



JOÃO PAULO GONÇALVES MARTINS

PIRÓLISE DE CASCA DE PEQUI

LAVRAS – MG

2019

JOÃO PAULO GONÇALVES MARTINS

PIRÓLISE DE CASCA DE PEQUI

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

Prof.^a. Dr.^a. Zuy Maria Magriotis
Orientadora

Prof. Dr. Tiago José Pires de Oliveira
Coorientador

LAVRAS – MG

2019

JOÃO PAULO GONÇALVES MARTINS

PIRÓLISE DE CASCA DE PEQUI

PYROLYSIS OF PEQUI PEEL

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

APROVADA em 10 de junho de 2019.

Dr^a. Zuy Maria Magriotis – UFLA

Dr. Tiago José Pires de Oliveira – UFLA

Dr^a. Cristiane Alves Pereira – UFLA

Dr^a. Lidja Dahiane Menezes Santos Borél – UFLA

Prof^a. Dr^a. Zuy Maria Magriotis
Orientadora

Prof. Dr. Tiago José Pires de Oliveira
Coorientador

LAVRAS – MG

2019

AGRADECIMENTOS

Gratidão define este momento e a tantos sou grato.

A Deus por ser meu sustento e fortaleza, à Nossa Senhora Aparecida, minha advogada e protetora.

À minha família por todo apoio, cuidado e esforço para realização deste sonho.

À Universidade Federal de Lavras, que se tornou minha segunda casa, e, em especial, aos mestres, com quem aprendi lições que levarei para toda a vida.

Aos meus orientadores, professora Zuy e professor Tiago, pelos ensinamentos, confiança, atenção e amizade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo suporte financeiro.

Aos Laboratórios: Química da Madeira (Departamento de Ciências Florestais), Gestão de Resíduos Químicos (Diretoria do Meio Ambiente) e Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME), da Universidade Federal de Lavras, pela realização das análises. À Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pela realização das pirólises analíticas.

Ao Laboratório de Catálise e Biocombustíveis (LCAB) da UFLA, onde o trabalho foi desenvolvido, e aos colegas de laboratório pelo auxílio, convivência e amizade.

É pouco o espaço para o tanto que tenho a agradecer. Enfim, fica aqui o meu muito obrigado a cada um que fez parte de minha vida. Suas orações e torcida foram fundamentais!

*“Não tentes ser bem sucedido, tenta antes ser um
homem de valor.” (Albert Einstein)*

RESUMO GERAL

Uma vez que a busca por fontes de energias alternativas e renováveis torna-se crescente, o aproveitamento energético de biomassas, como os resíduos agroindustriais, por processos termoquímicos, tem sido bastante atrativo. Dentre os processos de termoconversão, destaca-se a pirólise. A pirólise é uma forma de converter a biomassa em energia e ocorre pela decomposição térmica direta de seus componentes, na ausência parcial ou total de oxigênio. Este processo de conversão é responsável pela geração de produtos que podem ser considerados importantes fontes renováveis de energia e produtos químicos. Desse modo, o presente trabalho vem contribuir para o melhor entendimento do processo pirólise da casca de pequi, bem como caracterizar os produtos obtidos, com o intuito de identificar as potencialidades deste resíduo na produção de energia. Os resultados revelaram que o processo de pirólise da casca de pequi apresenta-se como uma alternativa viável para o aproveitamento deste resíduo, agregando valor e reduzindo o impacto ambiental causado pela disposição inadequada de materiais lignocelulósicos. Além disso, as frações líquida (bio-óleo) e sólida (biocarvão) obtidas da pirólise evidenciaram ser futuras fontes de energia e de matérias primas de grande interesse na indústria química e com valor econômico agregado.

Palavras-chave: Biomassa lignocelulósica; Bio-óleo; Cinética de decomposição; Micropirólise; Reator de fluxo contracorrente.

GENERAL ABSTRACT

Since the search for alternative and renewable sources of energy is increasing, the energy utilization of biomass, such as agroindustrial waste, by thermochemical processes has been quite attractive. Among the processes of thermoconversion, pyrolysis stands out. Pyrolysis is a form of converting biomass into energy and occurs by the direct thermal decomposition of its components, in the partial or total absence of oxygen. This conversion process is responsible for the generation of products that can be considered important renewable sources of energy and chemicals. In this way, the present work contributes to a better understanding of the pyrolysis process of pequi shell, as well as to characterize the products obtained, in order to identify the potential of this residue in the energy production. The results showed that the pyrolysis process of pequi peel is a viable alternative for the use of this residue, adding value and reducing the environmental impact caused by the inadequate disposal of lignocellulosic materials. In addition, the liquid (bio-oil) and solid (bio-carbon) fractions obtained from pyrolysis proved to be future sources of energy and raw materials of great interest in the chemical industry and with added economic value.

Keywords: Lignocellulosic biomass; Bio-oil; Decomposition kinetics; Micropyrolysis; Countercurrent flow reactor.

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	
1	INTRODUÇÃO 8
2	REFERENCIAL TEÓRICO 8
2.1	Biomassa 8
2.1.1	Componentes da biomassa lignocelulósica 9
2.1.2	Pequi 10
2.2	Processos de conversão termoquímicos 10
2.2.1	Combustão 10
2.2.2	Gaseificação 11
2.2.3	Pirólise 11
2.3	Pirólise analítica 12
2.4	Cinética de decomposição térmica 12
2.4.1	Modelos de reação global 13
2.4.1.1	Modelo de Friedman 14
2.4.1.2	Modelo de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 15
3	OBJETIVOS 16
3.1	Objetivo geral 16
3.2	Objetivos específicos 16
	REFERÊNCIAS 17
SEGUNDA PARTE	
	ARTIGO 1 – Estudo do processo de pirólise da casca de pequi: análise de decomposição térmica e caracterização dos produtos obtidos 20

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

Ao contrário dos combustíveis fósseis, a biomassa lignocelulósica pode ser usada de forma ambientalmente sustentável, pois é a maior fonte renovável de energia e a única que, efetivamente, absorve energia solar e converte em energia química, podendo ser empregada na produção de combustíveis líquidos, sólidos e gasosos. Caso essa energia não seja aproveitada em processos tecnológicos, retornará ao ambiente por meio da digestão e putrefação das plantas (ROSILLE-CALLE; BAJAY; ROTHMAN, 2005; SANTOS *et al.*, 2015).

Uma alternativa para o reaproveitamento de biomassa e a produção de combustíveis renováveis são os processos termoquímicos. Dentre esses processos, destaca-se a pirólise. A pirólise é uma forma de converter biomassa em energia visando à produção de líquidos, sólidos e gases (BRIDGWATER, 2012). No caso dos combustíveis líquido e sólido, estes podem ser chamados de bio-óleo e biocarvão (carvão vegetal), respectivamente.

Estudos sobre o aperfeiçoamento do processo de pirólise têm sido amplamente desenvolvidos com o objetivo de maximizar a produção de bio-óleo, que possa servir como matéria-prima para indústria química e como substituto dos combustíveis derivados do petróleo (SANTOS *et al.*, 2015).

Sendo assim, dentro de uma das linhas de pesquisa do Laboratório de Catálise e Biocombustíveis do Departamento de Engenharia (DEG/UFLA), este trabalho teve como objetivo o estudo do processo de pirólise da casca de pequi, visando a obtenção de bio-óleo como um produto de maior densidade energética.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Biomassa

O termo biomassa engloba todo material orgânico não fossilizado e biodegradável de origem vegetal ou animal, incluindo subprodutos e resíduos (UNFCC, 2005). A biomassa constitui a mais promissora fonte alternativa para o suprimento de energia devido ao fato de ser uma fonte de carbono renovável: o CO₂ emitido durante sua queima é absorvido por plantas no

processo de fotossíntese (DEMIRBAS; BALAT; BALAT, 2011). A utilização da biomassa é considerada promissora para produção de biocombustíveis.

A biomassa lignocelulósica é de origem vegetal e recebe essa denominação pois é constituída principalmente por carboidratos de celulose e hemiceluloses, lignina e extrativos orgânicos e minerais inorgânicos (BENTSEN; FELBY; THORSEN, 2014).

2.1.1 Componentes da biomassa lignocelulósica

O conhecimento das propriedades dos principais constituintes da biomassa lignocelulósica é importante para o entendimento do processo de pirólise, pois é por meio da degradação térmica desses polímeros que se obtém os produtos líquido, sólido e gasoso.

A celulose, principal componente da biomassa lignocelulósica, é um polissacarídeo linear e cristalino, constituído por unidades de glicose (BROWN, 2011). A degradação majoritária da celulose ocorre entre 240 e 390°C (VAMVUKA *et al.*, 2003).

As hemiceluloses são uma mistura de vários monossacarídeos polimerizados, como glicose, manose, galactose, xilose e arabinose, e ácidos urônicos e o segundo grupo componente em maior quantidade. As hemiceluloses são compostos amorfos e sua degradação majoritária ocorre entre 160 e 360°C (CHENG, 2010; VAMVUKA *et al.*, 2003). A junção das hemiceluloses mais celulose é denominada holoceluloses (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006).

A lignina, o terceiro componente em maior quantidade, é uma macromolécula amorfa polifenólica, constituída por unidades de fenil-propano com grupos substituintes de hidroxila e radicais metóxi e funciona como um ligante para aglomeração da celulose e hemiceluloses (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006; MOHAN; PITTMAN JÚNIOR; STEELE, 2006). A decomposição da lignina é gradual e ocorre entre 200 e 850°C (VAMVUKA *et al.*, 2003).

Os extrativos orgânicos são compostos que podem ser extraídos utilizando solventes polares (água, álcool) ou solventes apolares (hexano, tolueno) e são constituídos por compostos como terpenos, álcoois, cetonas, derivados de triglicerídeos e hidrocarbonetos alifáticos (CHENG, 2010; MOHAN; PITTMAN JÚNIOR; STEELE, 2006).

Os minerais inorgânicos, como o potássio, cálcio, sódio, silício e fósforo, são aqueles que aparecem sob a forma de cinzas ao final do processo de pirólise (MOHAN; PITTMAN JÚNIOR; STEELE, 2006).

2.1.2 Pequi

O pequizeiro (*Caryocar brasiliense* Camb.) é uma planta frutífera típica do Cerrado. No Brasil, o Cerrado cobre aproximadamente 2 milhões de km² o que representa 23% do território nacional, ocorrendo nos estados de Minas Gerais, Mato Grosso, Goiás, Tocantins, Mato Grosso do Sul, Bahia, Maranhão, Piauí, Rondônia, Distrito Federal e áreas disjuntas de São Paulo (CARRAZZA; D'ÁVILA, 2010).

O consumo do pequi vem aumentando de forma gradativa e se tornando a base da cultura alimentar de várias regiões brasileiras. No ano de 2008 o total de frutos comercializados no estado brasileiro foi de 3.570,24 toneladas, aumentando para 4.513,22 toneladas em 2017 (CEASA-GO, 2019).

O fruto é composto basicamente por caroço (40,24% do fruto em peso), polpa (9,69%), sementes (29,93%) e a casca (20,14%). O aproveitamento do fruto de pequi é praticamente integral: o caroço (com a polpa) é utilizado no preparo de pratos típicos, doces, licores, sorvetes; a polpa é utilizada ainda para extração e fabricação caseira ou industrial de óleo comestível, geleias, doces, licores e ração para alimentação animal; e a amêndoa é usada para consumo *in natura*, na extração de óleo e fabricação de sabão, e na indústria de cosméticos para fabricação de cremes e sabonetes (CARRAZZA; D'ÁVILA, 2010). Entretanto, o consumo deste fruto gera uma enorme quantidade de resíduo casca de pequi que não é aproveitada de forma eficiente.

2.2 Processos de conversão termoquímicos de biomassas lignocelulósicas

Os principais processos de conversão termoquímicos de biomassas lignocelulósicas são a combustão, gaseificação e pirólise. A escolha do tipo de processo a ser empregado, dependerá do objetivo para o qual se destinará o produto final.

