

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA

BRUNELA AZEREDO COUTINHO

**ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA PIRÓLISE DA CASCA DE CACAU: ANÁLISE
DA CINÉTICA DO PROCESSO E DOS EFEITOS DE CONDIÇÕES
OPERACIONAIS SOBRE OS PRODUTOS.**

São Mateus

2018

BRUNELA AZEREDO COUTINHO

**ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA PIRÓLISE DA CASCA DE CACAU: ANÁLISE
DA CINÉTICA DO PROCESSO E DOS EFEITOS DE CONDIÇÕES
OPERACIONAIS SOBRE OS PRODUTOS.**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Energia do Centro Universitário Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia, na área de Concentração Interdisciplinar em Engenharia, Tecnologia e Gestão.

Orientadora: Profa. Dra. Taisa Shimosakai de Lira

Coorientador: Prof. Dr. Thiago Padovani Xavier

São Mateus

2018

Dados Internacionais de Catalogação na publicação (CIP)
(Divisão de Biblioteca Setorial do CEUNES - BC, ES, Brasil)

- C871a Coutinho, Brunela Azeredo, 1990-
Aspectos fundamentais da pirólise da casca de cacau :
análise da cinética do processo e dos efeitos de condições
operacionais sobre os produtos / Brunela Azeredo Coutinho. –
2018.
81 f. : il.
- Orientador: Taisa Shimosakai de Lira.
Coorientador: Thiago Padovani Xavier.
Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal
do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.
1. Energia - Fontes alternativas. 2. Biomassa. 3. Pirólise. I.
Lira, Taisa Shimosakai. II. Xavier, Thiago Padovani. III.
Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Universitário
Norte do Espírito Santo. IV. Título.

CDU: 620.9


BRUNELA AZEREDO COUTINHO


**ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA PIRÓLISE DA CASCA DE CACAU:
ANÁLISE DA CINÉTICA DO PROCESSO E DOS EFEITOS DE
CONDIÇÕES OPERACIONAIS SOBRE OS PRODUTOS**


Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia.


Aprovada em 20 de março de 2018.

COMISSÃO EXAMINADORA


Prof. Dr.^a Taisa Shimosakai de Lira
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora


Prof. Dr. Thiago Padovani Xavier
Universidade Federal do Espírito Santo
Coorientador


Prof. Dr. Yuri Nascimento Nariyoshi
Universidade Federal do Espírito Santo


Prof. Dr. Ricardo Corrêa de Santana
Universidade Federal de Uberlândia

*Ao meu esposo Júnior Sueiro,
as minhas filhas Júlia e Elisa
e aos meus pais Marizete e Edmilson.*

“É justamente a possibilidade de realizar um sonho que torna a vida interessante.”

Paulo Coelho (O Alquimista)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por toda proteção, discernimento, força e por me permitir realizar mais um sonho.

Aos meus pais e irmão por todo carinho e apoio quando mais precisei e por serem meu porto seguro. Vocês são especiais em minha vida.

Ao meu marido por todo incentivo, compreensão, amor e por ser meu companheiro durante toda essa jornada. Você sempre foi meu grande inspirador.

À minha orientadora, Profa. Dra. Taisa Shimosakai de Lira, por toda paciência e dedicação durante o desenvolvimento deste trabalho. Por toda compreensão nos momentos que mais precisei. E principalmente por toda a aprendizagem adquirida durante estes últimos anos.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Thiago Padovani Xavier, por colaborar para o enriquecimento deste estudo.

Ao amigo Tiago Agrizzi, por me incentivar a fazer o mestrado, por ser meu parceiro de todas as idas e vindas ao Ceunes, por todos os conhecimentos adquiridos juntos, por toda confiança, apoio e força nos momentos de mais desespero, enfim por todos os dias empenhados em conquistarmos juntos mais um sonho.

As amigas de mestrado Letícia e Mariana, por toda ajuda no desenvolvimento das análises, por todas as ligações atendidas, por todas as dúvidas tiradas e por todos os momentos compartilhados.

A cada membro da banca examinadora pela disponibilidade e sugestões.

A todos meus amigos pelos incentivos e confiança depositada em mim.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a concretização deste sonho.

Muito obrigada!

RESUMO

O crescimento populacional acelerado vivenciado atualmente acompanha uma série de desafios, dentre eles pode-se destacar o aumento da demanda energética. Essa maior demanda geralmente ocasiona no aumento do consumo de recursos não renováveis e na queda dos níveis dos reservatórios de água responsáveis pela geração de energia. Vale mencionar que a redução da emissão de gases poluentes é uma preocupação mundial no setor energético. Assim sendo, há um grande estímulo para diversificação da matriz energética global, com maior presença de fontes renováveis, como, por exemplo, de biomassa. Neste contexto, destaca-se a pirólise como uma rota tecnológica para conversão de biomassa residual em produtos com maior conteúdo energético. Desta maneira, propôs-se nesta pesquisa um estudo da pirólise da casca de cacau (biomassa residual). Na primeira etapa deste estudo, foi realizada a caracterização química e física da biomassa através de análises imediata, elementar, fluorescência de raios-X e espectroscopia vibracional por infravermelho. Na segunda etapa foi avaliada a cinética de degradação térmica da casca de cacau através de análises termogravimétricas, com auxílio de modelos cinéticos disponíveis na literatura. Além disso, foi analisado a influência da temperatura e do diâmetro de partícula sobre o rendimento do produto líquido obtido a partir da pirólise convencional da casca de cacau em reator de leito fixo. Por fim, foi realizada a caracterização do bio-óleo pirolítico por cromatografia gasosa acoplada a detector de espectrometria de massas. A partir dos resultados obtidos, conclui-se que, o poder calorífico, 16,23 MJ/kg, está dentro da faixa que implica ser uma fonte de energia potencial para produção de bio-óleo. Também, que a pirólise da casca de cacau acontece em duas fases distintas, sendo a primeira relacionada à perda de umidade, na faixa de 300 a 450 K, e a segunda referente a decomposição da hemicelulose, celulose e lignina, entre 450 a 825 K. A energia de ativação encontrada para casca de cacau através dos modelos cinéticos está entre 125,17 a 134,00 kJ/mol. O diâmetro da partícula influenciou mais o rendimento do produto líquido do que a temperatura. Os compostos mais abundantes na fração orgânica do bio-óleo são da classe dos fenóis, considerados matérias-primas de grande interesse na indústria química e farmacêutica.

Palavras Chaves: Biomassa residual. Pirólise. Termogravimetria. Modelo cinético.

ABSTRACT

The accelerated population growth experienced today is accompanied by a series of challenges, among them the increase in energy demand. This increased demand generally leads to increased consumption of non-renewable resources and lower levels of water reservoirs responsible for generating energy. It is worth mentioning that reducing the emission of gaseous pollutants is a worldwide concern in the energy sector. Thus, there is a great stimulus for the diversification of the global energy matrix, with a greater presence of renewable sources, such as biomass. In this context, pyrolysis is a technological route for the conversion of residual biomass to products with higher energy content. Thus, a study of cocoa shell pyrolysis (residual biomass) was proposed in this research. In the first stage of this study, the chemical and physical characterization of the biomass through immediate, elemental analysis, X-ray fluorescence and infrared vibrational spectroscopy were performed. In the second stage, the thermal degradation kinetics of the cocoa shell were evaluated through thermogravimetric analyzes, with the aid of kinetic models available in the literature. In addition, the influence of temperature and particle diameter on the yield of the liquid product obtained from the conventional pyrolysis of the cocoa shell in a fixed bed reactor was analyzed. Finally, the characterization of the pyrolytic bio-oil by gas chromatography coupled to a mass spectrometry detector was performed. From the results obtained, it can be concluded that the calorific value, 16.23 MJ / kg, is within the range of being a potential energy source for the production of bio-oil. Also, the pyrolysis of the cocoa shell occurs in two distinct phases, the first one related to the loss of moisture, in the range of 300 to 450 K, and the second one referring to the decomposition of hemicellulose, cellulose and lignin, between 450 and 825 K The activation energy found for cocoa shell through kinetic models is between 125.17 to 134.00 kJ / mol. The particle diameter influenced the yield of the liquid product more than the temperature. The most abundant compounds in the organic fraction of the bio-oil are of the phenols class, considered raw materials of great interest in the chemical and pharmaceutical industry.

Keywords: Residual biomass. Pyrolysis. Thermogravimetry. Kinetic model.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	a) Fruto do Cacaeiro b) Estrutura da casca.....	18
Figura 2.2	Estrutura da Celulose.....	22
Figura 2.3	Estrutura da Hemicelulose.....	22
Figura 2.4	Estrutura da Lignina.....	23
Figura 2.5	Produtos da pirólise dos principais componentes da biomassa.....	24
Figura 3.1	Amostras da casca de cacau: (a) diâmetro médio 2,03mm (b) diâmetro médio 1,55mm (c) diâmetro médio 1,29mm.....	32
Figura 3.2	Esquema do equipamento usado nas reações de pirólise convencional em leito fixo.....	40
Figura 4.1	Espectro de infravermelho.....	49
Figura 4.2	Curva experimental da perda de massa percentual em função da temperatura, a diferentes taxas de aquecimento, para a casca de cacau.....	53
Figura 4.3	Curvas de ensaio da casca de cacau a uma taxa de 50 K/min	54
Figura 4.4	Regressões lineares para o método Ozawa.....	57
Figura 4.5	Regressões lineares para o método Starink.....	57
Figura 4.6	Regressões lineares para o método K-A-S.....	58
Figura 4.7	Regressões lineares para o método Kissinger.....	58
Figura 4.8	Superfície de reposta para o rendimento da fração do bio-óleo do produto de pirólise em função da temperatura e do diâmetro de partícula.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Produção de cacau no Brasil (em toneladas).....	19
Tabela 2.2	Valores aproximados de algumas características físicas do fruto do cacau maduro e seus componentes.....	20
Tabela 2.3	Métodos de pirólise e suas variantes.....	28
Tabela 3.1	Composição Lignocelulósica da casca de cacau.....	33
Tabela 3.2	Equações correspondentes aos diferentes métodos isoconversionais.....	39
Tabela 3.3	Variáveis e níveis que serão utilizados nos experimentos.....	42
Tabela 3.4	Matriz do planejamento para as reações de pirólise em leito fixo.....	42
Tabela 3.5	Condições experimentais do CGMS.....	43
Tabela 4.1	Diâmetro médio e massa específica da casca de cacau.....	44
Tabela 4.2	Poder calorífico da casca de cacau e valores da literatura.....	45
Tabela 4.3	Análise elementar da casca de cacau: resultados e valores da literatura.....	46
Tabela 4.4	Análise imediata da casca de cacau: resultados e valores da literatura.....	47
Tabela 4.5	Composição química inorgânica-óxidos da casca de cacau e valores da literatura.....	51
Tabela 4.6	Composição química inorgânica-minerais da casca de cacau e valores da literatura.....	52
Tabela 4.7	Energias de ativação e coeficientes de correlação para a reação de pirólise da casca de cacau, calculada por método Osawa, Starink e K-A-S.....	60
Tabela 4.8	Resultados experimentais da pirólise da casca de cacau.....	61
Tabela 4.9	Efeito das variáveis temperatura e tamanho de partícula sobre o rendimento da fração líquida ($R^2 = 0,918$).....	63
Tabela 4.10	Compostos identificados no cromatograma para as condições da corrida 1.....	65
Tabela 4.11	Compostos identificados no cromatograma para as condições da corrida 3.....	65

