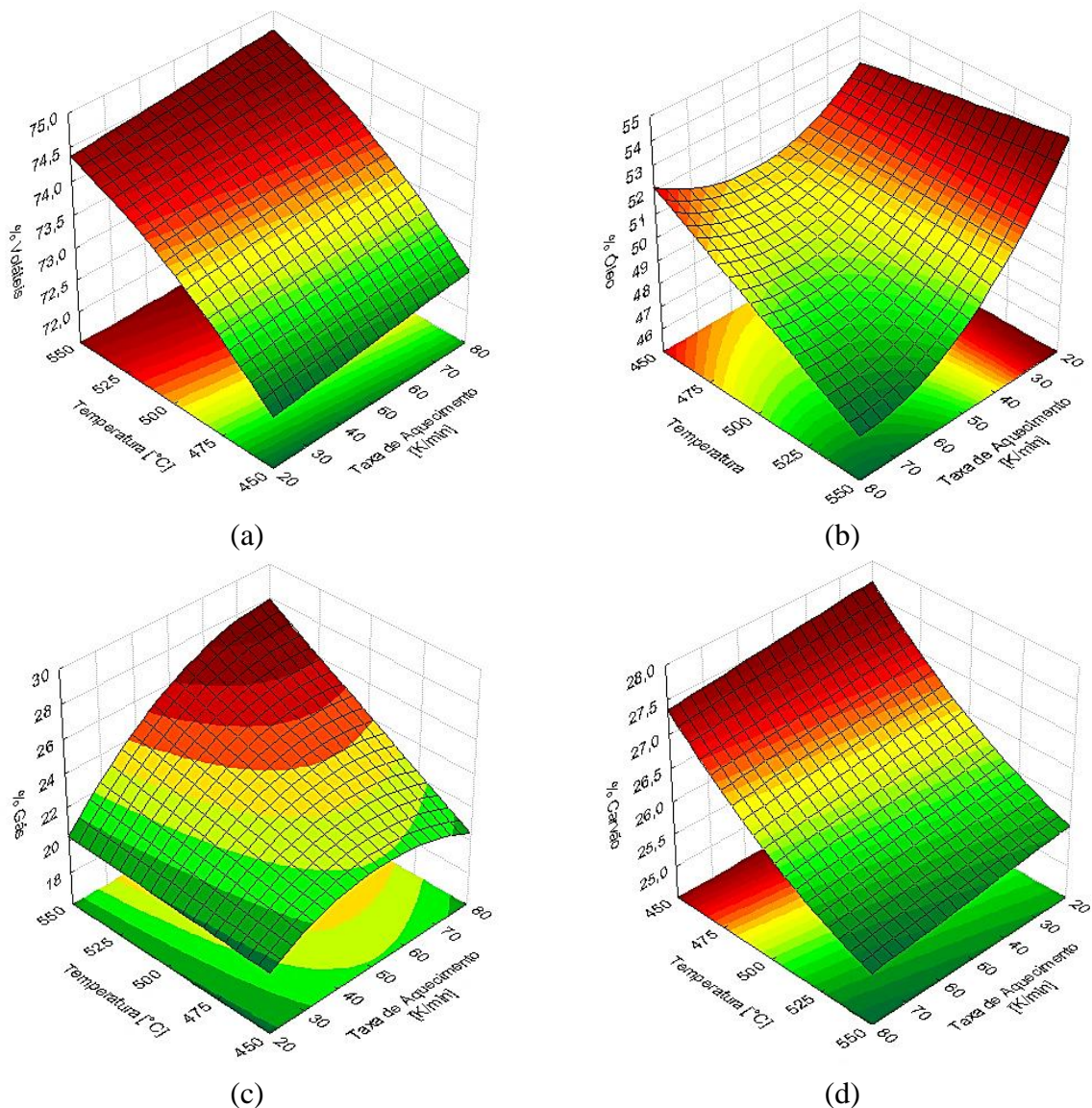
Assim, justifica-se os altos valores de fase líquida obtidos devido ao baixo tempo de residência da fase gasosa no reator (<1 min), uma vez que acredita-se que a velocidade de gás alimentada (200 mL/min) foi suficiente para quebrar as barreiras de transferência de calor externas. No entanto, acredita-se que os resultados não foram melhores para as altas taxas de aquecimento nas altas temperaturas devido à reação ocorrer muito rápido e a etapa de condensação pode não ter ocorrido na mesma velocidade, impedindo a condensação completa dos voláteis, sendo estes liberados juntamente com o gás.

c) A produção de gás é favorecida para maiores taxas de aquecimento e temperatura; A superfície de rendimento de gás apresenta uma forte influência positiva tanto da taxa de aquecimento (X_1) quanto da temperatura de estabilização da pirólise (X_2), obtendo intensidades semelhantes na resposta, em que as condições ótimas de operação são: taxa de aquecimento de 80 K/min e temperatura de estabilização igual a 550 °C. O termo quadrático negativo da taxa de aquecimento faz com que a concavidade da superfície fique voltada para baixo. Como a produção de gás é realizada por diferença entre a quantidade inicial de biomassa e a dos produtos medidos (carvão e líquido), acredita-se que esta quantidade está superestimada, uma vez que provavelmente uma pequena parte dos produtos líquidos podem não ter condensado, e ter sido liberada juntamente com a fase gasosa. Futuros problemas como este podem ser resolvidos ao projetar um sistema de condensação mais eficiente.

d) O carvão tem seu rendimento aumentado em menores temperaturas de estabilização de pirólise e menores taxas de aquecimento, o que está de acordo com vários trabalhos da literatura (SANTOS, 2011). A superfície de resposta de rendimento do carvão apresenta-se bem mais linear comprada a do óleo, devido ao termo quadrático (X_2^2) exibir um valor menor que os termos lineares da equação. O parâmetro que mais influenciou no rendimento do

carvão foi a temperatura de reação, sendo os valores ótimos: taxa de aquecimento igual a 20 K/min e temperatura de reação de 450 °C. Assim, a operação de carbonização pode ser maximizada à baixas taxas de aquecimento e baixas temperaturas. O resultado é coerente, uma vez que baixas taxas de aquecimento proporcionam menor taxa de devolatilização e um maior tempo de residência dos voláteis no reator, favorecendo reações de secundárias de produção de carvão.

Figura 21: Superfície de resposta para (a) voláteis; (b) óleo, (c) gás, (d) carvão.



4.4.1 Caracterização dos Finos de Carvão

O carvão proveniente da pirólise da borra de café foi analisado quanto a distribuição granulométrica, análise elementar, poder calorífico e superfície de sua partícula, através da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.4.1.1 Análise de distribuição granulométrica

A Tabela 21 apresenta os resultados da distribuição granulométrica do carvão obtido pela pirólise da borra de café, bem como o diâmetro de Sauter. Já a Tabela 22 apresenta os modelos obtidos nos ajustes, sendo o Modelo RRB considerado o que melhor representa a distribuição de tamanho da amostra.

Tabela 21: Resultado da análise granulométrica.

di (µm)	di médio (mm)	Massa Retida (g)	Fração Retida (xi)	Fração Acumulativa (Xi)	Diâmetro de Salter [mm]
> 710	0,71	0,12	0,0270	0,9730	
500 – 710	0,605	0,24	0,0539	0,9191	
425 – 500	0,4625	1,13	0,2539	0,6652	
300 – 425	0,3625	1,38	0,3101	0,3551	
250 – 300	0,275	0,78	0,1753	0,1798	0,3066
212 – 250	0,231	0,39	0,0876	0,0921	
180 – 212	0,196	0,23	0,0517	0,0404	
< 180	0,09	0,18	0,0404	0,0000	

Tabela 22: Avaliação dos modelos de distribuição granulométrica.