2.2.1 Combustão

A combustão é o processo de queima da biomassa para produção de calor. Esse processo é conduzido na presença de ar (excesso de O₂) e sob altas temperaturas (800 a 1000°C). Os produtos obtidos são de difícil estoque, sendo necessária utilização imediata (BRIDGWATER, 2003).

2.2.2 Gaseificação

Na gaseificação, a biomassa é convertida em compostos gasosos que podem ser empregados como gás combustível ou gás de síntese (HIGMAN; VAN DER BURGT, 2003). Esse processo é realizado na presença de agente gaseificante (ar, oxigênio ou vapor de água) e sob elevadas temperaturas (800 a 900°C), com oxidação parcial da biomassa. A desvantagem desse processo é o alto custo de investimento em reatores, transporte e armazenamento dos produtos (BRIDGWATER, 2003).

2.2.3 Pirólise

No processo de pirólise, o calor é utilizado para quebrar as ligações químicas dos componentes da biomassa, transformando-a em compostos líquidos (bio-óleo), sólidos (biocarvão) e gases. Esse processo ocorre na ausência parcial ou total de oxigênio e na faixa de temperaturas de 400 a 650°C (BRIDGWATER, 2012; BIRADAR; SUBRAMANIAN; DASTIDAR, 2014).

Dentre os produtos da pirólise, o bio-óleo apresenta uma grande variedade de compostos organo-oxigenados, o sólido produzido é carbono vegetal residual (biocarvão) e o gás é composto de monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e quantidades menores de hidrogênio e hidrocarbonetos leves (BRIDGWATER, 2003).

Dependendo do tempo de residência dos vapores no interior do reator, da taxa de aquecimento e da temperatura da reação, a pirólise pode ser lenta, convencional ou rápida. Na Tabela 1 estão apresentadas essas classificações.

Tabela 1 – Parâmetros de operação dos tipos de pirólise.

Tipo	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura	Produtos majoritários
Lenta	dias	Muito baixa	400°C	Carvão
Convencional	5 a 30 minutos	Baixa	600°C	Bio-óleo, biocarvão e gases
Rápida	< 2 segundos	Muito alta	~ 500°C	Bio-óleo

Fonte: Adaptado de Bridgwater (2012).

A pirólise rápida é um processo que vem sendo amplamente estudado, visando seu aperfeiçoamento para maximização da produção de bio-óleo. Em geral, para otimizar o processo de pirólise, a biomassa deve apresentar tamanho de partícula pequeno, pois melhora a transferência de calor para o interior da partícula; o tempo de residência dos vapores deve ser curto, pois evita reações secundárias dos produtos na fase gasosa; e o resfriamento dos vapores deve ser rápido, pois maximiza o rendimento de bio-óleo (BRIDGWATER, 2012).

A pirólise de holoceluloses (celulose + hemiceluloses) produz compostos líquidos como o levoglucosan, furfural, furanos, aldeídos e cetonas. Já na pirólise de lignina são formados, majoritariamente, compostos fenólicos (KANAUJIA *et al.*, 2014). Sendo assim, o bio-óleo obtido no processo de pirólise de biomassas lignocelulósicas apresenta uma composição complexa, podendo conter centenas de compostos.

2.3 Pirólise analítica

A pirólise analítica é uma técnica que permite a identificação dos compostos gerados na reação pirolítica de forma direta, ou seja, os vapores produzidos são analisados imediatamente, antes mesmo de serem condensados.

Essa técnica analítica pode ser realizada por meio da micropirólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massas. A palavra “micro” está relacionada ao fato de se utilizar pequenas quantidades de material nesse processo, da ordem de microgramas, o que faz esse método ser rápido (AKALIN; KARAGÖZ, 2014).

A pirólise analítica tem sido utilizada de forma eficaz para o estudo da decomposição dos componentes da biomassa, uma vez que as reações secundárias dos produtos gasosos são praticamente inexistentes (OLIVEIRA; CARDOSO; ATAÍDE, 2015).

2.4 Cinética de decomposição térmica

O estudo cinético de decomposição térmica da biomassa pode ser realizado por meio dos dados da análise termogravimétrica, que mede as variações de massa durante o aquecimento, sob atmosfera inerte, por exemplo o gás N₂ (CAI *et al.*, 2017).

Os métodos que têm sido amplamente utilizados para a determinação de parâmetros cinéticos são os métodos isoconversionais, que são alguns dos modelos cinéticos de reação global. Esses modelos baseiam-se nas hipóteses de que, para uma mesma conversão, a taxa de

reação depende apenas da temperatura e a conversão e os parâmetros cinéticos são independentes da taxa de aquecimento (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

Para esses métodos são necessárias várias curvas cinéticas, obtidas a diferentes taxas de aquecimento, sobre o mesmo valor de conversão, o que permite calcular a energia de ativação para cada ponto de conversão (SLOPIECKA; BARTOCCI; FANTOZZI, 2012). Dessa maneira, espera-se valores constantes de energia de ativação para o caso de um único estado de decomposição e valores variáveis de energia de ativação para um processo de múltiplas etapas (ZHOU *et al.*, 2003).

2.4.1 Modelos de reação global

A taxa correspondente à decomposição térmica do sólido (biomassa) pode ser descrita em termos do produto de duas funções: função dependente da temperatura $k(T)$ e função dependente da conversão $f(\alpha)$, de acordo com a Equação 1 (HU; JESS; XU, 2007; RIEGEL *et al.*, 2008; SANCHEZ *et al.*, 2009).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (1)$$

Em que: t é o tempo, α é o grau de conversão, $d\alpha/dt$ é a taxa do processo isotérmico, $f(\alpha)$ é uma função de conversão que representa o modelo da reação usado, A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação aparente, R é a constante dos gases e T a temperatura. O grau de conversão (α) pode ser definido como a fração em massa da biomassa que foi decomposta, podendo ser expressa conforme a Equação 2 (BROWN; DOLLIMORE; GALWEY, 1980).

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

Em que: m_i é a massa inicial da amostra, m_a é a massa atual e m_f é a massa depois da pirólise.

Em condições não isotérmicas, isto é, a amostra é aquecida a uma taxa constante β (dT/dt), a Equação 1 pode ser reescrita na forma da Equação 3.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k(T)}{\beta} f(\alpha) = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (3)$$

Em que:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \frac{dt}{dT} \quad (4)$$

A função de conversão é expressa por muitos autores como encontra-se representado na Equação 5 (BROWN; DOLLIMORE; GALWEY, 1980).

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

Sendo: n a ordem de reação e $(1 - \alpha)$ a fração restante do material volátil.

Integrando a Equação 3, da temperatura inicial T_0 a T e a conversão de zero a α , obtém-se a Equação 6.

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (6)$$

Na Equação 6, $g(\alpha)$ representa o mecanismo reacional e $f(\alpha)$ pode não ser trivial, uma vez que as reações de pirólise são muito complexas. A integral não possui uma solução analítica, no entanto, pode ser resolvida por soluções algébricas aproximadas por meio de diferentes modelos cinéticos (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

Os modelos cinéticos isoconversionais mais utilizados para estudar a cinética em estado sólido são os modelos de Friedman e Flynn-Wall-Ozawa (FWO).

2.4.1.1 Modelo de Friedman

O modelo de Friedman (1964) é baseado em um método diferencial, podendo ser representado pela Equação 7.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (7)$$

Aplicando o logaritmo neperiano à Equação 7, obtém-se a Equação 8:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

A função de conversão $f(\alpha)$ é mantida constante, logo a degradação da biomassa é independente da temperatura, dependendo apenas da taxa de perda de massa. A partir do coeficiente angular da reta de $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ versus $1/T$, obtém-se da E_a .

2.4.1.2 Modelo de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

O modelo de FWO (FLYNN; WALL, 1966; OZAWA, 1965) assume que a energia de ativação aparente permanece constante durante toda a reação.

Definindo que $x \equiv E_a/RT$ e substituindo na Equação 6, obtém-se a Equação 9.

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} \int_0^{\infty} \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (9)$$

Em que: $p(x)$ é denominado integral de temperatura. Essa integral não apresenta uma solução analítica exata, mas pode ser estimada por meio de uma aproximação proposta por Doyle (1965), conforme Equação 10 (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

$$\log p(x) = -2,315 - 0,4567x, p/20 \leq x \leq 60 \quad (10)$$

Utilizando a aproximação de Doyle para a integral de temperatura e aplicando logaritmo na Equação 9, obtém-se o modelo de FWO representado pela Equação 13.

$$\log(\beta) = \log\left(\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right) - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (13)$$

Em que: $g(\alpha)$ é constante para um determinado valor de conversão.

O coeficiente angular de $-0,4567 \frac{E_a}{R}$ é utilizada para calcular a energia de ativação E_a do gráfico de $\log(\beta)$ versus $1/T$.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Identificar as potencialidades do resíduo casca de pequi na produção de energia por meio do processo de pirólise.

3.2 Objetivos específicos

- Investigar as propriedades físico-químicas da casca de pequi;
- Estudar o processo de decomposição térmica da casca de pequi;
- Avaliar o efeito da temperatura de reação sobre os rendimentos dos produtos;
- Caracterizar as frações líquida e sólida resultantes do processo pirolítico e
- Analisar o bio-óleo obtido em um pirolisador contracorrente e os vapores produzidos na micropirólise.

REFERÊNCIAS

- AKALIN, M. K.; KARAGÖZ, S. Analytical pyrolysis of biomass using gas chromatography coupled to mass spectrometry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 61, p. 11–16, 2014.
- BENTSEN, N. S.; FELBY, C.; THORSEN, B. J. Agricultural residue production and potentials for energy and materials services. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 40, p. 59-73, Feb. 2014.
- BIRADAR, C. H.; SUBRAMANIAN, K. A.; DASTIDAR, M. G. Production and fuel quality upgradation of pyrolytic bio-oil from *Jatropha Curcas* de-oiled seed cake. **Fuel**, v. 119, p. 81-89, Mar. 2014.
- BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemical by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 91, n. 2-3, p. 87-102, Mar. 2003.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68-94, Mar. 2012.
- BROWN, M. E.; DOLLIMORE, D.; GALWAY, A. K. **Reactions in the Solid State, Comprehensive Chemical Kinetics**, 1^a ed., vol. 22, Amsterdam: Elsevier, 1980.
- BROWN, R. C. Introduction to Thermochemical Processing of Biomass into Fuels, Chemicals, and Power. In: **Thermochemical Processing of Biomass**. John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- CAI, J.; HE, Y.; YU, X.; BANKS, S. C.; YANG, Y.; ZHANG, X.; YU, Y.; LIU, R.; BRIDGWATER, A.V. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 309-322, Sep. 2017.
- CARRAZZA L. R.; D'ÁVILA, J. C. C. **Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Pequi**. Brasília – DF. Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN). Brasil, 2010.
- CENTRAIS DE ABASTECIMENTO DE GOIÁS S/A – CEASA-GO. Análise Conjuntural Anual. Disponível em: <<http://www.ceasa.go.gov.br/prestacao-de-contas/plano-de-gest%C3%A3o-ambiental/2-institucional/404-analise-conjuntural-anual.html>>. Acesso em: 10 de janeiro de 2019.
- CHENG, J. **Biomass to renewable energy processes**, Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor & Francis, 2010.
- DEMIRBAS, M. F.; BALAT, M.; BALAT, H. Biowastes-to-biofuels. **Energy Conversion and Management**, n. 4, v. 52, p. 1815-1828, Apr. 2011.
- DOYLE, C. D. Series Approximations to the Equation of Thermogravimetric Data. **Nature**, v. 207, p. 290-291, July 1965.
- FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, n. 1, v. 6, p. 183-195, 1964.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters**, n. 5, v. 4, p. 323-328, May 1966.

HIGMAN, C.; VAN DER BURGT, M. **Gaseification**. Oxford: Gulf Professional Publishing, 2003.