Tabela 4.12	Compostos identificados no cromatograma para as condições da corrida 7.....	65
Tabela 4.13	Compostos identificados no cromatograma para as condições da corrida 9.....	66

LISTA DE SÍMBOLOS

E_a	Energia de ativação	[kJ mol ⁻¹]
g	Aceleração gravitacional	[m s ⁻²]
k_0	Fator pré-exponencial	[s ⁻¹]
r^2	Coeficiente de correlação	[-]
R	Constante universal dos gases	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
T	Temperatura	[K]
t	Tempo	[s]
α	Conversão	[-]
β	Taxa de aquecimento	[K min ⁻¹]
ρ	Massa específica	[kg m ⁻³]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	O CACAU.....	18
2.1.1	Aspectos gerais.....	18
2.1.2	Resíduos gerados no beneficiamento do Cacau	20
2.2	BIOMASSA	21
2.3	PROCESSOS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA.....	25
2.3.1	Pirólise.....	27
2.3.2	Pirólise da Casca de Cacau	30
3	METODOLOGIA	32
3.1	MATERIAL	32
3.2	CHARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	33
3.2.1	Diâmetro médio (dp).....	33
3.2.2	Massa Específica Real	33
3.2.3	Poder Calorífico.....	34
3.3	CHARACTERIZAÇÃO QUÍMICA.....	34
3.3.1	Análise Elementar.....	34
3.3.2	Análise Imediata	34
3.3.3	Infravermelho.....	36
3.3.4	Fluorescência de Raios-X (FRX)	36
3.4	ESTUDO CINÉTICO DA PIRÓLISE.....	36
3.4.1	Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	36
3.4.2	Modelo Cinético.....	37
3.5	PIRÓLISE EM LEITO FIXO.....	39
3.5.1	Unidade Experimental	39
3.5.2	Procedimento Experimental.....	40

3.5.3	Planejamento Experimental.....	41
3.5.4	Identificação dos componentes do bio-óleo.....	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
4.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA CASCA DE CACAU	44
4.2	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA CASCA DE CACAU	45
4.3	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA CASCA DE CACAU	53
4.3.1	Análise Termogravimétrica	53
4.3.2	Modelo Cinético	56
4.3.3	Pirólise em Leito Fixo da Casca de Cacau	61
4.3.4	Caracterização do bio-óleo por Cromatografia Gasosa.....	65
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	68
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
	APÊNDICE A.....	79

1 INTRODUÇÃO

A energia sustenta o crescimento econômico, tecnológico e social de toda sociedade. Por outro lado, sua produção acarreta problemas socioambientais, como emissão de gás carbônico responsável pelo efeito estufa, uma vez que a matriz energética mundial é dependente dos combustíveis fósseis (IEA, 2016; TESKE, 2013).

Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), aumentou cerca de 26% o consumo energético mundial entre 2000 e 2010. De acordo com Tolmasquim, Guerreiro e Gorini (2007), a qualidade de vida social e a competitividade econômica dos países estão diretamente relacionadas a utilização da energia. Para Costa, Kovaleski e Pilatti (2010), a crescente demanda de energia é explicada pelo desenvolvimento contínuo de tecnologias e aumento acelerado da população mundial.

Dado o crescimento demográfico acelerado vivenciado atualmente, a procura por fontes renováveis de energia tem sido crescente. Entre as principais fontes de energia alternativa renovável, destaca-se a biomassa residual, por se tratar de um resíduo sólido geralmente sem utilidade que é descartado, muitas vezes no meio ambiente, o que contribui para o aumento de poluição (CARRIER *et al.*, 2011; KHAN *et al.*, 2009).

A biomassa tem sido cotada como uma alternativa tecnicamente viável para obtenção de subprodutos para geração de energia. O potencial de crescimento dessa alternativa está diretamente associado a fatores ambientais e socioeconômicos, pois é considerada uma fonte de energia ecologicamente limpa e também uma ferramenta para geração de emprego (ANEEL, 2008; MAFAKHERI; NASIRI, 2014).

O Brasil possui uma grande disponibilidade de biomassa residual, como resíduos agrícolas, florestais e sólidos urbanos. No entanto, a falta de conhecimento e de incentivos para utilização desses resíduos limita seu aproveitamento como fonte energética (ANEEL, 2002; ECKERT *et al.*, 2013).

A casca de cacau é um dos resíduos agrícolas com grande potencial para ser explorado como fonte energética no Brasil. O Brasil está entre os maiores produtores mundiais do fruto cacaueiro, ao lado da Costa do Marfim, Indonésia, Gana, Nigéria e Camarões. Por ser um fruto comum em território brasileiro, há uma geração expressiva de casca residual, que pode ser aproveitada como biomassa (CEPLAC, 2016).

O processamento do cacau no Brasil produz cerca de 8 toneladas de casca fresca por tonelada de cacau seco. E estes resíduos, na maioria das vezes, são destinados a aterros sanitários, não passando por nenhum processo de tratamento ou reutilização, contribuindo para proliferação de fungos e conseqüentemente doenças para própria plantação (CEPLAC, 2016).

O aproveitamento da casca do cacau é de fundamental importância, tanto como fonte promissora de energia sustentável quanto para contribuir com a manutenção da mata nativa, visto que estes resíduos, sem destino correto, é um problema ambiental (CEPLAC, 2016; SILVA NETO *et al.*, 2001).

Dentre os processos termoquímicos para conversão da biomassa em energia mais importantes estão à liquefação, gaseificação e pirólise, sendo que a escolha do método depende da biomassa em estudo e também do produto de interesse (KIM *et al.*, 2013). O processo de pirólise está entre uma das principais alternativas, visto que o produto obtido pode ser sólido, líquido e/ou gasoso, com alto poder calorífico e pode ser destinado para fins diferentes (BRIDGWATER, 2012; KIM *et al.*, 2013).

A pirólise é um processo de conversão de uma amostra, pela ação de altas temperaturas, produzindo assim outras substâncias com maior conteúdo energético (ANEEL, 2008). Ocorre sem alimentação de agente oxidante, em atmosfera inerte (MA *et al.*, 2012). Existem vários tipos de pirólise que diferenciam entre si pelos produtos de interesse e pelas condições de operação do processo, como pirólise lenta, convencional, rápida, flash e ultra-rápida (BRIDGWATER, 2012; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

Fator importante para favorecer o processo de pirólise é o tipo de reator utilizado, pois é ele que proporciona a condição ideal do processamento e conseqüentemente melhor conversão da biomassa (BRIDGWATER, 2012; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

Assim, o reator de leito fixo destaca-se como o mais utilizado para geração de calor e energia em pequena escala, que opera em longo tempo de permanência, baixa velocidade de gás, pequeno teor de cinzas e conservação de carbono elevado, sendo característico do processo de pirólise lenta (JAHIRUL *et al.*, 2012).

Diante do exposto, propõe-se neste trabalho contribuir com o estudo da pirólise convencional da casca de cacau através da obtenção dos seguintes conhecimentos:

- caracterização química e física da casca de cacau, avaliando o potencial energético desta biomassa;
- estimação de parâmetros cinéticos da pirólise da casca de cacau, usando dados de termogravimetria com auxílio de modelos cinéticos;
- análise dos efeitos da temperatura de reação e do diâmetro médio de partícula sobre os produtos da pirólise convencional da casca de cacau em reator de leito fixo;
- caracterização química do produto líquido da pirólise.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O CACAU

2.1.1 Aspectos gerais

Planta que faz parte da família das *Esterculiáceas*, do gênero *Theobroma* e espécie *Theobroma cacao*. O cacauero tem suas origens da América Tropical, possivelmente, das cabeceiras do rio Amazonas. É dividido em dois grandes grupos conhecidos como Criollo e Forastero. O cacau brasileiro é Forastero, caracterizado por ter formato ovoide com superfície lisa, como mostra a Figura 2.1 (CEPLAC, 2016).

A estrutura da casca do cacauero apresenta três partes distintas, sendo o epicarpo a parte espessa e carnosa do fruto; o mesocarpo que é a parte dura e delgada; e o endocarpo que é carnoso e um pouco espesso (SILVA NETO *et al.*, 2001).



Fonte: o Autor.

O cacauero, para viver por muitos anos e ter melhor desenvolvimento do seu fruto, precisa ser cultivado em clima quente, com temperatura em torno de 25°C, em regiões de solos profundos (CEPLAC, 2016). Devido a estes fatores, o cacau se

adaptou perfeitamente as condições climáticas do sul da Bahia, que, segundo o Anuário Brasileiro de Cacau 2016, hoje é responsável por aproximadamente 54% da produção brasileira.

Outra região que vem crescendo no cultivo e manejo do cacau é o Estado do Pará que no ano de 2015 produziu mais de 100 mil toneladas do fruto, como mostra a Tabela 2.1. Atualmente, junto com a Bahia, representam 95% da produção nacional de cacau (ANUÁRIO BRASILEIRO DE CACAU, 2016). O Espírito Santo é responsável por aproximadamente 2% da produção brasileira de cacau.

Tabela 2.1 - Produção de Cacau no Brasil (em toneladas)

Estado	2014	2015
Bahia	179.179	141.110
Pará	100.293	106.033
Rondônia	5.230	5.763
Espírito Santo	4.296	4.463
Amazonas	2.288	1.956
Mato Grosso	582	527
Brasil	291.868	259.852

Fonte: Adaptado Anuário Brasileiro de Cacau (2016).

O Brasil possui um dos maiores potenciais mundiais de distribuição de cacau, ficando ao lado da Costa do Marfim, Gana, Nigéria, Camarões e Indonésia. Sua produção já alcançou 12,07% da produção mundial, mas teve um declínio devido à praga que se alastrou nas plantações conhecida como “vassoura-de-bruxa”, chegando a ficar com a participação de 5% (CEPLAC, 2016, ICCO, 2016).

Atualmente o mercado brasileiro de cacau vem retomando seu potencial através da conservação produtiva, utilizando técnica de manejo e diversas variedades de cacau com mudas clonadas, retomando o bom rendimento e priorizando a preservação ambiental (ANUÁRIO BRASILEIRO DE CACAU, 2016).

2.1.2 Resíduos gerados no beneficiamento do Cacau

O cultivo e processo de beneficiamento do cacau sempre teve como finalidade a produção das sementes, também conhecida como amêndoas, que são a principal matéria-prima para produção de chocolates. Estas sementes secas representam apenas 10-20% do cacau, sendo o restante do fruto resíduo, como mostrado na Tabela 2.2. Estes resíduos até pouco tempo não eram utilizados e representavam um problema ambiental sem destino correto, como proliferação de fungos e doenças para própria plantação (CEPLAC, 2016; SILVA NETO *et al.*, 2001).