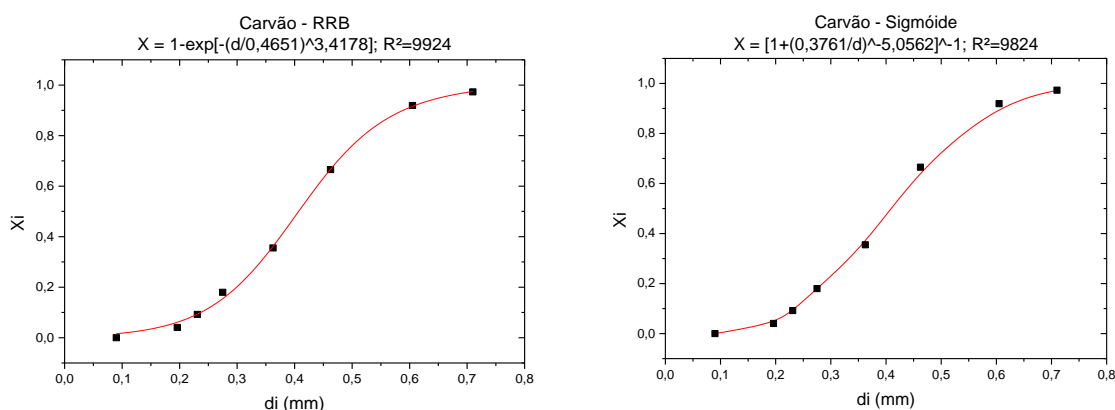
Nome	Modelo	R ²	Equação
Gates-Gaudin-Shaumann (GGS)	$X_D = \left(\frac{d}{0,6184} \right)^{2,4261}$	0,9410	(39)
Rosin-Rammler-Bennet (RRB)	$X_D = 1 - \exp \left[- \left(\frac{d}{0,4651} \right)^{3,4178} \right]$	0,9924	(40)
Sigmóide	$X_D = \left[1 + \left(\frac{0,3761}{d} \right)^{-5,0562} \right]^{-1}$	0,9868	(41)
Log-Normal (LN)	$X_D = \frac{(1 + \operatorname{erf}(z))}{2}$ $Z = \frac{\ln \left(\frac{d}{0,4232} \right)}{-1,4370}$; $\sigma = 0,3620$	0,9771	(42)

O modelo Sigmóide apresenta um ajuste muito bom aos dados, porém o modelo que melhor representou as partículas do carvão foi o RRB apresentando um coeficiente de correlação (R²) de 0,9924, o que indica que 99,24% das partículas são ajustadas por esse modelo.

A Figura 21 ilustra a distribuição granulométrica acumulativa do experimento com os modelos que melhores representam as partículas de carvão. Nota-se bastante semelhança entre

a distribuição granulométrica do carvão e da borra de café, em que ambas obtiveram como melhores modelos de ajuste o Sigmóide e o RRB, apresentando também, valores próximos de diâmetro médio de partículas, 0,2893 mm para a borra de café e 0,3066 para o carvão. Assim, considera-se que de forma geral, devido ao baixo diâmetro da partícula, o efeito de encolhimento do material que ocorre com processos térmicos não foi relevante no tamanho final do carvão obtido.

Figura 22: Distribuição granulométrica do carvão.



4.4.1.2 Análise elementar e poder calorífico

A Tabela 23 apresenta a análise elementar do carvão para cada corrida do planejamento com seu respectivo poder calorífico, calculado utilizando-se a Equação 8. Observa-se que o carvão não altera sua composição de maneira significativa devido as alterações de temperatura de reação e taxa de aquecimento durante a pirólise, sendo assim as corridas apresentam valores de poder caloríficos bem semelhantes.

Tabela 23: Análise elementar e poder calorífico do carvão.

Corrida	%C	%H	%N	%S	%O	Poder Calorífico [MJ/kg]
1	62,24	3,62	3,33	0,56	27,25	23,44
2	62,53	3,56	3,39	0,56	26,96	23,51
3	62,07	3,55	3,30	0,59	27,49	23,29
4	64,16	3,08	3,32	0,45	25,99	23,60
5	64,28	3,02	3,27	0,47	25,96	23,57
6	65,75	2,69	3,20	0,39	24,97	23,79
7	65,68	2,53	3,21	0,39	25,19	23,56
8	65,70	2,48	3,17	0,40	25,25	23,50
9	65,40	2,45	3,16	0,40	25,59	23,32
10	64,47	3,11	3,33	0,54	25,55	23,79

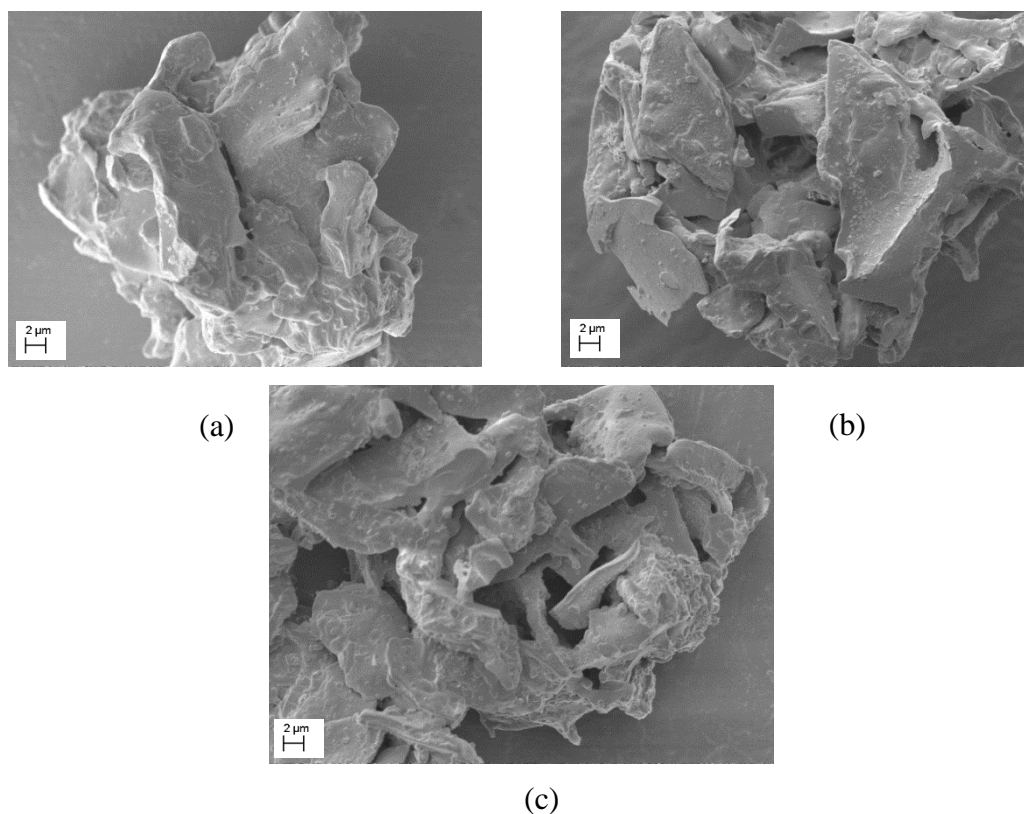
O poder calorífico do carvão da borra de café (23,27-23,79 MJ/kg) foi menor comparado ao carvão mineral (26,5 MJ/kg), possivelmente resultado do alto teor de cinzas e oxigênio. Entretanto, o carvão da borra de café apresentou um menor teor de enxofre, (0,39-0,59%), quando comparado com os teores do carvão mineral, que superam os 2% (ALMEIDA, 2008).