HU, S.; JESS, A.; XU, M. Kinetic study of chinese biomass slow pyrolysis: comparison of different kinetic models. **Fuel**, v. 86, p. 2778-2788, 2007.

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

KANAUIA, P. K.; SHARMA, Y. K.; GARG, M. O.; TRIPATHI, D.; SINGGH, R. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 55-74, Jan. 2014.

MOHAN, D.; PITTMAN JÚNIOR, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy & Fuels**, Washington, v. 20, n. 3, p.848-889, May 2006.

OLIVEIRA, T. J. P.; CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C.H. Fast pyrolysis of soybean hulls: analysis of bio-oil produced in a fluidized bed reactor and of vapor obtained in analytical pyrolysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, n. 1, v. 120, p. 427-438, Apr. 2015.

OZAWA, T. A. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, n. 11, v. 38, p. 1881-1886, Feb. 1965.

RIEGEL, I.; MOURA, A. B. D.; MORISSO, F. D. P.; MELLO, F. S. Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acácia mearnsii* de Wild.) cultivada no rio grande do sul brasil. **Revista Árvore**, v. 32, p. 533-543, 2008.

ROSILLE-CALLE, F.; BAJAY, S. V.; ROTHMAN, H. **Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira**. Campinas: Editora da UNICAMP, p. 339-411, 2005.

SANCHEZ, M. E.; OTERO, M.; GOMEZ, X.; MORAN, A. Thermogravimetric kinetic analysis of the combustion of biowastes. **Renewable Energy**, v. 34, p. 1622-1627, 2009.

SANTOS N. A. V.; MAGRIOTIS Z. M.; SACZK A. A.; FÁSSIO G. T. A.; VIEIRA S. S. Kinetic study of pyrolysis of castor beans (*Ricinuscommunis* L.) presscake: an alternative use for solid waste arising from the biodiesel production. **Energy & Fuels**, v. 29, p. 2351-2357, Dec. 2015.

SLOPIECKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Applied Energy**, v. 97, p. 491-497, Sept. 2012.

UNFCCC. **Clarifications of definition of biomass and consideration of changes in carbon pools due to a CDM project activity**, EB-20, Annex 8, 2005. Disponível em: < <https://cdm.unfccc.int/Reference/Guidclarif/mclbiocarbon.pdf> > Acesso em: 22 fev. 2019.

VAMVUKA, D.; KAKARAS, E.; KASTANAKI, E.; GRAMMELIS, P. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. **The 4th UK Meeting on Coal Research and its Applications**, v. 82, p. 1949–1960, 2003.

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**, n. 1, v. 91, p. 1-33, May 2011.

ZHOU, D.; SCHMITT, E. A.; ZHANG, G. G.; LAW, D.; VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A.; GRANT, D. J. W. Crystallization Kinetics of Amorphous Nifedipine Studied by Model-Fitting and Model-Free Approaches. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, n. 9, v. 92, p. 1779-1792, Sept. 2003.

SEGUNDA PARTE

ARTIGO 1

Estudo do processo de pirólise da casca de pequi:

análise de decomposição térmica e caracterização dos produtos obtidos

João Paulo Gonçalves Martins^a, Tiago José Pires de Oliveira^a, Carlos Henrique Ataíde^b, Zuy Maria Magriotis^{a*}

^a Departamento de Engenharia, Universidade Federal de Lavras, 37200-000

^b Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, 38408-144

* Autor correspondente. Tel: +55 35 3829 1889*

Endereço de e-mail: jpgm.engenharia@gmail.com (J. P. G. Martins); tiago.pires@ufla.br (T. J. P. Oliveira); chataide@ufu.br (C. H. Ataíde); zuy@ufla.br (Z. M. Magriotis)

Artigo a ser submetido para a revista Energy & Fuels

Resumo

No consumo do pequi, gera-se uma quantidade considerável de resíduo (casca), que não é aproveitado de forma eficiente, tanto no uso doméstico quanto industrial. A pirólise pode ser uma alternativa viável para o aproveitamento destes resíduos, convertendo-os em energia, sob a forma de biocombustíveis, e compostos de grande interesse para indústria química. Assim, esse trabalho teve como objetivo identificar as potencialidades do resíduo casca de pequi na produção de bioenergia por meio do processo de pirólise, bem como caracterizar os produtos obtidos. A biomassa foi caracterizada e mostrou-se matéria prima viável para a técnica de pirólise. Com base na análise dos dados de termogravimetria foram realizadas regressões lineares das taxas de aquecimento empregadas (5 a 25°C min⁻¹), segundo os modelos de reação global de Friedman e FWO, para determinação da E_a, obtendo-se valores entre 224,45 e 239,17 kJ mol⁻¹. As temperaturas de pirólise estudadas foram de 400, 500 e 600°C. Na temperatura de 500°C foi obtido o maior rendimento de bio-óleo (43,6%). A classe de compostos de interesse que apresentaram maiores áreas de picos nos cromatogramas dos bio-óleos foram cetonas, furanos, ácidos, álcoois e fenóis. As frações líquida e sólida, obtidas durante o processo, foram caracterizadas e apresentaram potenciais aplicações como insumos para indústria química. Desta forma, o processo de pirólise da casca de pequi apresenta-se praticável para o aproveitamento deste resíduo agroindustrial, agregando valor e reduzindo o impacto ambiental causado pela disposição inadequada de materiais lignocelulósicos.

Palavras-chave: Biomassa lignocelulósica, Bio-óleo, Cinética de decomposição, Micropirólise, Reator de fluxo contracorrente.

1. Introdução

Problemas ambientais e alterações climáticas decorrentes do aquecimento global ocasionados pelas emissões de dióxido de carbono e a demanda crescente de energia têm despertado um enorme interesse para o desenvolvimento de uma fonte segura de combustíveis; com isso, o interesse por fontes renováveis e sustentáveis de energia é crescente.

Uma das alternativas mais promissoras atualmente é o bio-óleo, que pode ser uma alternativa "verde" aos combustíveis atuais. O bio-óleo é obtido a partir de quase todos os tipos de materiais orgânicos, inclusive rejeitos agrícolas, florestais e urbanos.

Diante dessa busca por novas fontes energéticas limpas e renováveis, o resíduo da casca de pequi aparenta-se ter grande potencial para esta finalidade. O pequi (*Caryocar brasiliense*) é um fruto típico do cerrado brasileiro e o seu consumo vem aumentando de forma gradativa, se tornando a base da cultura alimentar de várias regiões brasileiras. O fruto é composto basicamente por caroço (40,24% do fruto em peso), polpa (9,69%), sementes (29,93%) e a casca (20,14%) (CARRAZZA; D'ÁVILA, 2010).

O aproveitamento do fruto de pequi é praticamente integral: o caroço (com a polpa) é utilizado no preparo de pratos típicos, doces, licores, sorvetes; a polpa é utilizada ainda para extração e fabricação caseira ou industrial de óleo comestível, geleias, doces, licores e ração para alimentação animal; e a amêndoa é usada para consumo *in natura*, na extração de óleo e fabricação de sabão, e na indústria de cosméticos para fabricação de cremes e sabonetes. Entretanto, o consumo deste fruto gera uma enorme quantidade de resíduo de casca de pequi. No ano de 2008 o total de frutos comercializados no estado brasileiro foi de 3.570,24 toneladas, aumentando para 4.513,22 toneladas em 2017 (CEASA-GO, 2019).

A pirólise de biomassas lignocelulósicas é uma forma de converter estes resíduos em energia, transformando-os em produtos de maior valor agregado. A pirólise é um processo de decomposição térmica direta dos componentes lignocelulósicos, na ausência total ou parcial de oxigênio, produzindo frações líquida (bio-óleo), sólida (biocarvão) e gases (BRIDGWATER, 2012).

Além de ser uma fonte alternativa de geração de energia, a pirólise é um processo que pode ser aplicado no tratamento e destinação final de resíduos orgânicos, reduzindo, assim, os impactos ambientais que seriam causados pelo descarte inadequado dos mesmos (FAAIJ *et al.*, 2005). Esse processo pode ser realizado em diversos tipos de reatores ou pirolisadores, tais como: reator de leito fluidizado, leito circulante, leito fixo, ablativo e cone rotativo.

A técnica de pirólise analítica pode ser realizada por meio da micropirólise vinculada a cromatografia gasosa e espectrometria de massas, possibilitando a identificação imediata dos compostos gerados nesta reação, evitando, assim, ocorrência de reações secundárias dos produtos gasosos (CARDOSO; ATAÍDE, 2013).

Visando o melhor aproveitamento da biomassa durante o processo de pirólise, é de grande importância o conhecimento da estabilidade térmica da mesma e de parâmetros cinéticos. Para isso, faz-se necessário o estudo cinético de decomposição térmica da biomassa, sendo uma das principais aplicações da análise termogravimétrica (SANTOS *et al.*, 2015).

Para essa análise, dois métodos que têm sido extensivamente usados são os modelos isoconversionais (modelos de reação global) de Friedman (1964) e Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (FLYNN; WALL, 1966; OZAWA, 1965), uma vez que as informações fornecidas pelos mesmos não dependem da predição de uma cinética de reação, além de sua simplicidade.

Considerando a possibilidade do emprego da casca de pequi para a geração de energia e a inexistência de trabalhos na literatura sobre o aproveitamento deste resíduo para fins energéticos, o presente trabalho visa identificar as potencialidades do resíduo casca de pequi na produção de bioenergia por meio do processo de pirólise, bem como caracterizar os produtos obtidos.

2. Materiais e Métodos

2.1. Biomassa

A casca de pequi utilizada nos experimentos e análises foi proveniente da coleta em feiras locais de hortifrutigranjeiro na cidade de Rio Verde (GO – Brasil). A biomassa foi seca, moída (moinho de facas) e classificada granulometricamente ($< 0,15$; $0,15 - 0,25$; $0,25 - 0,36$; $0,36 - 0,43$ e $> 0,43$ mm). As frações utilizadas em cada análise estão especificadas em suas respectivas metodologias.

2.2. Caracterização da biomassa e das frações líquida e sólida resultantes da pirólise

A composição química da casca de pequi foi realizada para quantificar os extrativos, lignina e holoceluloses (celulose + hemiceluloses) presentes na biomassa. O teor de extrativos foi determinado segundo os Métodos Padrão M 3/89 da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel (ABTCP, 1974). O teor de lignina foi obtido de acordo com a metodologia de Gomide e Demuner (1986). O teor de holoceluloses foi obtido por diferença.

A análise imediata foi realizada de acordo com a norma NBR 8112/1986 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1986), com a qual foi possível determinar as porcentagens de umidade, materiais voláteis, cinzas e carbono fixo. O rendimento dos produtos do processo de pirólise depende da quantidade de cada componente presente na biomassa.

Para realizar a análise elementar utilizou-se o equipamento Vario Micro Cube, marca *Elementar*, equipado com detector de condutividade térmica (TCD), obtendo-se os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre; o teor de oxigênio foi obtido por diferença. Nesta análise, foi empregado o método de combustão, em atmosfera de oxigênio puro, para converter os elementos da amostra em gases (CO_2 , H_2O , N_2 e SO_2).

Os procedimentos realizados nas análises imediata e elementar também utilizados para caracterização do biocarvão obtido após a pirólise.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada com a finalidade de obter informações morfológicas da biomassa e do biocarvão. Na etapa de preparação das amostras para análise, as mesmas foram montadas em um suporte *stubs*, com auxílio de fita de carbono dupla face para fixação. A amostra de biomassa foi coberta com uma fina camada de ouro, em um evaporador modelo Union CED 020, para melhor visualização e obtenção das imagens. Na amostra de biocarvão, não foi necessário este procedimento. As amostras foram analisadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura acoplado ao aparelho LEO EVO 40 XVP, sob tensão de 25 KV, para registro das micrografias.