Tabela 2.2 - Valores aproximados de algumas características físicas do fruto do cacau maduro e seus componentes.

Fruto e componentes	Peso (kg)	% em relação ao peso do fruto	Densidade (kg/m ³)
Fruto	0,5000	100,0	500,00
Casca	0,4000	80,0	350,00
Semente	0,1000	20,0	900,00
Grão seco	0,0500	10,0	600,00
Amêndoa	0,0400	8,0	-
Outros	0,0025	0,5	-

Fonte: Adaptado SILVA NETO *et al.* (2001).

Existem diferentes formas de aproveitamento da casca do fruto cacauzeiro, como por exemplo, servir de adubo para própria lavoura, aditivo de alimento animal, na extração de pectina e até mesmo como combustível (CEPLAC, 2016; FIORESI *et al.*, 2017; SILVA NETO *et al.*, 2001).

Vários estudos estão sendo realizados para viabilizar a utilização da casca fresca, dentre eles destaca-se a utilização como fertilizante. O extrato da casca do cacau é uma importante fonte de potássio, elemento fundamental para o crescimento e desenvolvimento do fruto, o que torna possível utilizá-lo para adubação das mudas de cacauzeiro (SODRÉ *et al.*, 2012).

Na alimentação de animais a casca é considerada uma ótima opção para a substituição do capim de corte, tanto por sua composição quanto por ser agradável ao paladar (SILVA NETO *et al.*, 2001).

Outra forma de aproveitamento das cascas do cacaueteiro é para produção de energia. Syamsiro *et al.* (2012) mostraram que as cascas do fruto cacaueteiro possuem alto poder calorífico, podendo assim ser utilizadas como uma importante fonte de energia renovável.

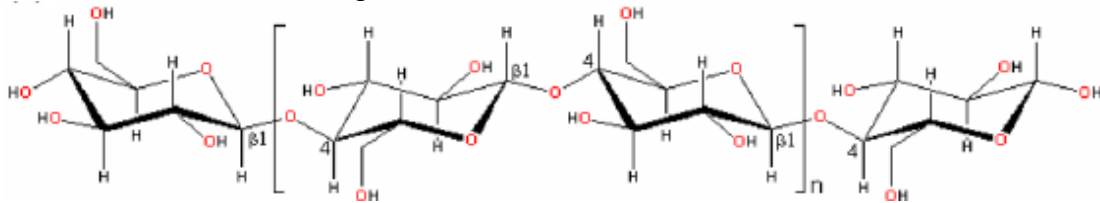
2.2 BIOMASSA

Biomassa é toda matéria orgânica viva encontrada no ecossistema ou qualquer matéria de origem florestal, agrícola, rejeitos urbanos e industriais que possam ser transformadas em energia, seja elétrica, mecânica ou térmica (ANEEL, 2008; BASU, 2010; SAIDUR *et al.*, 2011). Além disso, há outras definições para biomassa, como material das plantas originado da fotossíntese (MCKENDRY, 2002; SULLIVAN; BALL, 2012); massa das células usada como matéria-prima em processos microbiológicos de plantas, animais e microrganismos (LIMAYEM; RICKE, 2012).

As biomassas lignocelulósicas são mais comumente encontradas na natureza, como os materiais lenhosos e agroindústrias (SAIDUR *et al.*, 2011). São constituídas principalmente de celulose, hemicelulose e lignina, podendo também ter em sua composição amido, proteínas, cinzas e extrativos, mas em quantidade pequena. As condições de crescimento, idade e tipo de biomassa que definem a concentração de cada um desses elementos em sua composição química (MCKENDRY, 2002; SANTOS *et al.*, 2014).

A celulose é um polímero de glicose, por isso é classificado como homopolissacarídeo, de forma linear, sendo o principal constituinte da biomassa, 40 a 60% de sua composição (CARRIER *et al.*, 2011; YANG *et al.*, 2007). Apresenta ligações de hidrogênios inter e intramoleculares em suas cadeias, como mostrado na Figura 2.2, sendo mais difícil de hidrolisar, o que lhe confere alta resistência (SULLIVAN; BALL, 2012).

Figura 2.2 - Estrutura da Celulose

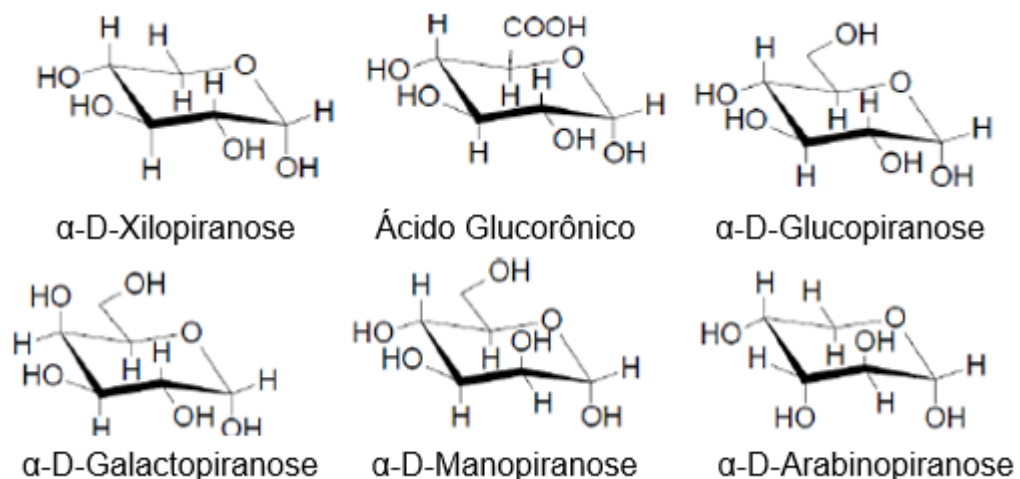


Fonte: Adaptado de ALMEIDA (2008).

A hemicelulose é um polímero de diferentes açúcares, como a xilose, galactose e glicose, por isso é classificada como heteropolissacarídeo, cuja composição depende da espécie de planta. É composta por cadeias lineares ou ramificadas e é o segundo componente em maior proporção da biomassa lignocelulósica, representando de 15 a 25% em massa (LIMAYEM; RICKE, 2012; YANG *et al.*, 2007).

Ao contrário da celulose, a hemicelulose é caracterizada por ter uma estrutura aleatória e amorfa, conforme Figura 2.3, o que lhe confere pouca força e conseqüentemente facilidade de ser hidrolisada na presença de ácido diluído ou base, (BASU, 2010).

Figura 2.3 - Estrutura da Hemicelulose



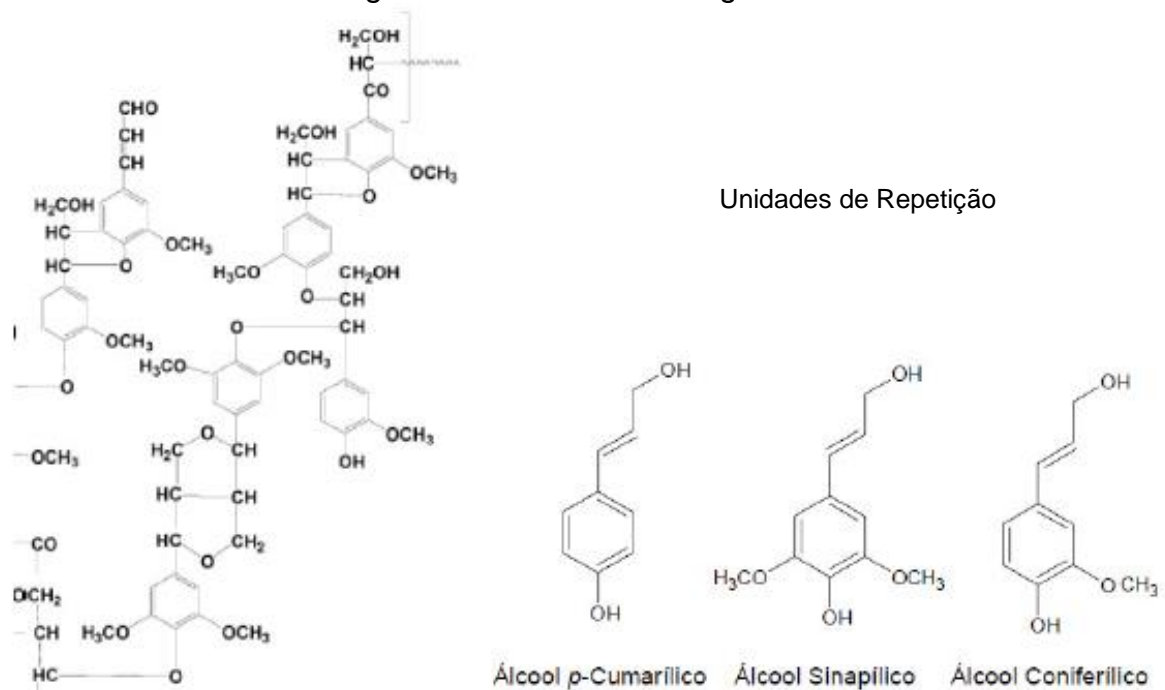
Fonte: Adaptado de ALMEIDA (2008).

A lignina é o terceiro maior constituinte da biomassa, correspondendo 10 a 25% em massa. Classificada como um polímero irregular, constituído de vários anéis aromáticos e de elevado peso molecular, conforme representado na Figura 2.4

(CARRIER *et al.*, 2011; MCKENDRY, 2002; YANG *et al.*, 2007), o que confere resistência, rigidez e impermeabilidade a biomassa (SAIDUR *et al.*, 2011).

Sua estrutura é composta por grupos polifenólicos ligados entre si por ligação carbono-carbono e éter. Além disso, forma ligações covalentes com os polissacarídeos da parede celular vegetal, o que lhe confere a função de agente de cimentação para as fibras de celulose (BASU, 2010; KANAUIA *et al.*, 2014).