Os valores obtidos para o poder calorífico do carvão são superiores ao da borra de café, como era esperado, uma vez que a umidade e as frações mais leves são evaporadas no processo, provocando o aumento da concentração de carbono fixo na amostra (MENA, 2014).

4.4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

De acordo com o planejamento experimental, quanto menor a taxa de aquecimento e menor a temperatura final da pirólise, maior o rendimento do carvão. A variável que mais exerce influência sobre o rendimento do carvão é a temperatura, sendo assim as análises de MEV foram realizadas para a taxa de aquecimento de 20 K/min (menor taxa) e variando-se a temperatura de 450 a 550 °C para identificar o efeito desta na superfície do carvão. A Figura 23 apresenta a microscopia eletrônica de varredura do carvão para a taxa de aquecimento de 20 K/min nas temperaturas de 450, 500 e 550 °C.

Figura 23: Micrografias do carvão a 20 K/min para temperaturas de (a) 450, (b) 500 e (c) 550 °C com ampliação de 5000 vezes.



Comparando a Figura 23 com a Figura 12, MEV da borra de café, pode-se verificar que o processo de pirólise não alterou a morfologia estrutural das partículas da borra de café, no entanto, observa-se um maior desenvolvimento de poros na forma de cavidades, formados pela eliminação dos voláteis que preenchiam os sulcos celulósicos. O aumento da temperatura final do processo de pirólise ocasionou a redução da parede que envolve a estrutura celular da borra de café e o aumento dos poros. Esse fato era esperado uma vez que a essa é composta principalmente de lignina, composto que apresenta maior resistência à degradação térmica, que aumenta em temperaturas mais elevadas (MENA, 2014).

4.4.2 Caracterização do Bio-óleo

O bio-óleo resultante da pirólise da borra de café foi analisado quanto a análise elementar, poder calorífico e identificação das principais substâncias que compõe o bio-óleo, através da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CGMS).

4.4.2.1 Análise elementar e poder calorífico

A Tabela 24 apresenta a análise elementar do bio-óleo para cada corrida do planejamento com seu respectivo poder calorífico, calculado utilizando-se a Equação 8. Foi realizada uma análise do planejamento, a fim de verificar se as variáveis estudadas influenciaram de forma significativa a análise elementar do bio-óleo e seu poder calorífico. No entanto, os resultados não foram influenciados significativa por nenhuma das variáveis estudadas. Assim, os valores de poder calorífico do bio-óleo variaram entre 36,13 e 38,10 MJ/kg.

Tabela 24: Análise elementar e poder calorífico do bio-óleo.

Corrida	%C	%H	%N	%S	%O	Poder Calorífico [MJ/kg]
1	72,08	10,47	3,90	1,50	9,07	36,58
2	71,92	10,21	3,49	1,43	9,96	36,13
3	73,45	10,36	4,29	1,52	7,39	37,11
4	74,31	10,83	4,25	1,49	6,13	38,09
5	73,17	10,31	4,21	1,50	7,81	36,91
6	73,29	10,04	4,99	1,49	7,20	36,68
7	72,26	10,60	4,12	1,38	8,66	36,83
8	71,33	10,44	4,72	1,39	9,13	36,26
9	73,42	10,56	4,26	1,45	7,33	37,33
10	74,99	10,59	4,64	1,39	5,41	38,10

O poder calorífico do bio-óleo apresentou-se superior ao de muitas biomassas, como a casca de soja (24,28 MJ/kg, OLIVEIRA, 2015); rizoma de mandioca (23,1 MJ/kg; PATTIYA, 2011). O valor encontrado foi inferior comparado ao diesel (43-45 MJ/kg), porém encontra-se na mesma faixa de valor encontrado para o biodiesel (36,2-38,4 MJ/kg), o que reforça o interesse para sua utilização como uma fonte de energia (BIZZO, 2003). Quando comparado à borra de café *in natura*, o poder calorífico do bio-óleo foi bem superior, principalmente devido ao aumento da %C e %H na amostra e a redução da %O (MENA, 2014).

4.4.2.2 Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CGMS)

As Figura 24 a 26 apresentam os cromatogramas do bio-óleo obtido pela borra de café de acordo com o planejamento experimental citado anteriormente, em que a intensidade dos picos é diretamente proporcional a concentração do composto por ele representado.

Figura 24: Cromatogramas relacionando a intensidade dos picos pelo tempo de retenção em diferentes taxas de aquecimento ($T= 450\text{ }^{\circ}\text{C}$): (a) 20 K/mim; (b) 50 K/mim; (c) 80 K/min.