O Poder Calorífico Superior (PCS) da biomassa e do biocarvão foi determinado segundo a norma NBR 8633 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1983), empregando um calorímetro da marca *Parr*. O conhecimento do poder calorífico é importante na etapa de seleção de um material como possível fonte de energia, pois representa a quantidade de energia (calor) liberada em sua combustão completa. No caso do biocarvão, atesta sua potencialidade como combustível sólido para processos industriais.

A biomassa, o biocarvão e o bio-óleo foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho *Bruker Vertex 70V*, na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} , a fim de determinar os grupos funcionais presentes nas amostras. Os espectros da biomassa e do biocarvão foram obtidos por transmitância utilizando pastilhas de KBr (2 mg de amostra em 198 mg de KBr). Já para o FTIR do bio-óleo foi utilizada a técnica de reflectância total atenuada (ATR), na qual se empregou um cristal de seleneto de zinco de múltiplas reflexões.

2.3. Cinética de decomposição térmica da biomassa

A cinética de decomposição térmica da casca de pequi foi determinada utilizando dados das análises de termogravimetria. Estas análises foram realizadas em um analisador termogravimétrico TGA/DTG-60H, marca *Shimadzu*, sob o fluxo contínuo de nitrogênio gasoso (N_2), a uma taxa de 30 mL min^{-1} , utilizando aproximadamente 4 mg de material passando pela peneira de 100 mesh ($< 0,15 \text{ mm}$). O material, previamente seco, foi aquecido a partir da temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) até 900°C para avaliação da degradação térmica.

Cinco taxas de aquecimento foram empregadas: 5, 10, 15, 20 e $25^\circ\text{C min}^{-1}$ na tentativa de minimizar efeitos de transferência de calor e massa nos cálculos de parâmetros cinéticos.

Os dados até a temperatura de 100°C não foram processados, assim, as variações de massa devido à eliminação de água residual não foram consideradas.

Os dados de tempo, massa e temperatura foram empregados nas equações dos modelos de reação global de Friedman (Equação 1) e FWO (Equação 2) para determinação da energia de ativação.

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln[Af(x)] - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

$$\log(\beta) = \log\left(\frac{AE_a}{Rg(x)}\right) - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

Em que: t é o tempo, x é o grau de conversão, dx/dt é a taxa do processo, $f(x)$ é uma função de conversão que representa o modelo da reação usado, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases, T a temperatura, β taxa de aquecimento e $g(x)$ é constante para um determinado valor de conversão.

2.4. Processo de pirólise

A conversão termoquímica da casca de pequi foi realizada em um pirolisador com fluxo contracorrente de N₂, fabricado pela Termolab Equipamentos Ltda (Figura 1).

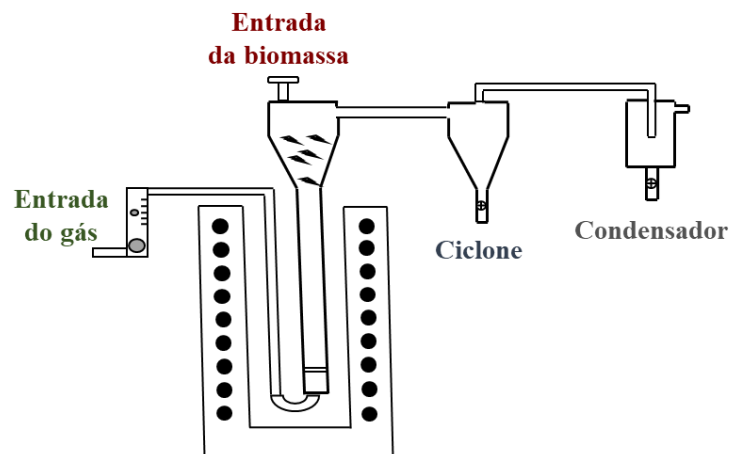


Figura 1 – Esquema do reator de pirólise com fluxo contracorrente.

Os ensaios de pirólise foram realizados nas temperaturas de 400, 500 e 600°C, mantendo-se constante o tamanho de partículas (0,25 – 0,36 mm) e a vazão do gás (1000 cm³ min⁻¹ de nitrogênio). A alimentação da biomassa seca foi realizada por meio de um sistema de alimentação de rosca sem fim, a uma taxa de 0,10 kg h⁻¹, por um período de 40 minutos.

O bio-óleo foi coletado em uma das saídas do condensador, o qual foi mantido a 4°C por meio de um sistema auxiliar de resfriamento. Os vapores não condensáveis foram expelidos pela outra saída do condensador e o biocarvão foi coletado no fundo do reator após o término da reação.

O rendimento percentual mássico (%) dos produtos da pirólise foi determinado por meio das Equações 3, 4 e 5.

$$\eta_{bio-óleo} = \frac{m_{bio-óleo}}{m_{biomassa}} \cdot 100 \quad (3)$$

$$\eta_{biocarvão} = \frac{m_{biocarvão}}{m_{biomassa}} \cdot 100 \quad (4)$$

$$\eta_{gases} = 100 - \eta_{bio-óleo} - \eta_{biocarvão} \quad (5)$$

Em que: $\eta_{bio-óleo}$, $\eta_{biocarvão}$ e η_{gases} referem-se aos rendimentos de bio-óleo, biocarvão e gases, respectivamente, e $m_{biomassa}$, $m_{bio-óleo}$ e $m_{biocarvão}$ são as massas de biomassa pirolisada, bio-óleo e biocarvão, respectivamente.

2.5. Identificação dos compostos do bio-óleo

A identificação qualitativa dos compostos presentes no bio-óleo deu-se por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG/MS) do tipo quadrupolo, modelo 7890A/5975C, marca *Agilent*. O bio-óleo foi diluído em clorofórmio e, posteriormente, filtrado com filtro seringa hidrofóbico no processo de transferência da amostra para o *vial* de análise. A coluna utilizada foi HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm) e o gás de arraste foi o He com fluxo de 1,56 mL min⁻¹. A temperatura do injetor foi mantida a 300°C e a razão de split empregada foi de 1:10. A temperatura inicial do forno do cromatógrafo foi de 40°C até atingir a temperatura final de 250°C, a uma taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹, permanecendo na temperatura final por 10 minutos. Os compostos do bio-óleo foram identificados com base na biblioteca NIST versão 2.0 com índice de similaridade maior que 60%, a fim de aumentar o número de compostos identificados.

2.6. Pirólise analítica – Micropirólise

A micropirólise foi realizada em um micropirolisador CDS. Uma pequena quantidade de casca de pequi foi inserida em um capilar de quartzo.

O gás inerte empregado na micropirólise foi o Hélio (pureza 99,999). A pressão empregada foi de 7 atm e a taxa de aquecimento utilizada nas análises foi a máxima do equipamento ($20^{\circ}\text{C ms}^{-1}$). As temperaturas de reação foram de 400, 500 e 600°C . Após atingir a temperatura final, a resistência permaneceu aquecida por 10 s. As condições de pirólise adotadas, taxa de aquecimento e tempo de aquecimento da resistência foram escolhidas de acordo com o reportado por Qiang *et al.* (2009), Chiantore *et al.* (2009) e Lu *et al.* (2011).

O forno do pirolisador foi programado para permanecer a 75°C na condição de *standby* e ser aquecido a 300°C no momento da pirólise. Após o aquecimento, a temperatura de 300°C foi mantida por 1 min. A linha de transferência pirolisador/cromatógrafo e a válvula do pirolisador permaneceram a 280°C (CARDOSO; ATAÍDE, 2013).

Os vapores gerados na micropirólise de cada amostra foram analisados com o auxílio de um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS QP2010 Plus). A coluna capilar utilizada para as análises foi a Rtx-1701 (60m x 0,25mm x 0,25 μm). Foi utilizado gás Hélio com elevado grau de pureza (99,999) como gás de arraste com fluxo na coluna de $1,00 \text{ mL min}^{-1}$. Durante as análises, a temperatura do injetor foi mantida a 250°C , do forno do pirolisador a 270°C e da fonte de ionização a 275°C . A razão de split empregada foi de 1:90. A programação de temperatura utilizada no forno do cromatógrafo foi a seguinte: temperatura inicial de 45°C até a temperatura final de 280°C , a uma taxa de $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$, e mantido na temperatura final por 10 min.

O processamento de dados foi realizado com a biblioteca de compostos NIST versão 05 e apenas os compostos com índice de similaridade maior que 60% foram registrados (idem item 2.5).

3. Resultados e Discussões

3.1. Caracterização da biomassa

A etapa inicial de utilização de qualquer material como fonte de geração de energia é conhecer suas propriedades físico-químicas, a fim de determinar sua viabilidade para o processo de termoconversão.

Os resultados da análise química, análise imediata e análise elementar da casca de pequi encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Análise Química, Imediata e Elementar da casca de pequi.

Análise Química (%)	
Extrativos	61,90
Holoceluloses	24,35
Lignina	13,75
Análise Imediata (%)	
Umidade	2,84
Materiais voláteis	69,20
Carbono fixo	24,85
Cinzas	3,11
Análise Elementar (%)	
Carbono	48,29
Hidrogênio	5,81
Nitrogênio	1,62
Oxigênio	44,24
Enxofre	0,04

Os resultados da análise química comprovam a composição lignocelulósica do material em estudo. A casca de pequi apresentou um alto teor de extrativos (61,90%), baixos teores de holoceluloses (24,35%) e de lignina (13,75%), se comparada ao resíduo de tabaco 18,78%, 43,33% e 20,37% (CARDOSO *et al.*, 2011) e à torta de mamona 16,07%, 51,62% e 32,31% (SANTOS *et al.*, 2015). As diferentes composições das biomassas levam à formação de quantidades diferentes de produtos da pirólise. A reação de pirólise de holoceluloses produz, principalmente, líquidos, cuja fração é constituída basicamente de água, aldeídos acéticos, cetonas, metanol, levoglucosan e uma pequena quantidade de alcatrão. Já o produto majoritário da pirólise da lignina é o carvão vegetal ou biocarvão (BRIDGWATER, 2012; KANAUIA *et al.*, 2014).

Os resultados da análise imediata encontram-se próximos daqueles obtidos para torta de mamona 7,24%, 65,21%, 23,33% e 4,22% (SANTOS *et al.*, 2015) e menores teores de umidade e cinzas comparado ao resíduo de tabaco 16,18%, 65,39%, 1,39% e 17,04% (CARDOSO *et al.*, 2011). O baixo de teor de umidade da casca de pequi está de acordo com o valor adequado (< 10%), relatado na literatura, para uso em processos de conversão termoquímicos. Este fato favorece o processo de pirólise, pois a biomassa pode ser utilizada sem secagem prévia, apresentando menor gasto de energia para o processo, e o bio-óleo obtido conterá menor quantidade de água, melhorando suas propriedades, tal como o poder calorífico (CARPENTER *et al.*, 2014).

O baixo teor de cinzas também traz benefícios para o processo de pirólise, uma vez que as cinzas afetam o mecanismo de decomposição térmica da biomassa, podendo catalisar reações secundárias e retardar o desprendimento dos voláteis para temperaturas mais elevadas, afetando, assim, o rendimento de bio-óleo (EOM *et al.*, 2012).

A casca de pequi apresentou maiores teores de carbono e oxigênio, correlacionando com a origem lignocelulósica da biomassa. Além disso, quanto maior os teores de carbono e hidrogênio, mais elevado o poder calorífico do material, ou seja, maior liberação de energia no processo de queima (YU *et al.*, 2002). As análises elementar da torta de mamona 48,96% C, 5,52% H, 2,79% N, 0,12% S e 42,61% O (SANTOS *et al.*, 2015) e do resíduo de tabaco 40,91% C, 6,38% H, 2,49% N, 0,26% S e 49,96% O (CARDOSO *et al.*, 2011) apresentaram paridade com os resultados obtidos para casca de pequi. O baixo teor de nitrogênio e enxofre apresenta-se como ponto positivo devido à baixa formação de NO_x e SO_x durante o processo de pirólise.

Na Figura 2 está apresentado o espectro vibracional de FTIR da casca de pequi.