Figura 2.4 - Estrutura da Lignina

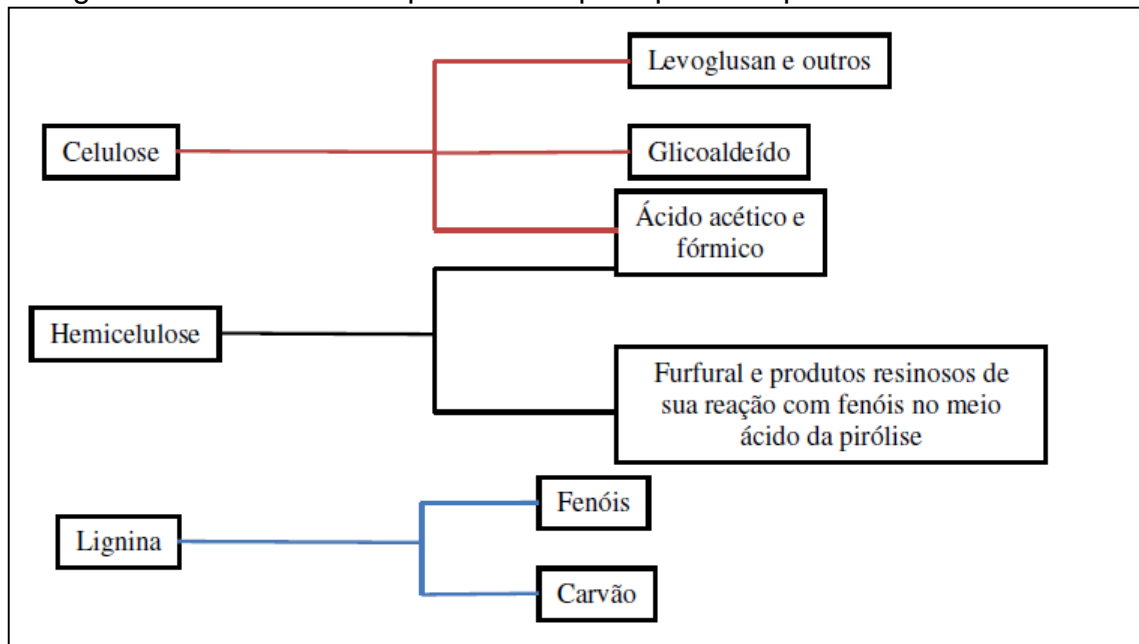


Fonte: Adaptado de ALMEIDA (2008).

Os extrativos, compostos de baixo peso molecular como alcaloides, óleos essenciais e compostos fenólicos, fazem parte de uma pequena parcela da composição química da biomassa, mas são componentes que conferem resistência contra insetos e fungos devido à presença de compostos aromáticos em suas estruturas e são responsáveis pela cor ou voláteis da biomassa (EOM *et al.*, 2011).

O conhecimento da composição da biomassa em estudo também é essencial, pois cada material pirolisado exibe características particulares de acordo com os componentes de sua estrutura, como mostra a Figura 2.5 (GARCIA-MARAVÉR *et al.*, 2013; MCKENDRY, 2002; VASSILEV *et al.*, 2010).

Figura 2.5 – Produtos da pirólise dos principais componentes da biomassa



Fonte: Adaptação de ROCHA; MESA PEREZ; CORTEZ (2004).

Existem diversas espécies de biomassa, por isso a caracterização de cada tipo é de fundamental importância para o conhecimento de suas propriedades e, conseqüentemente, sua utilização adequada.

Estas propriedades são obtidas através de análises de caracterização da biomassa, como: a análise elementar, que se obtém a composição química em peso da amostra; e, a análise imediata, que verifica os teores de carbono fixo, cinzas, umidade e materiais voláteis (VASSILEV *et al.*, 2010).

Na análise elementar é possível determinar o teor de carbono (C), oxigênio (O), hidrogênio (H), nitrogênio (N), cálcio (Ca) e potássio (K), que são classificados como elementos principais que constituem a biomassa. E também, quantificar a presença de pequena quantidade dos elementos sódio (Na), alumínio (Al), cloro (Cl), enxofre (S), ferro (Fe), chumbo (P), silício (Si) e magnésio (Mg), que varia para cada tipo de biomassa (VASSILEV *et al.*, 2010).

A quantidade em massa de C, H e O são relativamente análogas nas diferentes espécies de biomassa. Já a presença do elemento N, tem uma diferença expressiva, mas as variações mais significativas são de Al, Na, Si, Ca, Cl, Fe, K, Mg e P

(VASSILEV *et al.*, 2010). Com os resultados obtidos na análise elementar é possível descobrir a necessidade de comburente e o poder calorífico nos processos termoquímicos (KHAN *et al.*, 2009; VASSILEV *et al.*, 2010).

A análise imediata permite encontrar as proporções de cinzas, compostos voláteis, carbono fixo e também teores de umidade da biomassa analisada. A presença de cinzas em grande quantidade na composição da biomassa indica um alto teor de minerais e metais (VASSILEV *et al.*, 2010). Um elevado índice de umidade influencia sobre o valor de aquecimento da biomassa e também sobre a conversão energética (MCKENDRY, 2002; YANG; SHARIFI; SWITENBANK, 2004).

Muitas pesquisas mostram que é possível utilizar as cinzas provenientes da combustão da biomassa para diversos fins, como exemplo, na indústria de produtos de construção, agente de melhoramento do solo, material adsorvente, entre outros, devido à presença de muitos componentes inorgânicos (FENG, *et al.*, 2004; KIZINIEVICA; KIZINIEVICA, 2016; PARK, *et al.*, 2005). No entanto, para utilizar as cinzas é preciso conhecer sua composição e propriedades químicas, pois estas podem variar consideravelmente para cada tipo de biomassa (KIZINIEVICA; KIZINIEVICA, 2016).

Além das propriedades já mencionadas, existem outras que também são importantes para a caracterização da biomassa como a densidade, a granulometria e o poder calorífico (VASSILEV *et al.*, 2010).

2.3 PROCESSOS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA

O processo de conversão da biomassa consiste na transformação da matéria-prima de difícil manuseamento e baixa concentração de energia em um produto combustível de fácil armazenamento e com alto valor energético (DEMIRBAS, 2009).

Existem três formas diferentes de conversão da biomassa em energia, são elas: os processos físicos, térmicos e biológicos. No processo físico não ocorre mudança do estado original da matéria, a biomassa passa por um processamento, como

compactação de resíduos, aumentando seu valor comercial. O processo biológico é muito seletivo e obtêm-se poucos produtos (BRIDGWATER, 2012).

Já o processamento térmico, também conhecido como termoquímico, obtêm-se múltiplos produtos, em curto tempo e com qualidade melhor, devido à utilização de catalisadores inorgânicos (BRIDGWATER, 2012).

Os processos termoquímicos mais importantes são a liquefação, gaseificação e pirólise, sendo que a escolha do método depende da biomassa em estudo e também do produto de interesse (KIM *et al.*, 2013).

A liquefação é um processo de conversão da matéria-prima sólida em produtos líquidos que ocorre sob moderada temperatura, 250 a 350°C, e alta pressão, 12 a 30 MPa (AKHTAR; AMIN, 2012), na presença de um catalisador adequado (DEMIRBAS, 2009).

Este processo termoquímico de conversão da biomassa não é vantajoso em termos de investimentos, pois seus sistemas de alimentação são complexos e mais caros quando comparados com os processos de pirólise (MCKENDRY, 2002).

A gaseificação é um processo termoquímico que ocorre a elevadas temperaturas, entre 700 e 900°C, com uma quantidade de ar, oxigênio ou vapor controlada, cujo objetivo é a conversão da biomassa sólido-líquida em uma mistura gasosa rica em H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ e outras impurezas (DAMARTZIS; ZABANIOTOU, 2011). A barreira técnica para utilização deste processo está relacionada com seu custo elevado quando comparado a energia proveniente de fontes não renováveis (BRIDGWATER, 2003).

Entre os processos termoquímicos citados, a pirólise é uma das tecnologias mais promissoras por ser de baixo investimento, maior eficiência e contribuição favorável em curto prazo em termos de versatilidade (BRIDGWATER, 2012; KIM *et al.*, 2013).

2.3.1 Pirólise

A pirólise é um processo de conversão térmica da biomassa em outros materiais, que ocorre na ausência total ou parcial de um agente oxidante. É semelhante ao processo de gaseificação, porém ocorre a temperaturas inferiores (MA *et al.*, 2012).

No processo de pirólise, a conversão da biomassa em produto ocorre tanto nas reações primárias, onde há decomposição da biomassa sólida, quanto nas reações secundárias dos produtos voláteis, onde acontece condensação dos gases, aumentando o rendimento da fração líquida (SHARMA; PAREEK; ZHANG, 2015).

Os produtos característicos deste processo são: os sólidos, conhecidos como carvão vegetal, biocarvão ou biochar, constituído de alto teor de carbono; produtos líquidos de coloração escura, conhecidos como bio-óleo, óleo piro lítico ou alcatrão; e os produtos gasosos, que geralmente são compostos de hidrocarbonetos leves, monóxido de carbono e dióxido de carbono (MA *et al.*, 2012; SHARMA; PAREEK; ZHANG, 2015).

Estes produtos possuem diversas aplicabilidades, por exemplo, o biocarvão que pode ser utilizado como combustível, como carvão ativado em indústrias ou ainda como agente de melhoramento do solo. O bio-óleo é muito utilizado para produção de energia, mas também pode ser usado para fabricação de produtos químicos. E o gás combustível pode ser usado para proporcionar energia térmica para o reator de pirólise (SHARMA; PAREEK; ZHANG, 2015).

São vários os tipos de pirólise existentes, sendo que o tipo escolhido é determinado pelas condições do processo, como temperatura, pressão, taxa de aquecimento e tempo de residência, e também pelos produtos de interesse, sólido, líquido ou gasoso (BRIDGWATER, 2012; MA *et al.*, 2012), como mostrado na Tabela 2.3.

Das condições de pirólise, a temperatura é a que influencia diretamente na conversão da biomassa em produtos, pois quanto maior a temperatura maior será a fração de gases, já o processamento em baixa temperatura há um maior rendimento de sólido (CANTRELL *et al.*, 2012; PARK *et al.*, 2012).

Tabela 2.3 - Métodos de Pirólise e suas variantes.

Tecnologia de Pirólise	Tempo de Residência	Taxa de Aquecimento	Temperatura (°C)	Produto Principal
Pirólise Lenta (Carbonização)	horas/dias	muito baixa	400	carvão vegetal
Pirólise Convencional	5-30min	Baixa	600	bio-óleo, gás e carvão
Pirólise Rápida	0,5-5s	muito alta	650	bio-óleo
Pirólise Flash (líquido/gases)	<1s	Alta	<650	bio-óleo, químicos e gás
Ultra-rápida	<0,5	muito alta	1000	químicos e gás

Fonte: Adaptado de MOHAN; PITTMAN; STEELE (2006).

Outro fator importante para o rendimento dos produtos no processo de pirólise é o tamanho das partículas da amostra. Quanto maior a partícula menor o rendimento de bio-óleo e gases de pirólise e maior a fração de produto sólido (PARK *et al*, 2012). Isto pode estar relacionado com a taxa de aquecimento, pois quanto maior a dimensão da partícula maior será o tempo para aquecimento, já em partículas menores o aquecimento é uniforme (ONAY; KOCKAR, 2003).

O tempo de residência também é uma condição importante para o processo de pirólise, em que: longo tempo de residência e baixa temperatura favorecem a conversão da biomassa em fração sólida; alta temperatura e tempo de residência aumentam o rendimento da fração gasosa; e tempo de residência curto e temperatura moderada são condições ideais para produção da fração líquida (BRIDGWATER, 2012).

Dos tipos de pirólise existentes, a pirólise rápida se destaca cada vez mais no cenário de conversão termoquímica, pois maximiza o rendimento de bio-óleo, possível substituto dos combustíveis líquidos derivados do petróleo (SOLAR *et al.*, 2016).