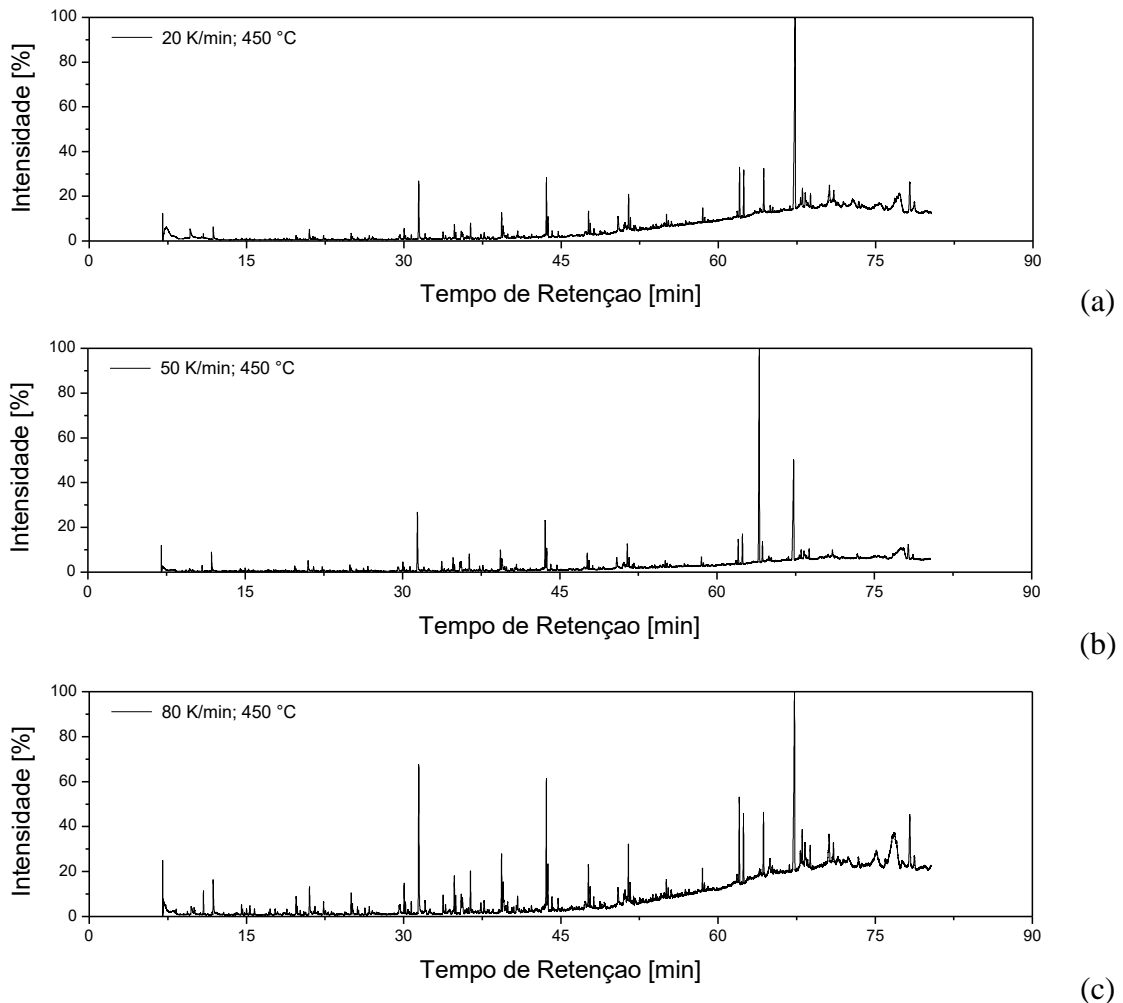
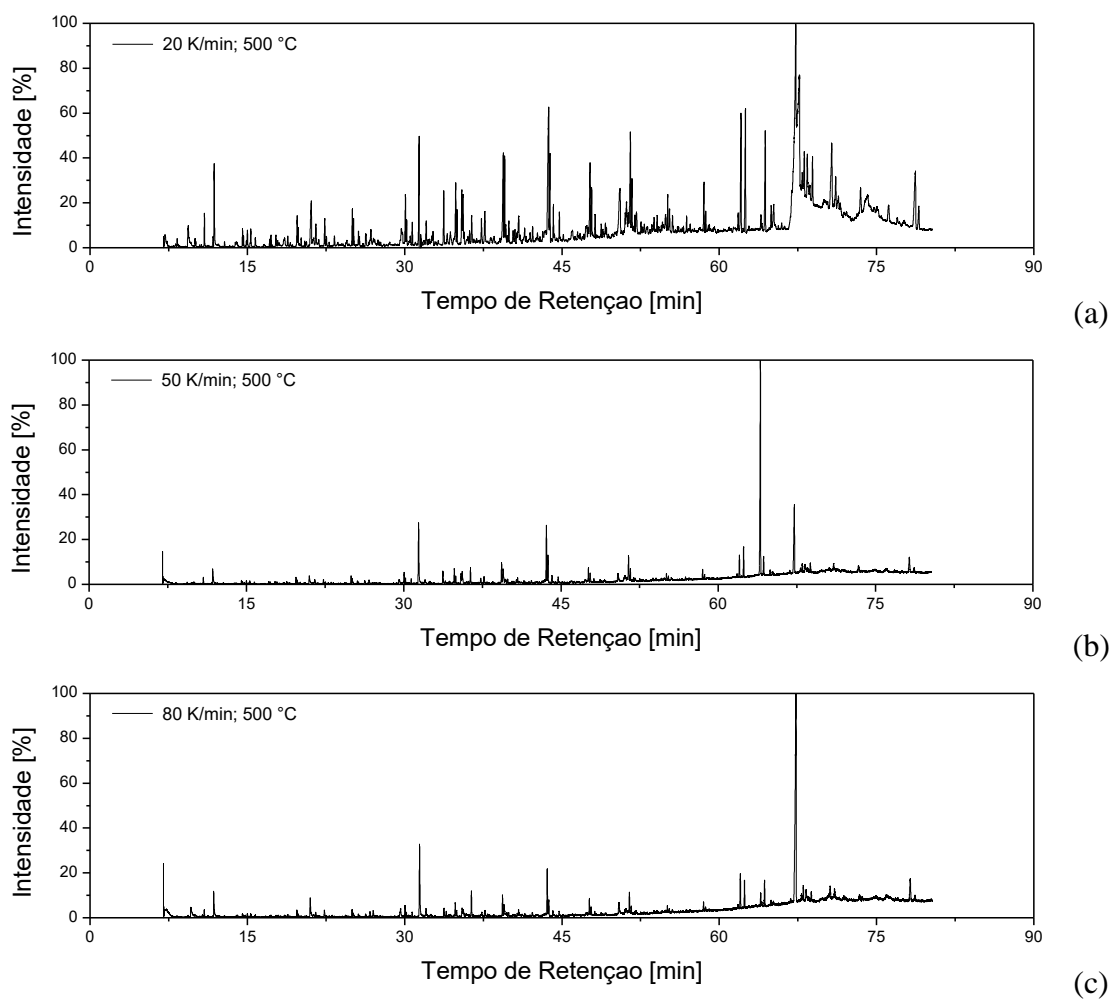
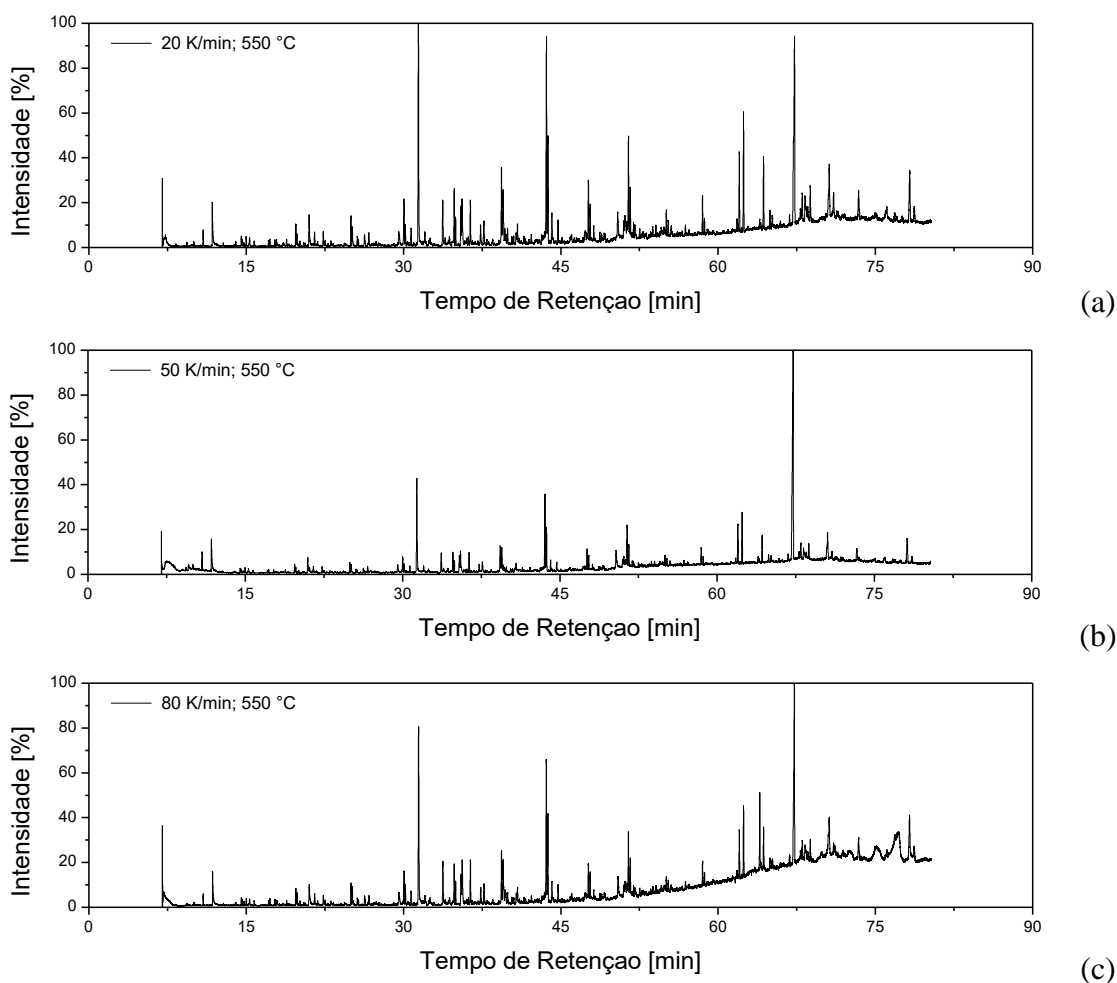


Figura 25: Cromatogramas relacionando a intensidade dos picos pelo tempo de retenção em diferentes taxas de aquecimento ($T= 500\text{ }^{\circ}\text{C}$): (a) 20 K/min; (b) 50 K/min; (c) 80 K/min.