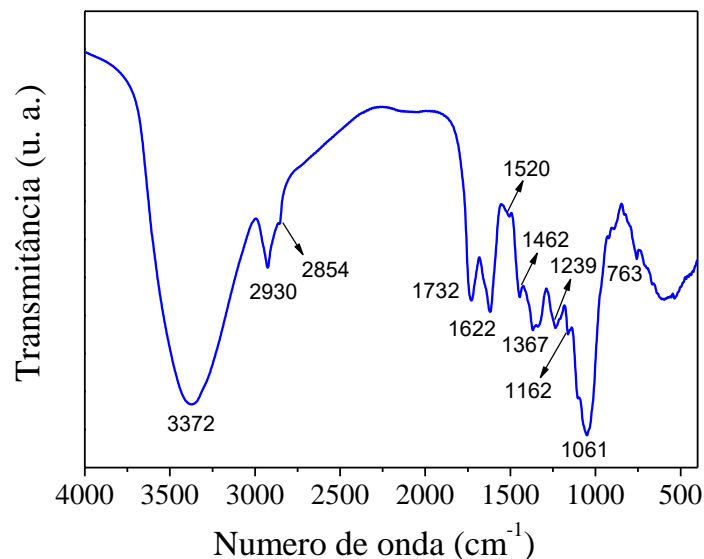


Figura 2 – Espectro de FTIR da casca de pequi.

A banda de absorção com um máximo próximo a 3372 cm^{-1} é associada ao estiramento de grupos OH de ligações de hidrogênio intramoleculares presentes na celulose. As bandas em 2930 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} são decorrentes de estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente, de grupos $-\text{CH}_2$ presentes na celulose, hemiceluloses e lignina. A banda observada em 1732 cm^{-1} é referente aos estiramentos de grupos $\text{C}=\text{O}$ de ácidos carboxílicos e ésteres aromáticos presentes nas hemiceluloses.

A banda que aparece em 1622 cm^{-1} deve-se às vibrações de grupos C=C de anéis aromáticos da lignina e/ou ao estiramento assimétrico de grupos C–O em COO– de carboxilatos alifáticos e/ou aromáticos. A banda a 1520 cm^{-1} é referente às ligações N–H (amidas) de origem proteica. As bandas em 1462 cm^{-1} e 1367 cm^{-1} referem-se às deformações C–H de estruturas fenólicas (lignina) e alifáticas. A banda em 1239 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C–O de OH fenólicos e/ou arilmetiléteres indicativo da cadeia principal da lignina. As bandas na faixa de $1100 - 1023\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas à combinação do estiramento C–O e deformação O–H de polissacarídeos presentes na celulose (MAGRIOTIS *et al.*, 2014; RAJ *et al.*, 2015; BISWAS *et al.*, 2017; SOHNI *et al.*, 2018). Esses resultados comprovam a composição lignocelulósica do material em estudo e corroboram com aqueles obtidos na análise elementar.

O poder calorífico superior (PCS) da casca de pequi foi de $18,38\text{ MJ kg}^{-1}$, revelando seu potencial para produção de energia, pois além de ter aplicabilidade como combustível sólido *in natura*, o calor liberado durante seu processo de pirólise pode ser usado como fonte secundária de energia na integração energética deste sistema. A casca de pequi apresentou PCS menor, comparado à torta de mamona $22,75\text{ MJ kg}^{-1}$ (SANTOS *et al.*, 2015), e maior, comparado ao resíduo de tabaco $12,28\text{ MJ kg}^{-1}$ (CARDOSO *et al.*, 2011). A composição elementar distinta das biomassas, principalmente no que tange ao percentual de carbono, pode ser uma explicação para essa ocorrência, como citado anteriormente.

A Figura 3 apresenta a micrografia da casca de pequi obtida por MEV.

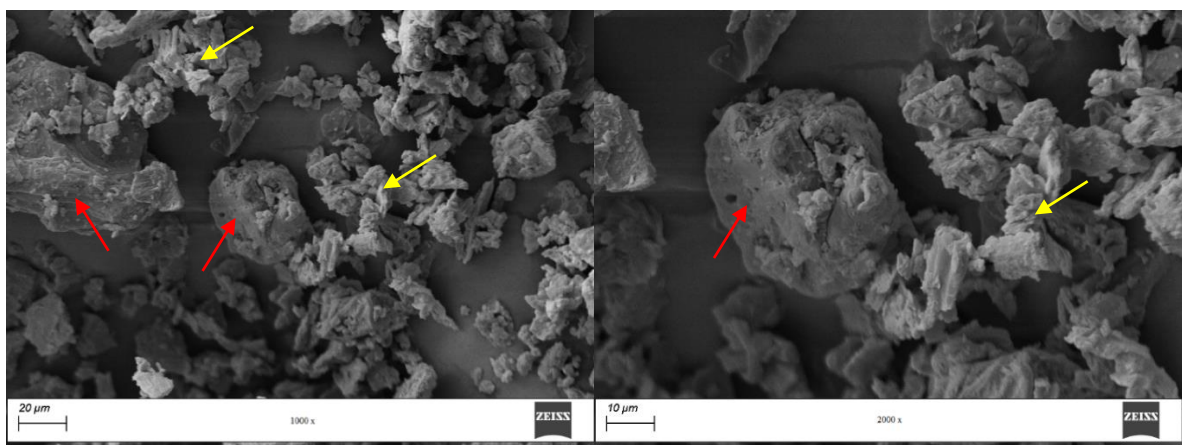


Figura 3 – Microscopia eletrônica de varredura da casca de pequi.

A partir da análise de MEV da biomassa, pode-se observar que sua morfologia é heterogênea, formada por regiões com formato de rochas (setas vermelhas) e outras fibrosas (setas amarelas). As partes “rochosas” apresentam-se praticamente isentas de poros, o que dificulta o desprendimento dos voláteis durante a pirólise, enquanto que a região de estrutura fibrosa pode facilitar a volatilização desses compostos. A biomassa (casca de soja) empregada no trabalho de Oliveira *et al.* (2015) apresentou uma característica semelhante à casca de pequi.

3.2. Cinética de decomposição térmica

As curvas de análise termogravimétrica (TG) (Figura 4 (a)) mostram as variações de massa da casca de pequi, resultante de transformações físicas e químicas, em função da temperatura, nas diversas taxas de aquecimento empregadas (5, 10, 15, 20 e 25°C min⁻¹).

A proximidade entre as curvas de TG evidencia que os resultados das análises térmicas foram similares, exceto para a de menor taxa de aquecimento (5°C min⁻¹), onde foi registrada perda de massa a temperaturas mais baixas do que as demais. O efeito da taxa de aquecimento sobre a perda de massa não é de fácil percepção a partir das curvas de TG, porém este impacto pode ser notado por meio das curvas de análise termogravimétrica derivativa (DTG) (Figura 4 (b)).

A decomposição térmica de celulose, hemiceluloses e lignina ocorrem em intervalos de temperatura que, por vezes, se sobrepõem. Neste sentido, os picos registrados nas curvas de DTG referem-se à presença de extrativos orgânicos (500 – 516 K) e decomposição de celulose, hemiceluloses e lignina (585 – 595 K), o que corrobora com os resultados observados no trabalho da torta de mamona (SANTOS *et al.*, 2015).

Verifica-se que a taxa de aquecimento interfere nas posições das curvas de DTG, tal como a localização e a área do pico máximo, o que pode ser explicado com base na limitação da transferência de calor (QUAN *et al.*, 2009), ou seja, com o aumento da taxa de aquecimento, a energia térmica transferida para o material não ocorre de forma eficiente, visto que o tempo de reação torna-se curto e, portanto, o registro dos eventos de decomposição térmica são notados apenas na maior temperatura. Além disso, a altura dos picos das curvas de DTG aumenta-se com a elevação das taxas de aquecimento, o que está relacionado com o aumento da velocidade de formação dos voláteis.

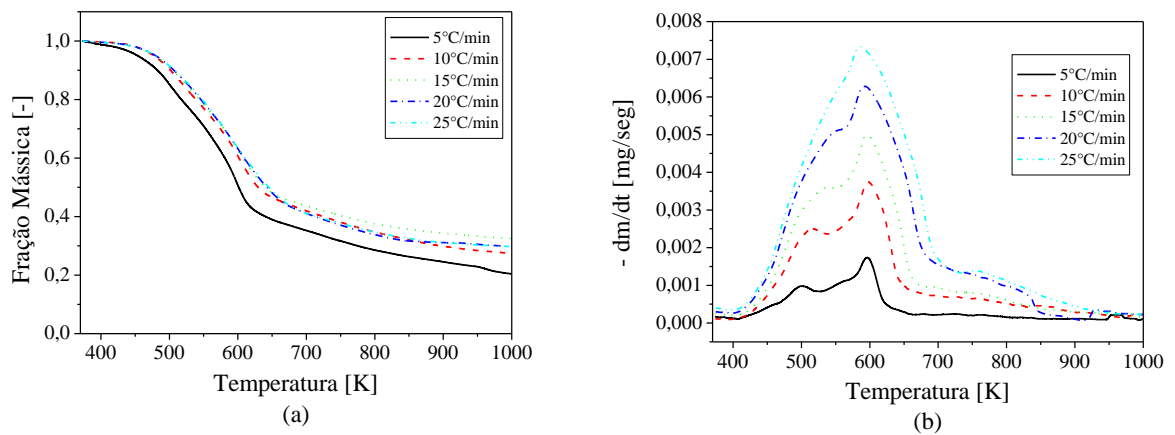


Figura 4 – Curvas de (a) TG e (b) DTG da casca de pequi.

Foram utilizados seis valores de conversão ($X= 5, 10, 20, 30, 45$ e 60%) para as regressões lineares de Friedman e FWO (Figura 5) – acima de 60% de conversão o ajuste das retas não é satisfatório – e o valor da energia de ativação foi obtido por meio do coeficiente angular das retas. Pode-se observar que à maiores temperaturas são obtidas os maiores valores de conversão, como já é esperado, e a tendência de não paridade das retas. Este fato pode ser consequência de reações secundárias da fase gasosa, ou seja, da decomposição dos produtos das reações primárias, e/ou da própria diferença de mecanismo de reação entre os subcomponentes da biomassa (CARDOSO *et al.*, 2011).

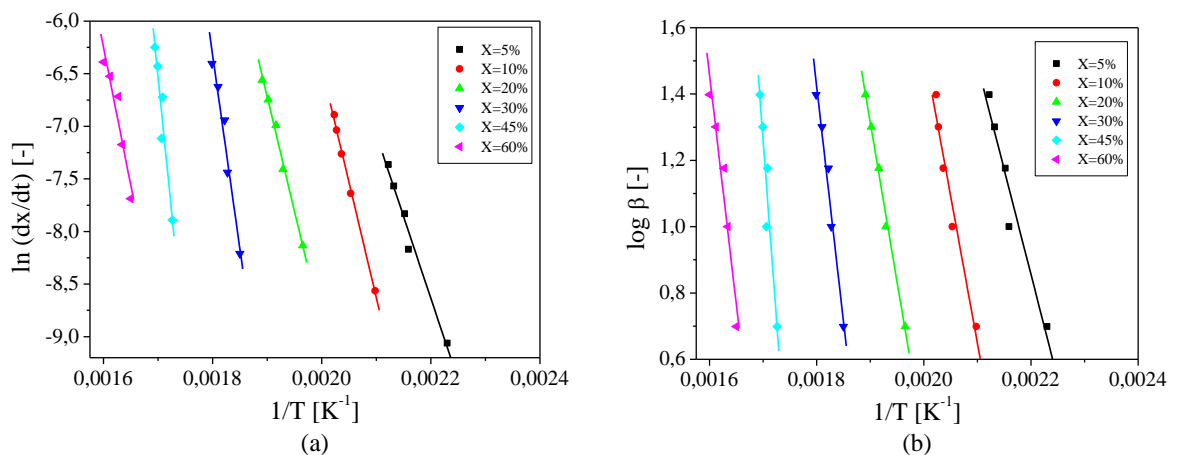


Figura 5 – Regressões lineares para determinação da energia de ativação: (a) modelo de Friedman; (b) modelo de FWO.