A pirólise rápida utiliza curto tempo de residência para favorecer as reações secundárias, alta taxa de aquecimento e temperaturas moderadas que devem ser

controladas em aproximadamente 500°C, maximizando assim, o rendimento do bio-óleo (BRIDGWATER, 2012; JUNG; KANG; KIM, 2008).

O tamanho da partícula também é uma condição importante para obter maior rendimento de líquido na pirólise rápida, onde deve estar finamente moída, não podendo ultrapassar o tamanho de 3 milímetros, contribuindo para uma melhor transferência de calor na interface da biomassa (BRIDGWATER, 2012).

Mesmo a pirólise rápida sendo a técnica mais utilizada para produção de bio-óleo devido ao maior rendimento, a pirólise lenta está sendo amplamente estudada em relação aos produtos obtidos, maior fração de sólidos e um nível médio de fração líquida, cerca de 21% em peso (ISAHAK *et al.*, 2012).

A pirólise lenta, também conhecida como carbonização, ocorre em baixa taxa de aquecimento, baixa temperatura e longo tempo de residência, condições que favorecem a produção da fração sólida, como o carvão (ONAY; KOCKAR, 2003; VARDON *et al.*, 2012).

Outro fator extremamente importante no processo de pirólise é o tipo de reator utilizado, pois é ele que proporciona condição ideal do processamento e conseqüentemente melhor conversão da biomassa (BRIDGWATER, 2012; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

O reator muito utilizado para geração de calor e energia em pequena escala é o de leito fixo, que opera em longo tempo de permanência, baixa velocidade de gás, pequeno teor de cinzas e conservação de carbono elevado, sendo característico do processo de pirólise lenta (JAHIRUL, *et al.*, 2012).

Os reatores mais utilizados no processo de pirólise rápida são os de leito fluidizado, leito fluidizado circulante, ablativo, de cone rotativo e a vácuo (ISAHAK *et al.*, 2012).

Os reatores de leito fluidizado borbulhante proporcionam condições ótimas para operação em pirólise rápida, como taxas de transferência de calor elevadas e temperatura uniforme, geralmente em torno de 500-550°C (ISAHAK *et al.*, 2012).

O reator de leito fluidizado circulante opera com as mesmas características do borbulhante diferenciando apenas no tempo de residência, que para o biochar e vapores são aproximadamente iguais, o que maximiza o rendimento de bio-óleo (BRIDGWATER, 2012).

Reatores de pirólise ablativos operam em condições diferentes, as taxas de reação não são limitadas pela transferência de calor e não existe limite para o tamanho das partículas. O processo é controlado pelo fornecimento de calor e pela pressão, e é conduzido mecanicamente, o que o torna mais complexo (BRIDGWATER, 2012).

O reator de cone rotativo caracteriza-se por operar por forças centrífugas em vez de gás. Sua alimentação consiste em biomassa e areia quente para influenciar as reações térmicas de pirólise. Apesar de ter um bom rendimento da fração líquida, cerca de 70%, é considerado um processo complexo por ser integrado de três sistemas, sendo eles: cone rotativo; leito borbulhante para combustão do carvão; e um transporte pneumático para reciclagem da areia (BRIDGWATER, 2012; ISAHAK *et al.*, 2012).

O processo de pirólise em reatores a vácuo é vantajoso por poder trabalhar com partículas maiores, menos finos de carvão no bio-óleo e não ser necessário nenhum gás transportador. Porém, não é muito utilizado atualmente por ser complexo e de alto custo, devido à utilização de grandes vasos e conjunto de tubos (BRIDGWATER, 2012).

Assim, o tipo de reator, condições de processamento e característica da biomassa são fatores significativos para o rendimento do processo de pirólise e produto formado (BRIDGWATER, 2012).

2.3.2 Pirólise da Casca de Cacau

Vários estudos publicados recentemente mostram que a pirólise é uma das técnicas promissoras para reutilização da biomassa. Este fator pode ser explicado pelas diversas aplicabilidades dos produtos obtidos neste processo. Porém, trabalhos que abordam a pirólise a partir da biomassa do cacau são escassos, sendo um forte

indicativo da importância deste estudo. Os poucos trabalhos encontrados na literatura, com suas principais conclusões, estão relatados abaixo.

Mansur et al. (2014) analisaram o subproduto da pirólise da casca de cacau em um reator de quartzo de leito fixo, conhecido como óleo de pirólise, para ser usado como produtos químicos. As condições operacionais foram: tamanho da partícula de 0,84 e 4 mm de comprimento; a temperatura do reator foi de 500°C; e a taxa de aquecimento de 50 min. Os resultados mostraram que óleo de pirólise obtido no processo pirolítico da casca de cacau foi melhorado com a utilização de catalisador ZrO_2-FeO_x e obtido produção de cetonas e fenóis.

Duku (2014) avaliou o bio-óleo produzido a partir da pirólise rápida de biomassa lignocelulósica, como palha de arroz, casca de cacau, bagaço de cana-de-açúcar e espigas de milho, usando reator de leito fluidizado borbulhante. As condições operacionais foram: tamanho da partícula de 1mm; temperatura de 400°C; e taxa de aquecimento foi mantida a 200°C/min. Os resultados indicaram que o bio-óleo obtido tinha propriedade baixa de combustível, podendo ser melhorada pela hidrodesoxigenação, aonde os oxigênios da carbonila são atacados pelos hidrogênios do meio gerando água e hidrocarbonetos, que reduz o teor de oxigênio.

Odelosa et al. (2010) estudaram a viabilidade de construção de um reator de pequena escala, construído com barril de aço, para produção de biocarvão a partir da casca de cacau de origem local. Os resultados alcançados mostraram que o reator construído teve eficiência de 79,9% de conversão por kg da biomassa. E que a casca de cacau é uma ótima matéria-prima para produção de biocarvão.

Syamsiro et al. (2012) analisaram o uso da casca de cacau como fonte de energia renovável, através do processo de carbonização. Os resultados apontaram que a casca de cacau tem um elevado valor de aquecimento, 17 MJ/Kg.

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAL

As amostras de casca de cacau utilizadas nas análises deste trabalho foram cedidas por Almeida (2016). Essas foram coletadas no município de Sooretama-ES. O material recém-colhido passou por um processo de lavagem e secagem na estufa, 378,15°C por 24 horas, no Laboratório Experimental de Eficiência Energética II do PPGEN/UFES.

As amostras foram moídas em um moinho de facas para posterior determinação dos diâmetros médios de partículas e demais análises físico-químicas. Na Figura 3.1, apresenta-se fotografias das partículas de casca de cacau, com diâmetros médios de partículas diferentes, utilizadas neste trabalho.

Figura 3.1 - Amostras da casca de cacau: (a) diâmetro médio 2,03 mm; (b) diâmetro médio 1,55 mm; (c) diâmetro médio 1,29 mm.



(a)

(b)

(c)

Fonte: o Autor.

A composição lignocelulósica da casca de cacau utilizada neste trabalho está apresentada na Tabela 3.1. Estes resultados são referentes ao estudo feito por Almeida (2016).

Tabela 3.1 – Composição lignocelulósica da casca de cacau.

Propriedade	Resultado Experimental
Teor de extrativos (%)	5,78 ± 0,36
Lignina (%)	36,85 ± 1,07
Hemicelulose (%)	19,96 ± 0,44
Celulose (%)	27,46 ± 1,47
Pectina (%)	4,26

Fonte: Adaptado Almeida (2016).

3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

3.2.1 Diâmetro médio (dp)

O diâmetro médio das partículas (dp) foi aferido através da técnica de peneiramento no Laboratório Experimental de Eficiência Energética II do PPGEN/UFES. Após o processo de moagem, as partículas foram dispostas sobre um conjunto de peneiras de marca Bertel da série Tyler, com aberturas distintas, 8, 10, 12 e 14 mesh, e permaneceram em vibração por aproximadamente 5 minutos, para obter uma separação eficiente. Por fim, o diâmetro médio foi calculado através da média aritmética entre o limite superior e o inferior. Optou-se por trabalhar com partículas de diâmetros médios distintos, 2,03 mm (8-10 mesh), 1,55 mm (10-12 mesh) e 1,29 mm (12-14 mesh), para verificar sua influência no processo de pirólise.

3.2.2 Massa Específica Real

A massa específica real da casca de cacau foi determinada com auxílio de um picnômetro a gás, modelo Accupyc 1331, da Micromeritics, sob atmosfera de gás hélio. Este equipamento está localizado no Laboratório de Separação de Sólido-Fluido da FEQUI/UFU.

3.2.3 Poder Calorífico

O poder calorífico da casca de cacau foi determinado em uma bomba calorimétrica IKA C2000 instalado no Laboratório de Caracterização de Catalisadores da FEQUI/UFU, baseado no método NBR 11956 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

3.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

3.3.1 Análise Elementar

As análises foram conduzidas no equipamento CHNS/O 2400 da Perkin Elmer, instalado no laboratório Multiusuário do IQ-UFU, com a finalidade de obter os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre contidos na amostra.

O teor de oxigênio foi determinado por balanço de massa, de acordo com a Equação 3.1:

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S + \% \text{ cinzas}) \quad (3.1)$$

3.3.2 Análise Imediata

As amostras foram submetidas as análises de teor de umidade, teor de voláteis, teor de cinzas e carbono fixo. Os métodos seguiram as normas da *American Society Testing and Materials* (ASTM) E871-82, E872-82, E1534-93 e D3172 respectivamente. Todas as análises foram conduzidas no Laboratório Experimental de Eficiência Energética II do PPGEN/UFES e realizadas em triplicada.

- Teor de Umidade

Foi determinado pela perda de massa quando aproximadamente 2 gramas de amostra foram colocadas em uma estufa de convecção natural (S250SD, Biopar) sob temperatura de $378 \text{ K} \pm 3\text{K}$ por 24 horas. Determinou-se a umidade do material seco (utilizado nas análises termogravimétricas). O teor de umidade foi calculado

pela diferença percentual entre a massa da amostra inicial e final, após o processo de secagem.

- Teor de Voláteis

Foi quantificado levando 1 grama de amostra, padronizada e previamente seca, em um cadinho com tampa a um forno mufla (F2 DM Monofásico Fornitec) sob uma temperatura de $1123\text{ K} \pm 20\text{ K}$ por 7 minutos. O teor de voláteis foi calculado conforme a Equação 3.2.

$$\text{Voláteis (\%)} = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Em que: m_i é a massa da amostra antes do experimento e m_f é a massa da amostra ao final do experimento.

- Teor cinzas

Aproximadamente 2 gramas de biomassa seca foram colocadas em um cadinho com tampa e aquecido em um forno mufla (F2 DM Monofásico Fornitec) sob uma temperatura de $853\text{ K} \pm 20\text{ K}$ por 1 hora ou até que o peso (cadinho e amostra) se mantivesse constante. O teor de cinzas foi obtido utilizando a Equação 3.3.

$$\text{Teor de cinza (\%)} = \frac{(m_{\text{cinzas}})}{m_i} \cdot 100 \quad (3.3)$$

Em que: m_{cinzas} é a massa de cinzas restante no cadinho e m_i é a massa inicial da amostra.