De acordo com Oudia (2007), durante o processo de pirólise a celulose e hemicelulose são degradadas formando principalmente aldeídos, cetonas, ésteres, ácidos e álcoois, enquanto a lignina produz componentes aromáticos. Observa-se, na Tabela 25, que os principais produtos obtidos estão no grupo de aromáticos, provenientes da degradação térmica da lignina. Os componentes derivados da celulose e da hemicelulose apresentam-se menos estáveis termicamente, podendo gerar diversas substâncias que podem aparecer em menores porcentagens no produto final.

Figura 26: Cromatogramas relacionando a intensidade dos picos pelo tempo de retenção em diferentes taxas de aquecimento ($T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$): (a) 20 K/min; (b) 50 K/min; (c) 80 K/min.



O resultado obtido para o bio-óleo da borra de café foi semelhante ao encontrado na literatura com relação a composição de ácidos graxos presentes no óleo, de acordo com Rocha *et. al.* (2013) e Almeida & Spagarino (2012) os principais ácidos graxos presentes no óleo da borra de café são: oleico, benzoico, linolênico, palmítico e esteárico, Matos *et. al.* (2010) encontrou também ácidos araquídico e behênico. Dentre os principais produtos encontra-se o ácido ftálico, que pode ser usado na forma de anidrido na produção de corantes, perfumes, sacarina, ftalatos, e como precursor na obtenção de benzeno.

Nota-se que a cafeína se apresenta como um dos principais compostos do bio-óleo, não sendo totalmente degradada no processo de pirólise provavelmente pelo tamanho de sua cadeia e por sua estabilidade. Estes resultados indicam que compostos que possuem importantes aplicações industriais podem ser recuperados a partir da pirólise da borra de café, o que também resulta em reduções consideráveis nos volumes de resíduos que agridem o meio ambiente, tornando a atividade do cultivo de café ambientalmente sustentável.

Tabela 25: Principais compostos obtidos no CGMS do bio-óleo.

Categoria	Nome do Composto	Tempo de Retenção Médio [min]	Concentração Média [%]
Ácidos Carboxílicos	Ácido Acético	9,61	1,09
	Ácido Fosfórico	36,37	1,52
	Ácido Oleico	59,59	2,03
	Ácido Esteárico	66,8	1,09
	Ácido Palmítico	66,94	9,37
	Ácido Heneicosanóico	68,41	3,62
	Ácido Tricosanóico	73,49	1,1
	Ácido Linoleico	74,17	2,69
	Ácido Hexadecanóico	77,04	3,04
Alcanos	Dodecano	33,2	1,42
	Tridecano	35,95	1,22
	Tetradecano	43,61	5,49
	Pentadecano	45,63	4,53
	Hexadecano	45,96	1,75
	Tetracosano	48,92	1,5
	Heptadecano	51,45	2,63
	Cicloeoicosano	51,6	1,41
	Eicosano	56,69	1,4
	1- Bromo Heptadecano	75,33	2,03
Alcenos	1- Trideceno	43,77	2,37
	1- Heptadeceno	51,59	1,45
Álcoois	2- Furanometanol	21,01	1,12
	Acetato Dibromo Estigmasterol	77,76	3,06
Aldeídos	2- Nonenal	39,55	1,41
Anidridos	Ácido Ftálico	63,99	13,37
Cetonas	Hidroquinona	50,43	1,4
	2- Heptadecanona	62,41	3,25
	2- Nonadecanona	76,86	4,87
Fenóis	Fenol	31,41	7,5
	4- Metil Fenol	35,46	1,15
	3- Metil Fenol	35,57	1,43
Nitrogenados	Piridina	11,8	1,59
	Tetradecanonitrila	64,33	2,39
	Hexadecanonitrila	64,33	2,27
	Dodecanamida	77,44	3,84
	Hexadecanamida	78,34	3,41
Xantinas	Cafeína	67,27	20,03

5 CONCLUSÃO

A caracterização da borra do café apresentou resultados próximos aos encontrados na literatura, com destaque ao alto teor de voláteis (77,06%) e ao baixo teor de cinzas (3,00%), o que pode favorecer a produção de produtos líquidos durante a pirólise. O alto poder calorífico (20,342 MJ/kg) indica a aplicação da borra de café como uma potencial fonte de energia. A borra de café apresenta uma distribuição granulométrica descrita pelo modelo Sigmóide. As principais estruturas que compõe a borra de café foram descritas pela espectroscopia FT-IR, enquanto informações sobre a superfície da partícula da mesma foi determinada pela MEV.

Os ensaios termogravimétricos foram úteis para a compreensão do comportamento da pirólise para a borra de café, em que a curva DTG apresenta os picos da devolatilização da composição lignocelulósica: decomposição de extrativos em torno de 585 K; hemicelulose em torno de 640 K; a celulose em torno de 680 K, e lignina na faixa de 550 a 750 K.

A energia de ativação estimada pelos métodos isoconversionais apresentou os seguintes resultados: Kissinger entre 200 e 326 KJ/mol, Ozawa entre 242 e 506 KJ/mol, Starink entre 246 e 522 KJ/mol, K-A-S entre 245 e 521 KJ/mol, Friedman entre 258 e 625 KJ/mol, F-W-O entre 242 e 506 KJ/mol e Miura Maki entre 233 e 489 KJ/mol. Nota-se que todos os métodos apresentaram energias de ativação bem próximas, com exceção de Kissinger que obteve os menores resultados, como esperado. O modelo de reação global assume que durante toda a pirólise ocorre apenas uma reação obtendo-se uma energia de ativação entre 38 e 191 kJ/mol, o que não corresponde a dados experimentais estudados. As estimativas obtidas pelo modelo de reações paralelas independentes apresentam uma boa adequação aos dados experimentais, sendo: extrativos (162-205 kJ/mol), hemicelulose (198-250 kJ/mol), celulose (137-160 kJ/mol) e lignina (47-51 kJ/mol).

Através de um planejamento de experimentos, observou-se que: quanto menor a taxa de aquecimento e temperatura, maior será o rendimento carvão, enquanto a devolatilização é favorecida à altas taxas de aquecimento e altas temperaturas. Quanto à fase, foi obtido um rendimento máximo de 54%. Após a separação do bio-óleo da fase extrato ácido (aquosa), a análise elementar mostrou um bio-óleo com poder calorífico de até 38,1 MJ/kg, um valor maior que o do bio-diesel, o que ressalta a aplicação deste bio-óleo como fonte renovável de energia.

Os produtos da pirólise da borra de café foram caracterizados quanto a análise elementar e poder calorífico. O carvão apresentou uma distribuição granulométrica descrita pelo modelo RRB, com diâmetro de partícula similar ao da borra de café *in natura*.

As imagens de superfície dos finos de carvão, obtidas por MEV, mostraram que o aumento da temperatura final do processo de pirólise ocasionou a redução da parede que envolve a estrutura celular da borra de café, ocasionando o aumento dos poros do carvão.

Já para o bio-óleo, foram feitas análises de CGMS para a identificação dos principais compostos presentes nesse produto, revelando que houve uma grande quantidade de cafeína no mesmo, o que demonstra que o bio-óleo da borra de café foi semelhante ao encontrado na literatura com relação a composição de ácidos graxos presentes no óleo da borra. Sendo assim, essa grande quantidade de cafeína encontrada no bio-óleo indica que esta foi apenas volatilizada, mostrando-se muito resistente à degradação térmica.