Na Tabela 2 são apresentados a equação da reta obtida nas regressões lineares, os valores de energia de ativação (E_a) e o coeficiente de determinação (R^2) para os modelos de reação global empregados nesse trabalho.

Pode-se observar o aumento gradativo da E_a à medida que a biomassa é convertida. Tal ocorrência está relacionada a diferentes grupos orgânicos existentes na composição da casca de pequi, os quais requerem quantidades de energia diferentes para entrarem no processo de termoconversão, e, seguem uma cinética de decomposição baseada na estabilidade térmica dessas macromoléculas (extrativos, celulose, hemiceluloses e lignina).

O decréscimo de E_a , na faixa de 0,45 a 0,60, pode estar associado à heterogeneidade da amostra utilizada e/ou variações de massa de cada corrida (SANTOS *et al.*, 2015). Os valores médios das energias de ativação obtidas pelos modelos de Friedman ($239,18 \text{ kJ mol}^{-1}$) e FWO ($224,45 \text{ kJ mol}^{-1}$) ficaram próximos entre si e a diferença existente pode estar associada às aproximações utilizadas nas resoluções das equações.

Observa-se ainda que em todas as linearizações obteve-se valor de R^2 maior que 0,90, indicando satisfatória correlação entre os dados experimentais. Cardoso *et al.* (2011) obteve E_a média para o resíduo de tabaco empregando o modelo de Friedman igual a $108,60 \text{ kJ mol}^{-1}$. Santos *et al.* (2015), a partir do modelo de FWO, encontrou E_a média para torta mamona igual a $263,54 \text{ kJ mol}^{-1}$. As diferenças dos resultados encontrados devem-se à composição diversificada das biomassas utilizadas em cada trabalho. Vale ressaltar que menores valores de energia de ativação são mais desejáveis para processos termoquímicos, pois a reação de conversão ocorrerá mais facilmente.

Tabela 2 – Resultados para o modelo de Friedman e FWO.

Friedman				FWO			
X	Linearização (Y)	R^2	E_a [kJ mol^{-1}]	X	Linearização (Y)	R^2	E_a [kJ mol^{-1}]
0,05	-15625,16X+25,74	0,98	129,91	0,05	-1360,51X+3,80	0,95	115,71
0,10	-21728,24X+37,01	1,00	180,65	0,10	-7845,29X+17,14	0,97	160,41
0,20	-21731,06X+34,57	0,99	180,67	0,20	-9269,57X+18,89	0,99	174,43
0,30	-36779,26X+59,88	0,97	305,78	0,30	-13094,95X+24,94	0,97	257,37
0,45	-50469,83X+79,25	0,93	419,61	0,45	-17387,57X+30,76	0,92	386,54
0,60	-26268,56X+35,78	0,92	218,40	0,60	-13326,04X+22,72	0,95	252,22
Média			239,17	Média			224,45

3.3. Rendimento dos produtos da Pirólise

Os rendimentos de bio-óleo, biocarvão e gases, produtos obtidos no processo de pirólise, em função da temperatura de cada ensaio (400, 500 e 600°C), estão apresentados na Figura 6.

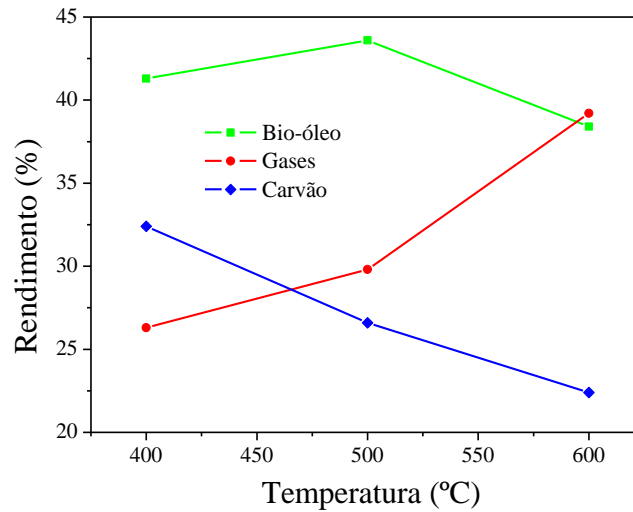


Figura 6 – Rendimentos dos produtos da pirólise da casca de pequi em função da temperatura.

Observa-se que a temperatura é um parâmetro de operação que possui forte influência no processo de pirólise. Nas condições estudadas, a melhor temperatura foi 500°C, uma vez que nesta temperatura obteve-se o maior rendimento de bio-óleo (43,6%), que é o produto com maior interesse energético. Oliveira *et al.* (2015) obtiveram rendimento de bio-óleo igual a 45,0% na pirólise de casca de soja.

O aumento da temperatura, acima daquela na qual foi obtido o maior rendimento de líquidos, é desfavorável para o processo que visa a produção de bio-óleo, pois reduz seu rendimento. Este fato pode ser justificado pela ocorrência de reações secundárias de craqueamento dos voláteis em temperaturas elevadas, ocasionando redução no rendimento de líquidos e aumento no rendimento de gases (MORALI; SENSOZ, 2015; VARMA; MONDAL, 2017; GUEDES; LUNA; TORRES, 2018).

Dessa forma, pode-se observar que o rendimento de gases aumentou com o aumento da temperatura de pirólise. O rendimento máximo de carvão foi obtido a 400°C, menor temperatura estudada, devido, principalmente, à decomposição incompleta da biomassa (carbonização). Além disso, o aumento da temperatura de pirólise causa redução no rendimento de biocarvão, que pode ser justificado pela decomposição do mesmo, favorecendo, assim, a produção de gases não condensáveis (VARMA; MONDAL, 2017).

3.4. Caracterização físico-química do biocarvão e bio-óleo

As amostras de biocarvão e bio-óleo resultantes do processo de pirólise que levou à maior formação de bio-óleo, ou seja, aquelas obtidas na temperatura de pirólise de 500°C, foram caracterizadas.

Na Figura 7 está apresentado o espectro de infravermelho do biocarvão da pirólise da casca de pequi.

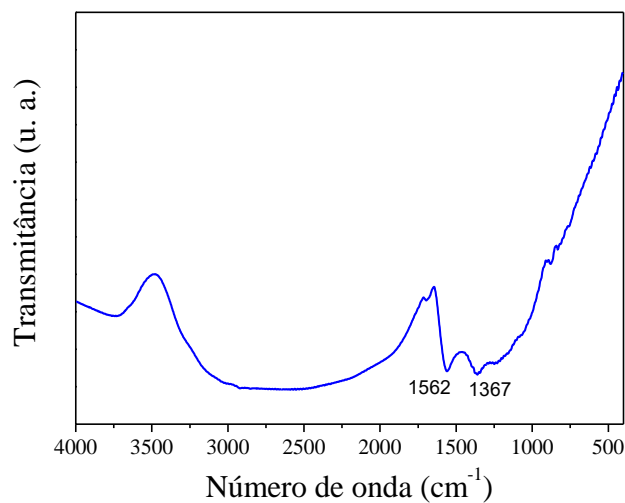


Figura 7 – Espectro de FTIR do biocarvão da pirólise de casca de pequi a 500°C.

As principais bandas presentes no espectro, em 1562 cm⁻¹ e 1367 cm⁻¹, são referentes à estiramentos de grupos C=C de anéis aromáticos e vibrações de ligação –CH de anéis aromáticos, respectivamente (KABIR *et al.*, 2017; AHMED *et al.*, 2018). Pode-se observar que a composição majoritária do biocarvão da casca de pequi é de anéis aromáticos, oriundos da degradação térmica da lignina. Além disso, o FTIR do biocarvão apresentou menos bandas de absorção, em comparação ao FTIR da biomassa bruta, constatando que durante o processo de pirólise tem-se a conversão dos componentes da biomassa (extrativos, holoceluloses e lignina), restando predominantemente carbono residual.

Na Figura 8 está apresentado o espectro de infravermelho do bio-óleo obtido por meio da pirólise da casca de pequi.

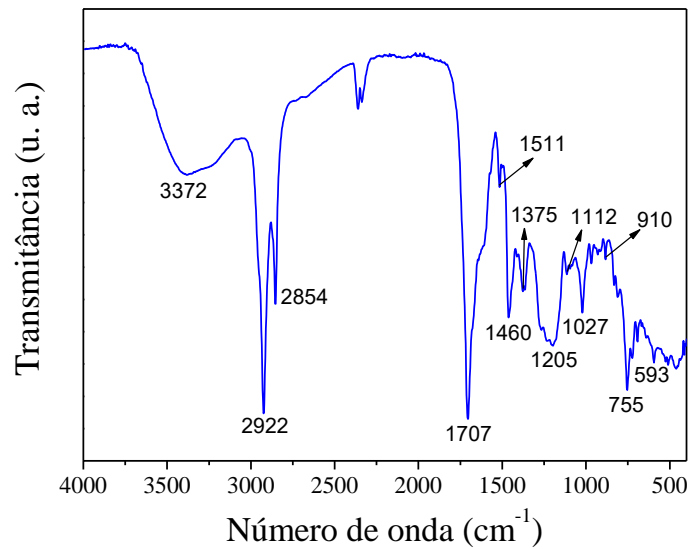


Figura 8 – Espectro de FTIR do bio-óleo da pirólise de casca de pequi a 500°C.

A banda em 3372 cm^{-1} é referente ao estiramento vibracional de grupos OH de fenóis, alcoóis e água. As bandas em 2922 e 2854 cm^{-1} referem-se aos estiramentos assimétricos e simétricos de C–H alifático de grupos CH_3 e CH_2 de cadeias alifáticas. A banda em 1707 cm^{-1} é referente a estiramentos vibracionais C=O de cetonas, ácidos carboxílicos ou aldeídos. Os picos de absorção em 1511 cm^{-1} e entre 910 e 593 cm^{-1} são indicativos de grupos aromáticos. A banda em 1460 cm^{-1} é referente à deformação C–H de cadeias alifáticas e a banda em 1375 cm^{-1} de grupos metila. As bandas entre 1205 e 1027 cm^{-1} dão indício da presença de álcoois primários, secundários e terciários, ésteres, ácidos carboxílicos e éteres (SILVERSTEIN; WERBSTER; KIEMLE, 2006; AHMED *et al.*, 2018).

A partir da análise dos principais grupos funcionais identificados para o bio-óleo, é possível observar que sua composição é bastante heterogênea e, em quase sua totalidade, constituído por compostos orgânicos de interesse para a indústria de química fina com valor econômico agregado.

As porcentagens de umidade, materiais voláteis, carbono fixo e cinzas, obtidas por meio da análise imediata do biocarvão, foram de 6,38%, 14,59%, 68,05% e 10,98%, respectivamente. Em comparação à análise imediata da biomassa bruta, observa-se que houve grande redução no teor de voláteis e aumento no teor de carbono fixo. A redução de materiais voláteis é consequência do processo de volatilização da biomassa durante o processo de pirólise, levando à formação de gases condensáveis (bio-óleo) e não condensáveis.

Por essa razão, tem-se o aumento na proporção de carbono fixo, confirmando que a composição majoritária do biocarvão faz-se de grupos de carbono, como apresentado anteriormente. Vale ressaltar também que esses resultados encontram-se próximos daqueles obtidos para o biocarvão da torta de mamona 1,76%, 24,91%, 67,40% e 6,21% (SANTOS *et al.*, 2015).