- Carbono fixo

Foi calculado a partir das análises anteriores por meio da Equação 3.4:

$$\text{Carbono fixo (\%)} = \text{Umidade}_{(\text{material seco})} + \text{Cinza} + \text{Voláteis} - 100 \quad (3.4)$$

3.3.3 Infravermelho

A identificação dos possíveis grupos funcionais presentes na amostra foi realizada por meio de espectroscopia na região do infravermelho. Para isso, utilizou-se o equipamento Cary 630 FTIR (Fourier Transform Infrared) da Agilent Technologies, localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Espírito Santo, Campus São Mateus.

As análises foram realizadas sob temperatura ambiente, 295,15K, 500 leituras com resolução de 2 cm^{-1} , na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . A amostra foi colocada diretamente no orifício do cristal em que ocorre a leitura pelo acessório de *Attenuated Total Reflectance* (ATR). Após a leitura, foram gerados espectros de infravermelho e os dados foram tratados no software para identificação das bandas de absorção de cada composto da amostra.

3.3.4 Fluorescência de Raios-X (FRX)

As análises foram conduzidas para caracterização química inorgânica da amostra, identificando os elementos e as respectivas proporções presentes.

O equipamento utilizado foi da marca Bruker, modelo S8 Tiger Sequential X-ray Fluorescence Spectrometer, localizado no Laboratório Multiusuário II da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). As pastilhas de pó com diâmetro de 34 mm foram pressionadas contra uma prensa hidráulica manual com carga de 300 kN e um tempo de espera de 30 s a partir da mistura mecânica de 4,5 g de biomassa (<170 mesh) e 0,5 g de cera. O procedimento foi realizado em triplicata e os dados apresentados são médias aritméticas.

3.4 ESTUDO CINÉTICO DA PIRÓLISE

3.4.1 Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A termogravimetria é um tipo de análise térmica que permite a medição da variação de massa de uma determinada amostra em função do tempo ou temperatura, em uma atmosfera controlada. Os resultados obtidos nesta análise são de alta precisão, pois as condições experimentais são controladas e conhecidas (VÁRHEGYI *et al.*, 2009).

Os experimentos de termogravimetria foram realizados no Laboratório de Preparo de Amostras e Análises Químicas da Universidade Federal do Espírito Santo, Campus São Mateus. O equipamento utilizado foi um Shimadzu DTG-60 (Shimadzu Thermogravimetric Analyzer) sob fluxo contínuo de atmosfera inerte de nitrogênio à taxa de 50ml/min. Utilizou-se amostras com diâmetro de perneira menor que 1mm. Os ensaios dinâmicos foram conduzidos com taxas de aquecimento de 10, 20, 30, 40, 50 K/min, da temperatura ambiente, 295,15K, até a temperatura de 873,15K.

3.4.2 Modelo Cinético

O modelo Isoconversional é um dos mais utilizados para estimativa de parâmetros da etapa de volatilização (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

A determinação da cinética de decomposição térmica de um sólido é baseada na taxa de conversão, que pode ser escrita em termos do produto de duas funções: uma dependente da temperatura, $k(T)$; e outra dependente da conversão, $f(\alpha)$; como mostrado na Equação 3.5 (VYAZOVKIN *et al.*, 2011):

$$\frac{dX}{dt} = k(T)f(X) \quad (3.5)$$

Em que $f(X)$ representa termo dependente da conversão e X é a conversão do material sólido em gases e voláteis, também conhecido como volatilização ou conversão primária, definida como, Equação 3.6:

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (3.6)$$

Em que m é a massa de sólido a cada tempo monitorado, m_0 é a massa inicial de sólido e m_∞ é a massa final ou residual de sólido.

$k(T)$ é a constante da taxa de reação e sua dependência em relação à temperatura que é descrita pela Equação de Arrhenius:

$$k(T) = k_0 e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (3.7)$$

Na qual k_0 é o fator de frequência ou pré-exponencial, Ea é a energia de ativação da reação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura da amostra.

Considerando que a degradação térmica da amostra se inicia à temperatura T_0 e é conduzida por termogravimetria com aumento linear de temperatura ($T = T_0 + \beta t$), então a taxa de aquecimento da amostra, β , pode ser definida de acordo com a Equação 3.8:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (3.8)$$

Substituindo as Equações 3.7 e 3.8 na Equação 3.5 e rearranjando, obtém-se a Equação 3.9:

$$\frac{dX}{f(X)} = \frac{k_0}{\beta} e^{-\frac{Ea}{RT}} dT \quad (3.9)$$

Integrando as parcelas nos limites de $X_0 - X_{máx}$ e $T_0 - T_{máx}$, sendo T_0 a temperatura inicial (correspondente a $X_0 = 0$) e $T_{máx}$ a temperatura de inflexão (correspondente a $X_{máx}$), obtém-se a variação do grau de transformação de um sólido em função da temperatura, de acordo com Equação 3.10:

$$g(X) = \int_0^X \frac{dX}{f(X)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{Ea}{RT}} dT \quad (3.10)$$

Devido à complexidade da reação de pirólise, a forma da função $f(X)$ pode ser simplificada admitindo que a reação segue uma cinética de primeira ordem,

conforme Equação 3.11, em que $(1 - X)$ representa a fração remanescente de material volátil na amostra:

$$f(X) = (1 - X) \quad (3.11)$$

Os métodos isoconversionais propostos para este trabalho foram: Ozawa (OZAWA, 1965), Starink (STARINK, 1996), Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S) (AKAHIRA; SUNOSE, 1971) e Kissinger (KISSINGER, 1956). Os métodos de Ozawa; Starink; K-A-S seguem as mesmas considerações físico-químicas e matemáticas e diferem apenas quanto ao método de aproximação da integração da Equação 3.10.

Já o método de Kissinger diferencia-se dos citados anteriormente, pois utiliza a técnica de integração por partes e baseia-se na temperatura da máxima taxa de perda de massa.

Na Tabela 3.2 pode-se observar a forma final das equações dos métodos isoconversionais, geradas pela integração da Equação 3.10:

Tabela 3.2 - Equações correspondentes aos diferentes métodos isoconversionais.

Método	Equação	Referência
Ozawa	$\ln(\beta) = -1,0518(E_a/RT) + [\ln(k_0 E_a/R) - \ln g(x) - 5,3305]$	OZAWA (1965)
Starink	$\ln(\beta/T_x^{1,8}) = -(1,007 - 1,2 \times 10^{-5} E_a)(E_a/RT) + c_2$	STARINK (1996)
K-A-S	$\ln(\beta/T^2) = \ln[(k_0 R)/(E_a g(x))] - (E_a/RT)$	AKAHIRA; SUNOSE (1971)
Kissinger	$\ln(\beta/T_{máx}^2) = -(E_a/RT_{máx}) + [\ln(k_0 R/T) - \ln g(x)]$	KISSINGER (1956)

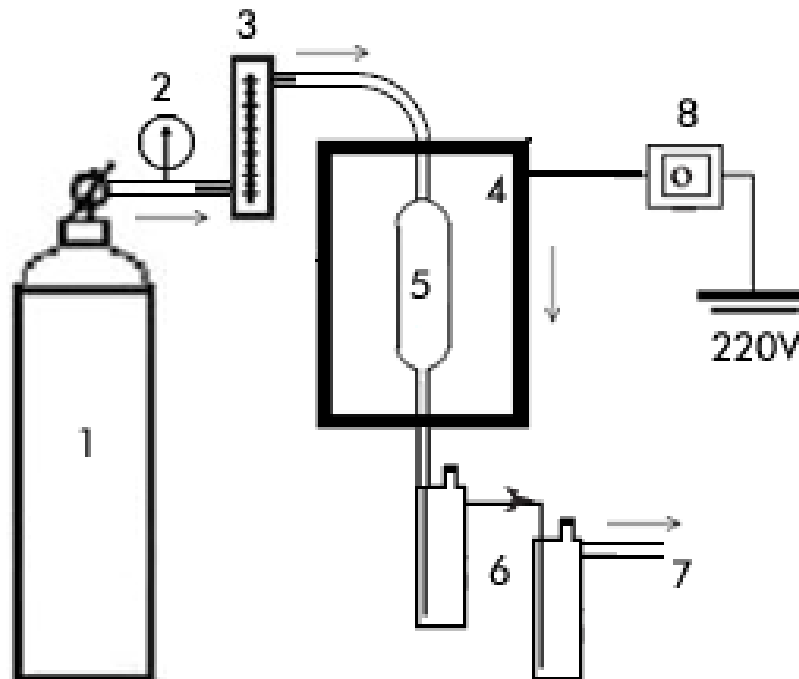
3.5 PIRÓLISE EM LEITO FIXO

3.5.1 Unidade Experimental

As análises de conversão térmica foram realizadas em um reator tubular de quartzo, com 3cm de diâmetro interno por 23cm de comprimento, à pressão atmosférica, instalado em um Forno Tubular Bipartido Fortlab modelo FT 1200 H/V. Na Figura 3.2 é apresentado um esquema da unidade onde foram realizados os experimentos, instalada no Laboratório Experimental de Eficiência Energética II do PPGEN/UFES.

O equipamento usado nas análises é composto por um Cilindro de N₂ (1), manômetro (2), rotâmetro (3), Forno bipartido (4), reator de quartzo (5), recuperação de gases condensáveis em dois estágios e refrigerado (6), saída de gases não condensáveis (7) e um controlador micro processado tipo PID (8), conforme ilustrado na Figura 3.2.

Figura 3.2 –Esquema do equipamento usado nas reações de pirólise convencional em leito fixo.



Fonte: o Autor.

3.5.2 Procedimento Experimental

As reações de pirólise foram realizadas com 10g de amostra no reator com fluxo de gás N₂ a uma vazão de aproximadamente 180 ml/min.

Os experimentos foram conduzidos com taxa de aquecimento de 30 K/min e temperaturas de pirólise de 653,15, 703,15 e 753,15K, de acordo com comportamento obtido na degradação da biomassa na análise termogravimétrica. Ao atingir a temperatura de pirólise, a temperatura final foi mantida por 30 minutos. Os produtos voláteis produzidos foram condensados e recolhidos em dois frascos Kitassatos, em banho de gelo, conhecida como fração líquida da pirólise. Os gases não condensáveis foram lavados em água e descartados para a atmosfera. Após o término da pirólise, o reator foi retirado do forno e resfriado, sob fluxo de nitrogênio até chegar à temperatura inferior a 333,15K. Os percentuais de rendimento em massa do carvão, líquido e gases da pirólise foram determinados conforme as Equações 3.12, 3.13 e 3.14, respectivamente.

$$\%Sólido = \left(\frac{m_{sólido}}{m_{bagaço}} \right) * 100 \quad (3.12)$$

$$\%Líquido = \left(\frac{m_{líquido}}{m_{bagaço}} \right) \quad (3.13)$$

$$\%Gases = 100 - (\%sólidos + \%líquido) \quad (3.14)$$

3.5.3 Planejamento Experimental

Uma matriz de planejamento de experimentos foi montada para investigar os efeitos da temperatura e do diâmetro médio da amostra na reação de pirólise, em três níveis de variação, conforme mostra a Tabela 3.3. Como variáveis resposta foram analisados os rendimentos dos produtos: sólido, líquido e gasoso.