Diante dos resultados apresentados, o bio-óleo e o carvão obtidos através da pirólise da borra de café apresentaram características relevantes para obtenção de energia renovável, devido ao alto poder calorífico.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKAHIRA, T., SUNOSE, T., Joint convention of four electrical institutes, **Research Report Chiba Institute and Technology**, v. 16, p. 22–31, 1971.

ALBUQUERQUE JÚNIOR, E. C.; MÉNDEZ, M. O. A., COUTINHO, A. R.; FRANCO, T. T. Removal of cyanobacteria toxins from drinking water by adsorption on activated carbon fibers. **Materials Research**, v. 11, p. 371-380, 2008.

ALMEIDA, D. T. L.; SPAGARINO, G. **Estudo da viabilidade de produção de biodiesel a partir de óleo de borra de café extraído com etanol**. Dissertação. 2012 (Graduação em engenharia) Universidade de São Paulo. 2012.

ALMEIDA, Marlon Brando Bezerra de. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gásóleo em craqueamento catalítico**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Março, 2008.

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

ANTAL JR., M. J.; ALLEN, S. G.; DAI, X.; SHIMIZU, B.; TAM, M. S.; GRONLI, M. Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 4024-4031, 2000.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO CAFÉ (ABIC). **História**. Disponível em: <<http://www.abic.com.br>>. Acesso em: 01 de fevereiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004: resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 1987.

BALLESTEROS, Lina F.; TEIXEIRA, José A. e MUSSATTO, Solange I. Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. **Food and Bioprocess Technology**, May 2014.

BARCELOS, Kamilla Malverdi. **Análise do Potencial do Leito de Jorro como Reator para Pirólise da Casca de Coco: Estudo Experimental E Simulação Via CFD**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Energia, Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2016.

BARROZO, M.; ACHCAR, J.; SARTORI, D.; FREIRE, J. Discrimination of equilibrium moisture equations for soybean using nonlinearity measures. **Drying Technology**, v. 14, p. 1779-1794, 1996.

BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis: practical design and theory**. 2^a. ed. Burlington: Academic Press, 2013. 365 p.

BENEVIDES, Lorena Coelho. **PIRÓLISE DO BAGAÇO DE LARANJA: ANÁLISE CINÉTICA DOS ESTÁGIOS DE SECAGEM E DEVOLATIZAÇÃO**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2015.

BIZZO, Waldir A., **Geração distribuição e utilização de vapor**. Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, Campinas, 2003.

BORGES, Wesley da Silva. **Aproveitamento de Efluente Gorduroso Gerado por Abatedouro e Frigorífico para Produção de Biossurfactante**. Uberlândia – UFU, 2011.

BRAGA, R.M.; **Pirólise Rápida Catalítica do Capim Elefante Utilizando Materiais Mesoporosos e Óxidos Metálicos para Deoxigenação em Bio-Óleo**. Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN, RN), 2012.

BRIDGWATER, A.V., 2003, “Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass”, **Chemical Engineering Journal**, v. 91, pp. 87-102.

BRIDGWATER, Anthony. V. Biomass fast pyrolysis. **Thermal Science**, v. 8, p. 21-49, 2004.

BRIDGWATER, T., 2006, “Review: Biomass for energy”, **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, pp. 1755-1768.

BRINK, D. L., and MASSOUDI, M. S. (1978). A flow reactor technique for the study of wood pyrolysis, **J. Fire Flammability**, 9, 176–182.

CAMARGO, F. L. **Estudo da pirólise rápida de bagaço de cana em reator de leito fluidizado borbulhante**. Tese de doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

CANTOR, C. R.; SCHIMMEL, P. R. **Biophysical Chemistry: Part I**. San Francisco: W. H. Freeman and Company, 1980.

CARDOSO, Cássia Regina. **Efeito da temperatura e da adição de sais inorgânicos na pirólise analítica de resíduo de tabaco**. 2012. 216 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

CASTRO, Cíntia Soares de. **Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, v. 82, p. 1051-1063, 2002.

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

CHUN, Y.; SHENG, G.; CHIOU, C.T.; XING, B. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. **Environmental Science & Technology**, v. 38, p. 4649-4655, 2004.

COELHO, L. S., MARIANI, V. C., Improved Differential Evolution algorithms for handling economic dispatch optimization with generator constraints, **Energy Conversion and Management**, v. 48, p. 1631–1639, 2007.

CONESA, J. A., CABALLERO, J. A., and REYES-LABARTA, J. A. (2004). Artificial neural network for modeling thermal decompositions, **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, 71, 343–352.

CONSELHO DOS EXPORTADORES DE CAFÉ DO BRASIL (Cecafé). **Mercado Cafeeiro**. Disponível em: <<http://www.cecafe.com.br>>. Acesso em: 01 de fevereiro, 2017.

CRUZ, R; BAPTISTA, P; CUNHA, S; PEREIRA, J. A. e CASAL, S.. Carotenoids of lettuce (*Lactucasativa L.*) grown on soil enriched with spent coffee grounds, **Molecules** **17** (2012) 1535–1547.

DI BLASI, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis, **Prog. Energy Combust. Sci.**, 34 (2008), 47–90.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). **A espectroscopia na região do infravermelho e algumas aplicações**. Embrapa Instrumentação, São Carlos, 2010.

FAAIJ, A. P. C. Biomass combustion. In: **Enciclopedia of Energy**. Nova Iorque, 2004, p. 175-191.

FAGBEMI, L.; KHEZAMI; CAPART, R. Pyrolysis products from different biomasses: applications to the thermal cracking of tar. **Applied Energy**, London, v. 69, p. 293-309, 2001.

FARIA, L. J. G. **Análise Experimental do Processo de Secagem de Urucum (*Bixa Orellana L.*) em Leito Fixo**. Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1998.

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

FERREIRA, Nathália de Lima. **Pirólise de Biomassa Lignocelulósica Utilizando Diferentes Catalisadores para Produção de Bio-Óleo**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

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

FIORINI, Edval de Jesus; DAMIANI, Furio; TATSCH, Peter Jürgen. **Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR**. Universidade Estadual de Campinas, 2000.

FONSECA, A. C. C. da, **Produção de Carvão Ativado Utilizando como Precursor Borra de Café e sua Aplicação na Adsorção de Fenol**. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

FRIEDMAN, H. L., Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry, **J. Polym. Sci. Part C – Polym. Symp.**, v. 183, 1964.

GOMÉZ, C. J., MANYÁ, J. J., VELO, E., and PUIGJANER, L. (2004). Further applications of a revisited summative model for kinetics of biomass pyrolysis, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 43, 901–906.

GONZÁLES, J. F., ENCINAR, J. M., CANITO, J. L., SABIO, E., and CHACÓN, M. (2003). Pyrolysis of cherry stones: Energy uses of the different fractions and kinetic study, **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, 57, 165–190.

GRONLI, M., ANTAL, M. J., and VÁRHEGYI, G. (1999). A round-robin study of cellulose pyrolysis kinetics by thermogravimetry, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 38, 2238–2244.

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

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

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalyst, and engineering. **Chemical Reviews**, Washington, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, Sept. 2006.

INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION (ICO), **Annual Review 2015/2016**. Disponível em: <<http://www.ico.org/news/annual-review-2012-13-e.pdf>> Acesso em: 01 de fevereiro, 2017).

JAHIRUL, M. I.; RASUL, M. G.; CHOWDHURY, A. A.; ASHWATH, N. Biofuels Production through Biomass Pyrolysis - A Technological Review. **Energies** v. 5, p. 4952-5001, 2012.

KELKAR, Shantanu; SAFFRON, Christopher M.; CHAI, Li; BOVEE, Jonathan; STUECKEN; Thomas R., GAREDEW, Mahlet; LI; Zhenglong; KRIEGEL, Robert M. Pyrolysis of spent coffee grounds using a screw-conveyor reactor. **Fuel Processing Technology**, September 2015.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H-P.; BOHN, A. Celulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie**, n. 44, p. 3358-3393, 2005.