Na análise elementar foram obtidos os seguintes teores: 71,28% de carbono (C), 2,46% de hidrogênio (H), 2,35% de nitrogênio (N), 0,06% de enxofre (S) e 23,85% de oxigênio (O). Similarmente a análise imediata, houve aumento no teor de C e redução no teor de O, comparado com a análise elementar da biomassa bruta, devido ao processo de volatilização. Seguindo a mesma comparação, observa-se que o teor de N diminui, induzindo a formação de compostos NO_x durante a pirólise. Santos *et al.* (2015) obtiveram valores semelhantes para o biocarvão da torta de mamona – 68,49% C, 3,08% H, 2,22% N, 0,03% S e 26,18% O.

O valor resultante do poder calorífico superior (PCS) do biocarvão da casca de pequi foi de $26,75 \text{ MJ kg}^{-1}$. Como esperado, o PCS do biocarvão foi maior do que o PCS da biomassa bruta, uma vez que houve aumento na proporção de carbono no biocarvão, revelado por meio da análise elementar.

O biocarvão da casca de pequi apresentou PCS próximo ao da torta de mamona $29,40 \text{ MJ kg}^{-1}$ (SANTOS *et al.*, 2015) e menor comparado ao carvão mineral $32\text{--}37 \text{ MJ kg}^{-1}$ (SENSÖZ; ANGIN; YORGUN, 2000).

Na Figura 9 está apresentada a micrografia de MEV do biocarvão da pirólise da casca de pequi.

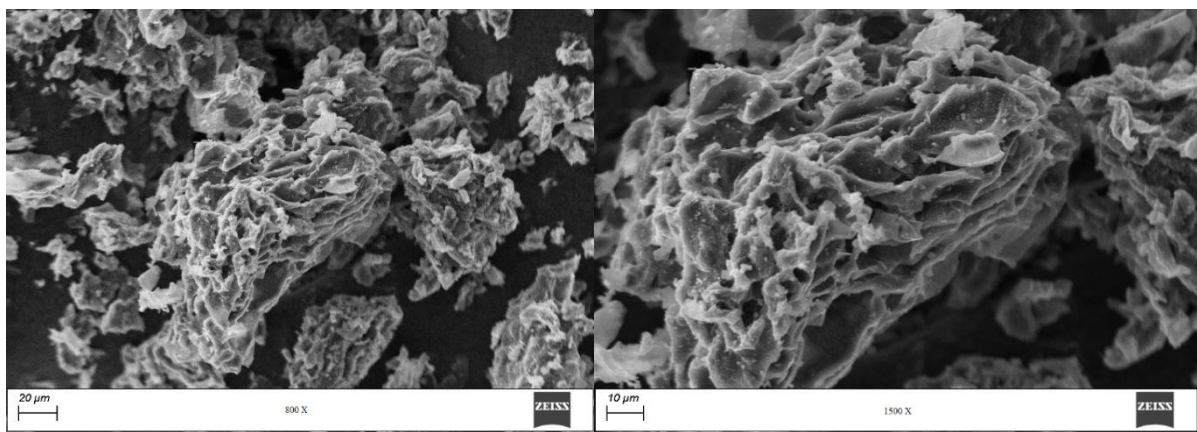


Figura 9 – Microscopia eletrônica de varredura do biocarvão obtido a 500°C .

A partir da análise da micrografia do biocarvão da casca de pequi, observa-se que sua morfologia apresenta-se no formato de uma “esponja” com regiões altamente porosas. O aparecimento destas regiões porosas, em confronto com a imagem de MEV da biomassa bruta, deve-se ao processo de desprendimento dos voláteis durante o processo de pirólise. A presença de estrutura porosa em biocarvão é vantajosa, uma vez que após o processo de ativação, o mesmo pode ser usado como substituinte do carvão ativado em processos de adsorção de contaminantes ou até mesmo como suporte na síntese de catalisadores.

3.5. Identificação dos compostos do bio-óleo via CG/MS

Os bio-óleos obtidos nas temperaturas de pirólise estudadas (400, 500 e 600°C) apresentaram como fase aquosa de coloração castanho escuro. Os compostos identificados foram aqueles que apresentaram maiores áreas de pico.

Na Tabela 3 estão descritos os tempos de retenção (T.R.), nome, fórmula química, massa molecular (M.M.) e porcentagem de área de cada composto identificado nos cromatogramas.

Tabela 3 – Identificação dos compostos dos bio-óleos obtidos na pirólise da casca de pequi.

T.R. (min)	ABREVI- ATURA	NOME	FÓRMULA	M.M.	ÁREA (%)		
					400°C	500°C	600°C
3,55	MH	5-metil-1-hepten-4-ol	C ₈ H ₁₆ O	128,12	16,0	17,0	12,5
4,00	FU	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96,02	8,7	9,6	9,2
6,96	MF	5-metil-2-furan carboxaldeído	C ₆ H ₆ O ₂	110,04	3,4	3,6	4,1
7,41	FE	Fenol	C ₆ H ₆ O	94,04	5,2	5,2	8,6
9,87	HE	Hexacloroetano	C ₂ Cl ₆	233,81	6,8	15,0	2,6

Analisando a Tabela 3, observa-se que foram identificados os mesmos compostos em todos os bio-óleos obtidos nas três temperaturas de pirólise, porém em quantidades distintas. O 5-metil-1-hepten-4-ol parece ser o composto mais abundante em todos os bio-óleos obtidos na pirólise da casca de pequi. Observe-se também que os compostos MH, FU e HE tiveram suas maiores concentrações no bio-óleo obtido na temperatura na qual o rendimento de bio-óleo foi máximo. Para os compostos MF e FE, praticamente não houve variação de concentração da temperatura de 400°C para 500°C, enquanto que na temperatura de 600°C verificou-se um aumento. Os compostos detectados via CG/MS confirmam as bandas dos grupos funcionais identificados no FTIR do bio-óleo.

3.6. Pirólise Analítica – Micropirólise

Na Tabela 4 estão descritos os tempos de retenção (T.R.), nome, fórmula química, massa molecular (M.M.) e porcentagem de área de cada composto identificado nos cromatogramas obtidos da pirólise analítica da casca de pequi nas temperaturas de 400, 500 e 600°C.

Tabela 4 – Identificação dos vapores obtidos na micropirólise da casca de pequi.

T.R. (min)	ABREVI- ATURA	NOME	FÓRMULA	M.M.	ÁREA (%)		
					400°C	500°C	600°C
6,04	ME	2-metil-furano	C ₅ H ₆ O	82,10	-	2,1	3,1
9,28	AA	Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	60,05	12,4	10,8	10,5
10,82	HP	1-hidroxi-2- propanona	C ₃ H ₆ O ₂	74,08	2,2	3,4	4,1
18,90	FU	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96,02	13,0	8,8	10,1
26,47	MF	5-metil-furfural	C ₆ H ₆ O ₂	110,04	3,1	2,4	2,7
32,12	FE	Fenol	C ₆ H ₆ O	94,04	1,6	1,4	2,1
46,78	MH	5-hidroxi metil-furfural	C ₆ H ₆ O ₃	126,11	18,4	12,7	12,0
61,01	LV	Levoglucosan	C ₆ H ₁₀ O ₅	162,14	15,1	18,2	-
61,16	AL	D-allose	C ₆ H ₁₂ O ₆	180,16	-	-	12,9
68,65	AH	Ácido n- hexadecanóico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256,40	1,7	2,5	-
68,71	AP	Ácido pentadecanóico	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242,40	-	-	3,4

A partir da análise da Tabela 4, observa-se que os principais compostos gerados são típicos da pirólise de biomassas lignocelulósicas, como aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e compostos fenólicos (PATTIYA *et al.*, 2008; QIANG *et al.*, 2009; AZEEZ *et al.*, 2011; MIHALCIK *et al.*, 2011), indicando que a reação de pirólise da casca de pequi foi completa.

Pode-se observar que o número de compostos identificados nos vapores da pirólise analítica é maior do que aqueles identificados no bio-óleo (Tabela 3). Com exceção do hexacloroetano, todos os demais compostos do bio-óleo foram detectados nos vapores da pirólise analítica. Dessa forma, acredita-se que esse composto seja uma contaminação da coluna ou do solvente utilizado na diluição da amostra de bio-óleo.

A diferença no número de compostos identificados está relacionada a não ocorrência de reações secundárias dos produtos gasosos na pirólise analítica (CARDOSO; ATAÍDE, 2013).

Além disso, essa diferença pode estar associada ao tipo de coluna empregada nas análises de CG/MS, ao solvente utilizado para diluição do bio-óleo no preparo da amostra e ao tempo de análise. Por exemplo, o fato do ácido acético ser um composto polar e não ter sido detectado no bio-óleo da pirólise, deve-se a baixa polaridade do clorofórmio utilizado na sua extração.

Os compostos com maiores áreas de picos foram ácido acético, furfural (2-furancarboxaldeído), 5-hidroximetilfurfural e levoglucosano. A proporção desses compostos tendeu-se diminuir ao aumentar a temperatura de operação. No que diz respeito ao ácido acético, esta ocorrência é compreendida pelo fato da reação de formação do ácido acético ser menos competitiva sob alta temperatura (SHEN *et al.*, 2010).

Os compostos furânicos são originários da degradação da celulose e hemiceluloses e o fenol da decomposição da lignina (KANAUJIA *et al.*, 2014). O levoglucosano é proveniente da decomposição da celulose. Na temperatura de 600°C, este composto não foi detectado. Tal fato está relacionado ao craqueamento do levoglucosano em anidro-açúcares, tal como a D-allose, que foi detectada na temperatura de 600°C (LU *et al.*, 2011). Portanto, a D-allose foi resultante da conversão secundária do levoglucosano. Analogamente, ao aumentar a temperatura de pirólise para 600°C, entende-se que o ácido n-hexadecanóico foi convertido em ácido pentadecanóico.

O composto 2-metil-furano não foi identificado no vapor da micropirólise a 400°C, temperatura mais baixa dentre as estudadas, indicando que nesta temperatura não houve energia suficiente para sua formação.

A classe de compostos detectados com maior frequência foram os furanos. Estes e os demais compostos podem ser separados por extração com solventes e por destilação (POZO *et al.*, 2018). Porém, é importante destacar que os processos de separação são caros e indicados apenas para compostos de valor econômico agregado. Na produção de fármacos, produtos agrícolas e polímeros utiliza-se ácido levulínico, que pode ser obtido a partir dos compostos furânicos (MORONE; APTE; PANDEY, 2015). Outro composto de grande interesse para a indústria é o ácido acético. Apesar de sua presença no bio-óleo dificultar o armazenamento e transporte do mesmo, devido à sua capacidade de oxidação, ele pode ser separado e utilizado como matéria prima na indústria química e na reforma catalítica para produção de gás hidrogênio (ZHANG *et al.*, 2018). O fenol pode ser utilizado na indústria química para a síntese de resina e medicamentos (EFFENDI *et al.*, 2008) e aromatizantes na indústria alimentícia (MCGRATH *et al.*, 2009).

A maioria destes compostos também foram identificados nos vapores da micropirólise da casca de soja (OLIVEIRA; CARDOSO; ATAÍDE, 2015) e do resíduo de tabaco (CARDOSO; ATAÍDE, 2013).

4. Conclusões

As análises para caracterização da casca de pequi demonstraram que a biomassa escolhida para o estudo foi viável para o processo de pirólise. A análise dos dados de TG e DTG proporcionou a melhor compreensão da influência da taxa de aquecimento na técnica de termogravimetria.

Os dados obtidos por meio das regressões lineares dos modelos de Friedman e FWO apresentaram bons ajustes às curvas e os valores de E_a média calculados ficaram próximos entre si ($239,17 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $224,15 \text{ kJ mol}^{-1}$). Com isso, os modelos de reação global escolhidos para o presente estudo foram eficazes para descreverem o complexo mecanismo de reações dos principais componentes da casca de pequi durante o processo de pirólise, contribuindo, assim, para seu melhor aproveitamento e aplicabilidade em processos de termoquímicos.

A temperatura de pirólise teve influência significativa sobre o rendimento dos produtos do processo, sendo a temperatura intermediária (500°C) a melhor para obtenção do bio-óleo.