A Tabela 3.4 apresenta a matriz do planejamento fatorial 3^2 com dois pontos centrais, resultando em 11 experimentos. Para a análise estatística, a determinação dos efeitos significativos foi realizada a partir do teste de hipótese usando a distribuição t-Student com 5% de nível de significância.

Tabela 3.3 - Variáveis e níveis que foram utilizados nos experimentos.

Variáveis	Nível Inferior (-1)	Nível Central (0)	Nível Superior (+1)
Temperatura do reator (K)	653,15	703,15	753,15
Diâmetro médio (mm)	1,29	1,55	2,03

Tabela 3.4 - Matriz do planejamento para as reações de pirólise em leito fixo.

Corrida	Temperatura (K)		Diâmetro Médio de Partícula (mm)	
	Valores escalonados	Valores reais	Valores escalonados	Valores reais
1	-1	653,15	-1	1,29
2	-1	653,15	0	1,55
3	-1	653,15	+1	2,03
4	0	703,15	-1	1,29
5	0	703,15	0	1,55
6	0	703,15	+1	2,03
7	+1	753,15	-1	1,29
8	+1	753,15	0	1,55
9	+1	753,15	+1	2,03
10	0	703,15	0	1,55
11	0	703,15	0	1,55

3.5.4 Identificação dos componentes do bio-óleo

O produto líquido coletado após o processo de pirólise foi armazenado na geladeira para minimizar o envelhecimento, apresentando uma única fase. Para separação das fases, fração ácida e bio-óleo, 5 g do produto líquido foi adicionado gota a gota a 40 g de água deionizada em tubo de centrífuga de 50 ml. A mistura foi agitada e centrifugada a 7500 rpm (6603 rcf) por 10 min. Após a centrifugação, duas fases, uma amarelo-laranja, fase solúvel em água (fração ácida) e um preto, viscoso, insolúvel em água (bio-óleo), foram formados e separados por decantação (CHEN et al., 2016).

0,020g do bio-óleo, sem água, a fase escura, foi pesado em balança analítica misturada a um volume de 20 ml de solvente (diclorometano). Em seguida a amostra foi passada por um filtro seringa de 0,22 micras, pois o bio-óleo contém partículas de carvão que podem danificar a coluna do cromatógrafo gasoso (CG). Após essas etapas as amostras foram injetadas no CG.

Os componentes do bio-óleo foram analisados usando GC-MS-QP 2010 (Shimadzu) usando o detector de ionização de chama. As condições do GC, o progresso da temperatura da coluna do forno, a coluna utilizada e as condições do MS são indicadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Condições experimentais do CGMS.

GC-MS-OP 2010 Shimadzu		
Condições GC		
Temperatura da coluna do forno	343 K	
Modo de injeção	Fracionado	
Temperatura de injeção	473 K	
Proporção fracionada	10	
Modo de controle de fluxo	Velocidade linear	
Fluxo de coluna	1,51 ml/min	
Carrier gás	Hélio 99,9995% de pureza	
Avanço da temperatura da coluna do forno		
Taxa	Temperatura (K)	Tempo de espera (min)
--	343	2
10	573	7
(32 min total)		
Coluna: DB-5		
Comprimento	30,0 m	
Diâmetro	0,25 mm	
Espessura do filme	0,25 µm	
Condições MS		
Temperatura da fonte de íons	473 K	
Temperatura da interface	513 K	
Início <i>m/z</i>	40	
Fim <i>m/z</i>	1000	

Fonte: Adaptado de Kumar, Singh (2013).

Os dados fornecidos pelo equipamento foram tratados com auxílio do software AMDIS_32, versão 2.65. Os componentes foram identificados utilizando a biblioteca NIST08 para índice de similaridade acima de 80%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA CASCA DE CACAU

Na Tabela 4.1, encontram-se os resultados referentes ao diâmetro médio e massa específica real da casca de cacau utilizada neste trabalho.

Tabela 4.1 – Diâmetro médio e massa específica da casca de cacau.

Propriedades das partículas	Casca de cacau
	$dp_1 = 2,03$
Diâmetro médio de peneira (mm)	$dp_2 = 1,55$
	$dp_3 = 1,29$
Massa específica real (g/cm³)	$1,53 \pm 0,01$

Os resultados obtidos para massa específica real da casca de cacau estão condizentes com o encontrado por Almeida (2016), em que o valor obtido foi de aproximadamente $1,54 \text{ g/cm}^3$. A pequena diferença de valores encontrados pode ser explicada pela variação de diâmetros de partículas de casca de cacau utilizada pelos autores. As amostras com diâmetros maiores aumentam a quantidade de espaços vazios representando um volume maior que o original e conseqüentemente interferindo na massa específica real.

A Tabela 4.2 apresenta o resultado do poder calorífico superior da casca de cacau junto com os resultados encontrados na literatura para a casca de cacau e outros tipos de biomassa.

De acordo com a literatura, o poder calorífico superior encontrado para a casca de cacau está de acordo com o valor atribuído para os resíduos agrícolas, 15 MJ.kg^{-1} , e está dentro da faixa que implica ser uma potencial fonte de energia para produção de bio-óleo, 12 MJ.kg^{-1} a 21 MJ.kg^{-1} (LORA; ANDRADE, 2009; TITILLOYE; BAKAR; ODETOYE, 2013).

Tabela 4.2 – Poder calorífico da casca de cacau e valores da literatura.

Biomassa	Referência	Poder Calorífico Superior (MJ/kg)
	Este trabalho	16,23
Casca de cacau	SYAMSIRO <i>et al.</i> , 2012	17,00
	GARCIA <i>et al.</i> , 2014	17,31
	DUKU, 2014	17,93
Bagaço de cana de açúcar	PAULA <i>et al.</i> , 2011	17,88
Eucalipto	CARRIER <i>et al.</i> , 2013	14,30

Observa-se na Tabela 4.2 que o valor do poder calorífico obtido para a casca de cacau em estudo está condizente com os valores encontrados para a mesma biomassa na literatura. E em comparação com os outros tipos de biomassas, verifica-se que o poder calorífico da casca de cacau é maior que do eucalipto e um pouco menor que do bagaço de cana-de-açúcar. Este resultado encontrado pode ser explicado pelo alto teor de carbono em sua composição, que, segundo Mckendry (2002), fator que influencia no poder calorífico e precisa ser analisado é a composição elementar, sendo que uma concentração maior de oxigênio e hidrogênio e menor de carbono diminuem o valor energético do combustível, pois ligações carbono-carbono possuem maior energia do que ligações carbono-oxigênio e carbono-hidrogênio.

4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA CASCA DE CACAU

A composição elementar da casca de cacau, em termos de porcentagem, de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O) e os valores de referência encontrados na literatura, estão relatados na Tabela 4.3.

Estes resultados são de suma importância, pois a composição da biomassa, principalmente teor de carbono e oxigênio, influencia diretamente no poder calorífico

da biomassa e, conseqüentemente, seu potencial para geração de energia (GARCIA *et al.*, 2014).

Tabela 4.3 - Análise elementar da casca de cacau: resultados e valores da literatura.

Biomassa	Referência	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
	Este trabalho	41,82	5,42	1,56	1,3	42,4
Casca de cacau	GARCIA <i>et al.</i> , 2014	43,25	5,89	2,64	0,29	47,93
	DUKU, 2014	43,87	5,82	2,23	0,57	47,3
Bagaço de cana de açúcar	TITILLOYE <i>et al.</i> , 2013	44,31	5,73	0,63	0,1	49,11
Eucalipto	CARRIER <i>et al.</i> , 2013	44,4	6,3	0,4	0,1	48,2

Os resultados da análise elementar obtidos neste trabalho aproximaram-se dos resultados da literatura encontrados por Garcia *et al.* (2014) e Duku (2014), para mesma biomassa. Comparando com as biomassas similares pode-se verificar que também ocorreu uma aproximação dos resultados.

Uma exceção ocorreu para o teor de enxofre encontrado na biomassa em estudo, no qual o valor obtido ficou um pouco acima quando comparado com os da literatura, tanto para a mesma biomassa quanto para biomassas similares. Todavia, o valor exibido pode ser considerado baixo, em detrimento das biomassas apresentarem geralmente teores de enxofre entre 0,01 e 2,3% (VARGAS-MORENO *et al.*, 2012).

A presença de altos teores de enxofre nos combustíveis é indesejável devido a produção de gases SO₂ e SO₃ durante o processo de conversão energética (PAULA, 2011).

A variação dos constituintes da biomassa, principalmente o enxofre, está associada aos procedimentos de cultivo e o manuseio da matéria prima, esse elemento contribui na formação de cinzas durante o processo pirólise (ALMEIDA, 2008).

Os componentes C, H e O são os mais importantes da biomassa, sendo o C e H transformados em CO₂ e H₂O, contribuindo para o poder calorífico. O N é convertido em N₂ e NO_x, sendo o NO_x um gás poluente e indesejável no processo de conversão da biomassa (GARCIA *et al.*, 2014). Entretanto, o teor de N encontrado neste trabalho está relativamente baixo em comparação com o valor encontrado na literatura para biomassas, que segundo Vargas-Moreno *et al.* (2012), teores de N variam de 0,1 a 12%, fator importante para proteção ambiental.

A Tabela 4.4 apresenta os resultados da análise imediata da casca de cacau e os valores de referência encontrados na literatura. Através da análise imediata, feita em triplicata, foram determinados os teores de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo.

Tabela 4.4 - Análise imediata da casca de cacau: resultados e valores da literatura.

Biomassa	Referência	Umidade (%)	Cinzas (%)	Voláteis (%)	Carbono Fixo (%)
	Este trabalho	13,33	7,5	81,0	11,5
Casca de cacau	GARCIA <i>et al.</i> , 2014	8,8	9,96	69,0	21,0
	DUKU, 2014	10,29	10,81	78,76	10,43
Bagaço de cana de açúcar	ALMEIDA, 2016	6,3	8,3	74,1	17,6
	TITILLOYE <i>et al.</i> , 2013	8,52	3,91	79,45	8,12
Eucalipto	CARRIER <i>et al.</i> , 2013	6,2	0,5	80,9	19,1

As amostras de casca de cacau recém-retiradas das lavouras possuíam umidade de 84,89% ± 0,09% (ALMEIDA, 2016).

O teor de umidade nas biomassas é uma medida importante uma vez que influencia diretamente no comportamento do processo de conversão energética. Quanto maior a umidade na amostra maior será o consumo de energia para sua vaporização e menor a qualidade e eficiência da combustão. (GARCIA *et al.*, 2014). Quanto menor

a umidade na amostra melhor para obtenção e rendimento dos produtos térmicos (TITILOYE; BAKAR; ODETOYE, 2013).