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

LI, Xiaofeng; STREZOV, Vladimir; KAN, Tao. Energy recovery potential analysis of spent coffee grounds pyrolysis products. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**. Sydney, p. 79-87. 1 set. 2014.

LI, Z., ZHAO, W., MENG, B., LIU, C., ZHU, Q., ZHAO, G.. Kinetic study of corn straw pyrolysis: Comparison of two different three-pseudo-component models, **Bioresource Technol.** 99 (2008), 7616-7622.

LIRA, T.S., BARROZO, M.A.S., ASSIS, A.J., 2009. Concurrent moving bed dryer modelling: sensitivity of physicochemical parameters and influence of air velocity profiles. **Appl. Therm. Eng.** 29, 892–897.

LOBATO, F. S., STEFFEN JR., V., ARRUDA, E. B., BARROZO, M. A. S., Estimation of drying parameters in rotary dryers using differential evolution, **Journal of Physics: Conference Series**, v. 135, 2008.

LV, P.M.; XIONG, Z.H.; CHANG, J.; WU, C.Z.; CHEN, Y.; ZHU, J.X. An experimental study on biomass air–steam gasification in a fluidized bed. **Bioresources Technology**, v. 95, p. 95-101, 2004.

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

MATOS, A. T. **Tratamento de resíduos Agroindustriais. Curso sobre tratamentos de resíduos agroindústrias**. Universidade Federal de Viçosa. Maio, 2005.

MATOS, L. J. B.; COSTA, E.; LIMA, L. P.; FERNANDES, F. A. N. Estudo comparativo da extração do óleo da borra do café. **Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação**. Maceió, 2010.

MAZLAN, Mohammad Amir Firdaus, UEMURA, Yoshimitsu, OSMAN, Noridah B., YUSUP, Suzana. Fast pyrolysis of hardwood residues using a fixed bed drop-type pyrolyzer. **Energy Conversion and Management**, 98 (2015) 208–214.

MCCLELLAN, A.; DEENIK, J.; UEHARA, G.; ANTAL, M. Effects of Flash Carbonized Macadamia Nutshell Charcoal on Plant Growth and Soil Chemical Properties. **The ASA-CSSA-SSSA International Annual Meetings**, November 4-8, 2007.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass: overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 37–46, 2002.

MENA, Laidy Esperanza Hernandez, **Estudo experimental da pirólise lenta de Bambu (*Dendrocalamus giganteus* Munro) e caracterização do carvão vegetal**. (Dissertação de Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

MESA, J. M.; ROCHA, J. D.; OLIVARES, E.; BARBOZA, L. A.; BROSSARD, L. E.; BROSSARD JUNIOR, L. E. Pirólise Rápida em Leito Fluidizado: uma Opção para Transformar Biomassa em Energia Limpa. **Revista Analytica**, Maio 2003, Nº 04.

MESA-PÉREZ, J.M., CORTEZ, L.A.B., ROCHA, J.D., BROSSARD-PEREZ, L.E., OLIVARES-GÓMEZ, E., Unidimensional heat transfer analysis of elephant grass and sugar cane bagasse slowpyrolysis in a fixed bed reactor, **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 565–575 , 2005.

MILHEA, Mathieu, STEENEA, Laurent van de, HAUBEB, Michael, COMMANDREA, Jean-Michel, FASSINOVA, Wanignon-Ferdinand, FLAMANT, Gilles. Autothermal and allothermal pyrolysis in a continuous fixed bed reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 103, (2013), 102–111.

MIN, F., ZHANG, M., CHEN, Q., Non-isothermal Kinetics of Pyrolysis of Three Kinds of Fresh Biomass, **Mar. Journal of China University of Mining & Technology**, v. 17, 2007.

MIRANDA, Mara Rúbia da Silva. **Bagaço do sorgo: estimativa de parâmetros cinéticos e pirólise analítica**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

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

MONTGOMERY, D. C. – **Design and analysis of experiments**. 6 ed. USA: John Wiley & Sons, 2005.

MOREIRA, Renata. **Estudo da pirólise lenta da casca da castanha de caju**. Dissertação de mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2015.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo, Ieditora, 2002.

MOURA, C. L. de; MOREIRA, I. C.; LIMA, L. F. De e SAKANAKA, L. S.. Extração E Caracterização da Composição Lipídica da Borra de Café Robusta e Arábica. **XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, FAURGS – Gramado/RS, outubro 2016.

MUI, E. L. K., CHEUNG, W. H., LEE, V. K. C., and MCKAY, G. (2008). Kinetic study on bamboo pyrolysis, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 47, 5710–5722.

MURTHY, P. S.; NAIDU, M. M. **Sustainable management of coffee industry by-products and value addition – A review**. Resources, Conservation and Recycling, v. 66, p. 45-58, 2012.

NA, D., YU-FENG, Z., YAN, W., Thermogravimetric analysis and kinetic study on pyrolysis representative medical waste composition, **Waste Management**, v. 28, p. 1572–1580, 2008.

NATARAJAN. E; SUNDARAM. E,G., Pyrolysis of Rice Husk in a Fixed Bed Reactor, **International Scholarly and Scientific Research & Innovation**, Vol. 3(8), p. 959-963, 2009.

NIU, Huichang; LIU, Naian. Thermal decomposition of pine branch: Unified kinetic model on pyrolytic reactions in pyrolysis and combustion. **Fuel**, Hefei, p.339-345, 06 ago. 2015.

OLIVEIRA, Thiago José Pires, **Pirólise rápida de casca de soja: desenvolvimento do reator de leito fluidizado, análise do bio-óleo e do vapor obtido na pirólise analítica**. 2015. 181 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

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

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

OUDIA, A.; MÉSZÁROS, E.; SIMÕES, R.; QUEIROZ, J.; JAKAB, E.; Pyrolysis-GC/MS and TG/MS Study of Mediated Laccase Biodelignification of Eucalyptus globulus Kraft Pulp, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. Vol.78, p.233-242, 2007.

PACIONI, Tatiana Ramos. **GASEIFICAÇÃO DE BIOCHARS DE BAGAÇO DE MAÇÃ E DE BORRA DE CAFÉ COM CO₂: ESTUDO CINÉTICO**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

PATTIYA, A. A bio-oil production via fast pyrolysis of biomass residues from cassava plants in a fluidised-bed reactor. **Bioresource Technology**. Vol. 102, p. 1959-1967, 2011.

PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S. **Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry**. Third Edition, 2001.

PEREIRA, André Luís Sousa. **Extração de Nanocelulose de Fibras Vegetais**. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

PEREIRA, Cristiane Ansbach; SCHNITZLER, Egon e CARVALHO FILHO, Marco Aurélio da Silva. **Estudo termoanalítico (TG, DTG e DSC) dos cafés *in natura* e processados**. Publ. UEPG Ci. Exatas Terra, Ci. Agr. Eng., Ponta Grossa, 11 (1): 61-66, abr. 2005.

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

PRICE, V., STORN, R.M., LAMPINEN, J.A., Differential Evolution: A Practical Approach to Global Optimization, **Springer**, New York, 1995.

RADMANESH, R., COURBARIAUX, Y., CHAOUKI, J., and GUY, C. (2006). A unified lumped approach in kinetic modeling of biomass pyrolysis, **Fuel**, 85, 1211–1220.

RAO, T. R., and SHARMA, A. (1998). Pyrolysis rates of biomass materials, **Energy**, 23, 973–978.