A micropirólise proporcionou a identificação dos compostos que sofreram reações secundárias na fase gasosa durante o processo de pirólise realizada no reator de fluxo contracorrente.

Os compostos de interesse presentes nos bio-óleos, identificados nas análises de CG/MS, podem ser classificados em cetonas, furanos, ácidos, álcoois e fenóis. O biocarvão apresentou características para poder ser utilizado como adsorvente e/ou combustível sólido. Dessa forma, os produtos da pirólise evidenciaram ser futuras fontes de energia e de matérias primas de grande interesse na indústria química e valor econômico agregado.

Os resultados desse trabalho mostraram que é possível contribuir para a redução de resíduos que podem se tornar poluentes da natureza, utilizando-os como matéria prima para o processo de pirólise.

5. Referências bibliográficas

AHMED, A.; BAKAR, M. S. A.; AZAD, A. K.; SUKRI, R. S.; PHUSUNTI, N. Intermediate pyrolysis of *Acacia cincinnata* and *Acacia holosericea* species for bio-oil and biochar production. **Energy Conversion and Management**, v. 176, p. 393-408, Nov. 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8633: carvão vegetal: determinação do poder calorífico: método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8112: carvão vegetal: análise imediata. Rio de Janeiro: ABNT, 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL. Normas técnicas. São Paulo: ABCP, 1974.

AZEEZ, A. M.; MEIER, D.; ODERMATT, J. Temperature dependence of fast pyrolysis volatile products from european and african biomasses. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 90, p. 81-92, 2011.

BISWAS, B.; PANDEY, N.; BISHT, Y.; SINGH, R.; KUMAR, J.; BHASKAR, T. Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. **Bioresource Technology**, v. 237, p. 57-63, Aug. 2017.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68-94, Mar. 2012.

CARDOSO, C. R.; MIRANDA, M. R.; SANTOS, K. G.; ATAIDE, C. H. Determination of Kinetic Parameters and Analytical Pyrolysis of Tobacco Waste and Sorghum Bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, p. 392-400, 2011.

CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Analytical pyrolysis of tobacco residue: Effect of temperature and inorganic additives. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 99, p. 49-57, Jan. 2013.

CARPENTER, D.; WESTOVER, T. L.; CZERNIK, S.; JABLONSKI, W. Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. **Green Chemistry**, v. 16, p. 384-406, Feb. 2014.

CARRAZZA L. R.; D'ÁVILA, J. C. C. Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Pequi. Brasília – DF. Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN). Brasil, 2010.

CENTRAIS DE ABASTECIMENTO DE GOIÁS S/A – CEASA-GO. Análise Conjuntural Anual. Disponível em: <<http://www.ceasa.go.gov.br/prestacao-de-contas/plano-de-gest%C3%A3o-ambiental/2-institucional/404-analise-conjuntural-anual.html>>. Acesso em: 10 de janeiro de 2019.

CHIANTORE, O.; RIEDO, C.; SCALARONE, D. Gas chromatography–mass spectrometric analysis of products from on-line pyrolysis/silylation of plant gums used as binding media. **Special Issue on Art and Cultural Heritage**, v. 284, p. 35–41, 2009.

EFFENDI, A.; GERHAUSER, H.; BRIDGWATER, A. V. Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, p. 2092–2116, 2008.

EOM, I. Y.; KIM, J. Y.; KIM, T. S.; LEE, S. M.; CHOI, D.; CHOI, I. G.; CHOI, J. W. Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 687-694, Jan. 2012.

FAAIJ, A. et al. Novas tecnologias para os vetores modernos de energia de biomassa. In: ROSILLE-CALLE, F.; BAJAY, S. V.; ROTHMAN, H. **Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira**. Campinas: Editora da UNICAMP, p. 339-411, 2005.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters**, n. 5, v. 4, p. 323-328, May 1966.

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry: Application to a phenolic plastic. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, n. 1, v. 6, p. 183-195, 1964.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O Papel**, São Paulo, n. 8, v. 47, p. 36-38, Ago. 1986.

GUEDES, R. E.; LUNA, A. S.; TORRES, A. R. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 129, p. 134-149, Jan. 2018.

KABIR, G.; DIN, A. T. M.; HAMEED, B. H. Pyrolysis of oil palm mesocarp fiber and palm frond a slow-heating fixed-bed reactor: A comparative study. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 563-572, Oct. 2017.

KANAUJIA, P. K.; SHARMA, Y. K.; GARG, M. O.; TRIPATHI, D.; SINGH, R. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 55-74, 2014.

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

MAGRIOTIS, Z. M.; CARVALHO, M. Z.; SALES, P. F.; ALVES, F. C.; RESENDE, R. F.; SACZK, A. A. Castor bean (*Ricinus communis* L.) presscake from biodiesel production: An efficient low cost adsorbent for removal of textile dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 1731-1740, 2014.

MCGRATH, T. E.; BROWN, A. P.; MERUVA, N. K.; CHAN, W. G. Phenolic compound formation from the low temperature pyrolysis of tobacco. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 84, p. 170-178, 2009.

MIHALCIK, D. J.; MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, p. 224-232, 2011.

MORALI, U.; SENSOZ, S. Pyrolysis of hornbeam shell (*Carpinus betulus* L.) in a fixed bed reactor: Characterization of bio-oil and bio-char. **Fuel**, v. 150, p. 672-678, June 2015.

MORONE, A.; APTE, M.; PANDEY, R. A. Levulinic acid production from renewable waste resources: Bottlenecks, potential remedies, advancements and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 548-565, Nov. 2015.

OLIVEIRA, T. J. P.; CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C.H. Fast pyrolysis of soybean hulls: analysis of bio-oil produced in a fluidized bed reactor and of vapor obtained in analytical pyrolysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, n. 1, v. 120, p. 427-438, Apr. 2015.

OZAWA, T. A. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, n. 11, v. 38, p. 1881-1886, Feb. 1965.

PATTIYA, A.; TITLOYE, J. O.; BRIDGWATER, A. V. Fast pyrolysis of cassava rhizome in the presence of catalysts. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 81, p. 72-79, 2008.

POZO, C. D.; BARTROLÍ, J.; FÀBREGAS, E. Separation of value-added chemical groups from bio-oil of olive mill waste. **Industrial Crops and Products**, v. 125, p. 160-167, Dec. 2018.

QIANG, L.; WEN-ZHI, L.; DONG, Z.; XI-FENG, Z. Analytical pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) of sawdust with Al/SBA-15 catalysts. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 84, p. 131-138, 2009.

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

RAJ, T.; KAPOOR, M.; GAURT, R.; CHRISTOPHER, J.; LAMBA, B.; TULI, D. K.; KUMAR, R. Physical and Chemical Characterization of Various Indian Agriculture Residues for Biofuels Production. **Energy and Fuels**, n. 5, v. 29, p. 3111-3118, May 2015.

SANTOS N. A. V.; MAGRIOTIS Z. M.; SACZK A. A.; FÁSSIO G. T. A.; VIEIRA S. S. Kinetic study of pyrolysis of castor beans (*Ricinus communis* L.) presscake: an alternative use for solid waste arising from the biodiesel production. **Energy & Fuels**, v. 29, p. 2351-2357, Dec. 2015.

SENSÖZ, S.; ANGIN, D.; YORGUN, Y. Influence of particule size on the pyrolysis rapessed (*brassica napus* L.): fuel properties of bio-oil. **Biomass & Bioenergy**, Oxford, v. 19, n. 4, p. 271-279, Oct. 2000.

SHEN, D. K.; GU, S.; BRIDGWATER, A. V. Study on the pyrolytic behaviour of xylanbased hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 87, p. 199-206, 2010.

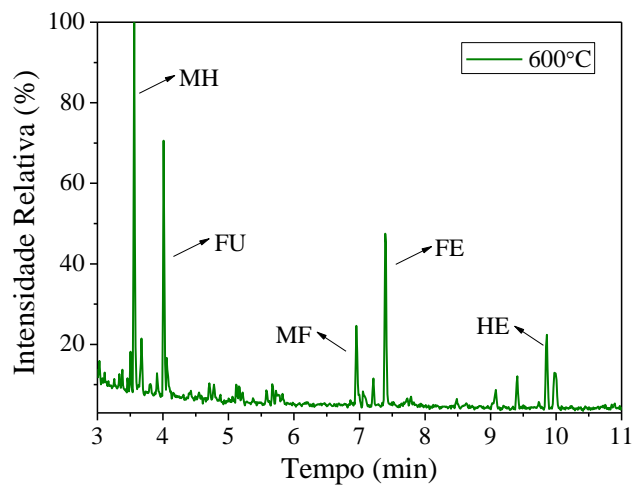
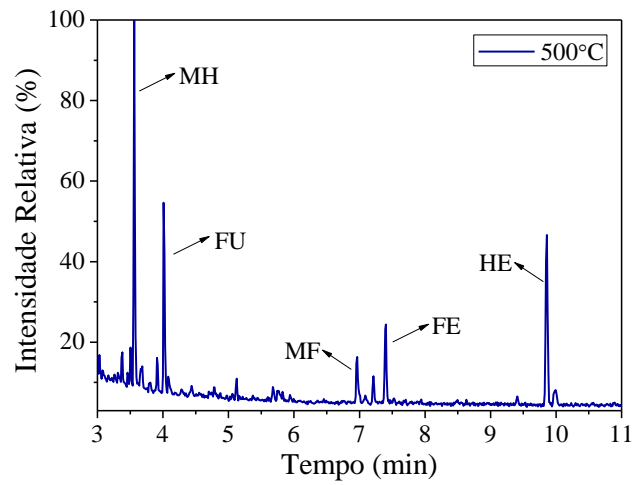
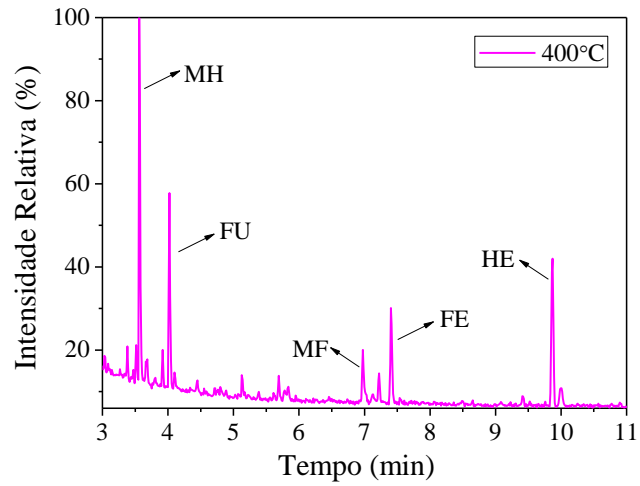
SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. John Wiley & Sons, Inc, 7th ed., 2006.

SOHNI, S.; NORULAINI, N. A. N.; KHAN, S. B.; FADHULLAH, W.; OMAR, A. K. M. Physicochemical characterization of Malaysian crop and agro-industrial biomass residues as renewable energy resources. **Industrial Crops and Products**, v. 111, p. 642-650, Jan. 2018.

VARMA, A. K.; MONDAL, P. Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 704-717, Jan. 2017.

YU, Y. H.; KIM, S. D.; LEE, J. M.; LEE, K. H. Kinetic studies of dehydration, pyrolysis and combustion of paper sludge. **Energy**, v. 27, p. 457-469, 2002.

ZHANG, L.; HU, X.; HU, K.; HU, C.; ZHANG, Z.; LIU, Q.; HU, S.; XIANG, J.; WANG, Y.; ZHANG, S. Progress in the reforming of bio-oil derived carboxylic acids for hydrogen generation. **Journal of Power Sources**, v. 403, p. 137-156, Nov. 2018.

Apêndice A – Material suplementar**Cromatogramas dos bio-óleos obtidos na pirólise da casca de pequi nas temperaturas de 400, 500 e 600°C.**

Cromatogramas dos vapores produzidos na micropirólise da casca de pequi nas temperaturas de 400, 500 e 600°C.