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

RICHARDSON, J.; BJORHEDEN, R.; HAKKILA, P.; LOWE, A. T.; SMITH, C. T. **Bioenergy from sustainable forestry: guiding principles and practice**. Forestry Sciences, 2002.

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

ROBERTS, F., and CLOUGH, G. (1963). **Thermal decomposition of wood in an inert atmosphere**, in 9th Symposium (International) on Combustion, 158–166, Academic, New York.

ROCHA, C. C.; REIS, A.; CHAVES, A. R. M. Caracterização qualitativa de ácidos graxos como componentes dos óleos de grão de café verde, café torrado e borra de café. In: SIMPÓSIO DE PESQUISAS DO CAFÉ DO BRASIL, 8, 2013, Salvador. **Anais eletrônicos:** Salvador, 2013.

ROCHA, J.D. 1997, **Bio-óleo por hidropirólise de biomassa como precursor de materiais carbonosos.** Tese de Doutorado, Orientadores: Carlos Alberto Luengo, Maria Helena Robert. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP, Brasil.

RODRIGUES, L. A.; RIBEIRO, L. A. S.; THIM, G. P., FERREIRA, R. R.; ALVAREZ-MENDEZ, M. O., COUTINHO, A. R. Activated carbon derived from macadamia nut shells: an effective adsorbent for phenol removal. **Journal of Porous Materials**, v.. 20, p. 619-627, 2013.

RODRIGUES, M. I. e IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: uma estratégia seqüencial de planejamentos**, Campinas, SP, Casa do Pão Editora, 2005.

ROWEL, R. M. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. 1a. ed. Boca Raton, Flórida: Taylor & Francis, 2005. 473p.

SÁNCHEZ, C. G; CAMPO, E.R.B., **Tecnologia da gaseificação**. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, p. 5-2, 5-17, 2003.

SANCHEZ, M. E., OTERO, M., GÓMEZ, X., MORÁN, A., Thermogravimetric kinetic analysis of the combustion of biowastes, **Renewable Energy**, v. 34, p. 1622–1627, 2009.

SANTANA, Elza Brandão. **Análise Experimental do Comportamento Fluidodinâmico e da Secagem de Sementes de Linhaça (*Linum usitatissimum* L.) em Leito de Jorro**. Belem – UFP, 2011. Dissertação (Mestrado).

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

SANTOS, K.G., LIRA, T. S., GIANESELLA, M., LOBATO, F. S., MURATA, V.V., BARROZO, M.A.S.. Bagasse Pyrolysis: A Comparative Study of kinetic models. **Chem. Eng. Commun.** 199 (2012a), 109-121.

SANTOS, K. G.; MALAGONI, R. A.; LIRA, T. S.; MURATA, V.V. ; BARROZO, M.A.S.. Isoconversional Kinetic Analysis of Pyrolysis of Sugarcane Bagasse. **Materials Science Forum (Online)**, 727-728 (2012b), 1830-1835.

SANTOS, K. G., LOBATO, F. S., LIRA, T. S., MURATA, V. V., BARROZO, Marcos A. S. Sensitivity analysis applied to independent parallel reaction model for pyrolysis of bagasse. **Chemical engineering research and design**, 90, (2012), 1989–1996.

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

SANTHOSH, G., TIEN, R. P. C., GHEE, A. H., Thermal decomposition kinetics of ammonium dinitramide–guanylurea dinitramide mixture analyzed by isoconversional methods, **Thermochimica Acta**, v. 480, p. 43–48, 2008.

SENNECA, O., Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels, **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 87–97, 2007.

SHIH, Y., A study of the fiber obtained from the water bamboo husks, **Bioresource Technology**, v. 98, p. 819–828, 2007.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental.** 5 ed. Bookman, 2002.

STARINK, M. J., A New Method for the Derivation of Activation-Energies from Experiments Performed at Constant Heating Rate, **Thermochim. Acta**, v. 288, p. 97, 1996.

STARINK, M. J., Activation energy determination for linear heating experiments: deviations due to neglecting the low temperature end of the temperature integral, **J. Mater. Sci.**, v. 42, p. 483- 489, 2007.

STARINK, M. J., The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, **Thermochim. Acta**, v. 404, p. 163, 2003.

STOLAREK, P., LEDAKOWICZ, S., Pyrolysis kinetics of chitin by non-isothermal thermogravimetry, **Thermochimica Acta**, v. 433, p. 200–208, 2005.

STORN, R.M., PRICE, V., LAMPINEN, J.A., Differential Evolution - a practical approach to global optimization. **Springer - Natural Computing Series**, 2005.

STREZOV, X. Li, V., KAN, T., Energy recovery potential analysis of spent coffee grounds pyrolysis products, **J. Analyt. App. Pyrol.** Vol. 110, 79-87, 2014.

TOLES, C. A.; MARSHALL, W. E.; JOHNS, M. M. Phosphoric Acid Activation of Nutshells for Metals and Organic Remediation: Process Optimization. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 72, p. 255-263, 1998.

TSAI, W.; LIU, S.; HSIEH, C. Preparation and fuel properties of biochars from the pyrolysis of exhausted coffee residue. **Journal Od Analytical And Applied Pyrolysis**, p. 63-67, 2011.

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

VARDON, D. R.; MOSER, B.R.; ZHENG, W.; WITKIN, K.; EVANGELISTA, R.L.; STRATHMANN, T.J.; RAJAGOPALAN, K.; SHARMA, B.K. Complete Utilization of Spent Coffee Grounds to Produce Biodiesel, Bio-Oil, and Biochar. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, AUGUST 2013.

VARHEGYI, G., ANTAL Jr., M. J., SZEKELY, T., and SZABO, P. (1989). Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugar cane bagasse. **Energy Fuels**, 3, 329-335.

VIEIRA, B. C. N.; SANTOS, K. G.; BARROZO, M. A. S.; MUTTONI, N.; MURATA, V. V. **Estimativa da energia de ativação global da pirólise de bagaço de cana empregado métodos isoconversionais**. XV Jornada em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Abril 2010.

WENDLAND, W. W. **Thermal Analyses**, Third Edition. New York, John Wiley and Sons, 1986.

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, p. 1-33, 2011.

WILLIAMS, P. T., and BESLER, S. (1993). The pyrolysis of rice husks in a thermogravimetric analyser and static batch reactor. **Fuel**, 72, 151–159.

XAVIER, Thiago Padovani. **Contribuições para a pirólise da casca de macadâmia em leito de Jorro Cônico**. 2016. 160 f. Tese (Doutorado) – UFU- Uberlândia, 2016.

XIAO, H., MA, X., LAI, Z., Isoconversional kinetic analysis of co-combustion of sewage sludge with straw and coal. **Applied Energy**, v. 86, p. 1741–1745, 2009.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Convers Manage**, Vol. 45, p. 651 – 671, 2006.

YANG, H., YAN, R., CHEN, H., LEE, D. H., ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, vol. 86, p. 1781 – 1788. 2007.

YAO, F., WU, Q., LEI, Y., GUO, W., XU, Y., Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis, **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 90-98, 2008.

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

ZANATTA, E. R.; SCHEUFELLE, F. B.; REINEHR, T. O.; SILVA, E. A.; SANTOS, J. O., Estudo Cinético De Decomposição Térmica da Celulose. **Revista Eletrônica Científica Inovação e Tecnologia**, Vol. 1, N. 05, 2012.

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

ZHANG, Y., JIN, B., ZHONG, W., Experimental investigation on mixing and segregation behavior of biomass particle in fluidized bed, **Chemical Engineering and Processing**, v. 48, p. 745–754, 2009.

ZHU, W.; SONG, W.; LIN, W. Catalytic gasification of char from co-pyrolysis of coal and biomass. **Fuel Processing Technology**. v. 89, n. 9, p. 890-896, 2008.