Analisando a Tabela 4.4, pode-se observar que a umidade do material seco obtida neste trabalho está superior aos demais valores encontrados na literatura para biomassa igual e similar à de estudo. Esta diferença de umidade para cada material está relacionada com as condições do ambiente aonde a biomassa foi cultivada e as diferentes condições de armazenamento (TITILOYE; BAKAR; ODETOYE, 2013).

Segundo Mckendry (2002), o teor de umidade para os processos de conversão precisa ser baixo, aproximadamente menor que 50%. Logo, a umidade para as amostras de cacau (13,33%) está adequada, mostrando ser uma biomassa com potencial para conversão energética.

O material volátil encontrado nas amostras é referente à porção da matéria que se transforma em vapor quando submetida à alta temperatura de aquecimento na ausência de oxigênio (DUKU, 2014). O resultado obtido está coerente aos encontrados na literatura tanto para mesma biomassa quanto para biomassas similares. De acordo com o estudo de Duku (2014), o valor encontrado neste trabalho pode ser considerado alto.

Alto teor de matéria volátil facilita a combustão a temperaturas baixas e conseqüentemente aumenta a reatividade do processo e o seu enriquecimento (GARCIA *et al.*, 2014), o que resulta também no aumento da formação de bio-óleo (DUKU, 2014).

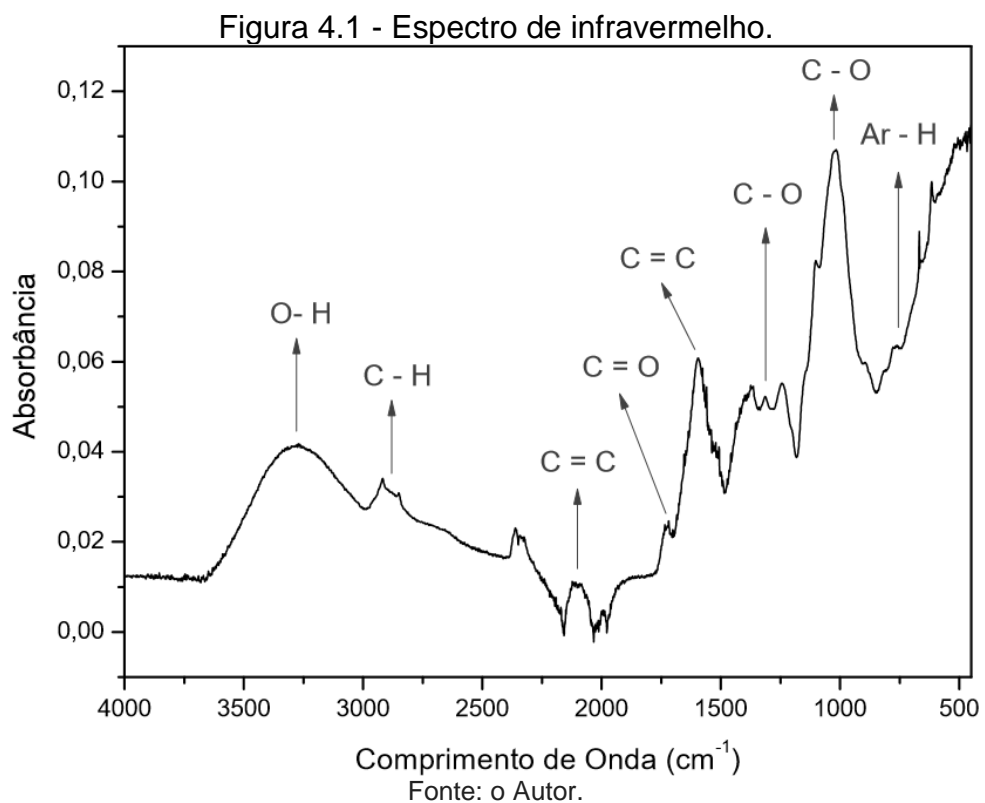
O carbono fixo é a quantidade de matéria obtida depois que o material volátil foi totalmente vaporizado. O alto teor de carbono fixo na amostra facilita o processo de conversão e diminui o tempo de residência para alcançar a combustão completa (GARCIA *et al.*, 2014).

O resultado obtido neste trabalho para carbono fixo foi superior ao encontrado por Duku (2014), para mesma biomassa, e por Titiloye; Bakar; Odetoyle (2013) para biomassa similar.

As cinzas é a quantidade da amostra restante após a combustão completa da biomassa. Um alto teor de cinzas influencia diretamente nos custos do processo, pois exige manutenção mais elevadas e formam depósitos de resíduos gerando maior resistência a transferência de calor (GARCIA *et al.*, 2014). A presença elevada de cinzas indica uma grande quantidade de compostos inorgânicos na biomassa (TITILLOYE; BAKAR; ODETOYE, 2013).

O teor de cinza encontrado para casca de cacau em estudo foi coerente com os valores obtidos por Garcia *et al.* (2014), Duku (2014) e Almeida *et al.* (2016) para mesma biomassa. Já para as amostras similares encontradas na literatura o resultado foi bem inferior. De acordo com Titiloye; Bakar; Odetoeye (2013) este comportamento é explicado pelas variedades de amostras e diferentes fontes de biomassa.

Uma análise dos grupos funcionais orgânicos presentes na superfície da casca de cacau foi realizada via espectroscopia de infravermelho. A Figura 4.1 apresenta o resultado obtido da biomassa *in natura*, analisado de acordo com as adequações de Silverstein; Webster; Kiemle (2007).



Segundo Bilba; Ouensanga (1996), a presença de grupos funcionais detectadas pela análise de espectroscopia de infravermelho corresponde à composição da biomassa: hemicelulose, celulose e lignina.

É possível observar na Figura 4.1 uma banda larga de aproximadamente 3300 cm^{-1} , indicando a absorção devido à presença do grupo hidroxila, que de acordo com Bilba; Ouensanga (1996) banda larga entre $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ são característicos de vibrações de alongamento O-H. Estes grupos hidroxilas correspondem aos componentes alcoólicos e fenólicos presente na composição da amostra (Cunha et al., 2011), que podem ser observados na estrutura da celulose, hemicelulose e lignina.

No comprimento de onda de 2900 cm^{-1} é possível observar um pequeno pico, que de acordo com Bilba; Ouensanga (1996), vibrações de alongamento entre 2860 a 2970 cm^{-1} correspondem às ligações C-H, dos grupos alquilos e aromáticos. Comportamento também observado por Zhou et al., (2014) no comprimento de onda 2923 cm^{-1} para outra biomassa lignocelulósica. Estes grupos aromáticos podem ser observados na estrutura da lignina, de acordo com a Figura 2.4.

O pico situado no comprimento de onda 2100 cm^{-1} é característico ao estiramento vibracional C=C, comportamento observado também por Mothé; Miranda (2009). O pico em aproximadamente 1600 cm^{-1} também corresponde à ligação C=C, que de acordo com Bilba; Ouensanga (1996), sinal devido à vibração de alongamento C=C do anel benzênico é característico dos comprimentos de ondas próximos a 1632 cm^{-1} , comprovando a presença da lignina na composição da amostra.

Em 1720 cm^{-1} o pico está associado a uma deformação axial da ligação C=O, que segundo Bilba; Ouensanga (1996), absorções devido a vibrações de estiramento C=O ocorrem na faixa de $1700\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$ e $1510\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$. Este pico representa o grupo funcional carbonila presente na estrutura dos componentes da biomassa, como grupo ácido carboxílico presente na hemicelulose.

Nos comprimentos de ondas entre $1010\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$ observam-se dois picos de absorbância, de acordo com Bilba; Ouensanga (1996), estes picos correspondem a

absorções devido à vibração de alongamento da ligação C-O que é característico do comprimento de onda entre 1060 a 1279 cm^{-1} . Segundo Rout *et al.* (2016), estes picos representam os grupos álcoois, éter e ésteres que fazem parte da estrutura da hemicelulose, celulose e lignina.

O pequeno pico localizado no comprimento de onda de aproximadamente 760 cm^{-1} é característico a deformação de hidrocarbonetos aromáticos. A faixa de absorção de 600-900 cm^{-1} é referente aos grupamentos aromáticos presente na estrutura (ROUT *et al.*, 2016).

Nas Tabelas a seguir estão representados os resultados encontrados para composição química inorgânica da casca de cacau, que foi realizada por fluorescência de raios-X (FRX). A Tabela 4.5 apresenta os valores para os óxidos.

Tabela 4.5 – Composição química inorgânica-óxidos da casca de cacau e valores da literatura.

Biomassa	Referência	K₂O (%)	CaO (%)	SO₃ (%)	Outros (%)
Casca de cacau	Este trabalho	18,6	1,64	1,51	1,77
	DUKU, 2014	5,03	0,59	-	-

*Outros: P₂O₅, MgO, SiO₂, RbO₂, ZnO, SrO, MoO₃, Fe₂O₃, Al₂O₃, MnO e CuO.

A análise de FRX apresentou alto teor de óxido de potássio (K₂O), sendo a fração inorgânica mais abundante na casca de cacau, correspondendo a 18,6% em peso. Resultado similar foi encontrado por Duku (2014), apesar de a fração ser diferente, a maior quantidade de componente inorgânico encontrado na casca de cacau também foi de K₂O. Em seguida aparece o óxido de Cálcio (CaO) com 1,64%, o óxido de enxofre (SO₃) com 1,51%.

Os outros componentes representam frações abaixo de 1% em peso, correspondendo aproximadamente P₂O₅ 0,73%, MgO 0,56%, SiO₂ 0,13%, RbO₂ 0,06%, ZnO 0,06%, SrO 0,04%, MoO₃ 0,04%, Fe₂O₃ 0,03%, Al₂O₃ 0,02%, MnO 0,01% e CuO 0,01%.

Na Tabela 4.6 estão representados os componentes inorgânicos minerais encontrados na biomassa em estudo.

Tabela 4.6 – Composição química inorgânica-minerais da casca de cacau e valores da literatura.

Biomassa	Referência	K (%)	Mg (%)	Ca (%)	Outros (%)
Casca de cacau	Este trabalho	3,40	0,25	0,24	0,32
	Vriesmann <i>et al.</i> , 2011	2,768	0,1109	0,254	-

*Outros: S, P, Si, Cl.

De acordo com a Tabela 4.6 é possível observar que os minerais mais predominantes na composição da biomassa em estudo é o potássio (K) correspondendo a 3,40% em peso, seguido do magnésio (Mg) com 0,25% e o cálcio (Ca) com 0,24%. Este resultado também foi encontrado por Vriesmann *et al.* (2011), que também verificaram a predominância do K seguido do Ca e Mg.

Os outros minerais encontrados na amostra representam uma menor fração na composição, menores que 1%, correspondendo aproximadamente S 0,16%, P 0,11%, Si 0,03% e Cl 0,02%. Também foi detectado minerais na concentração em ppm, que foram Al, Zn, Rb, Fe, Mn, Sr, Cu, Mo, correspondendo respectivamente 86, 41, 32, 30, 17, 16, 10, 10 ppm.

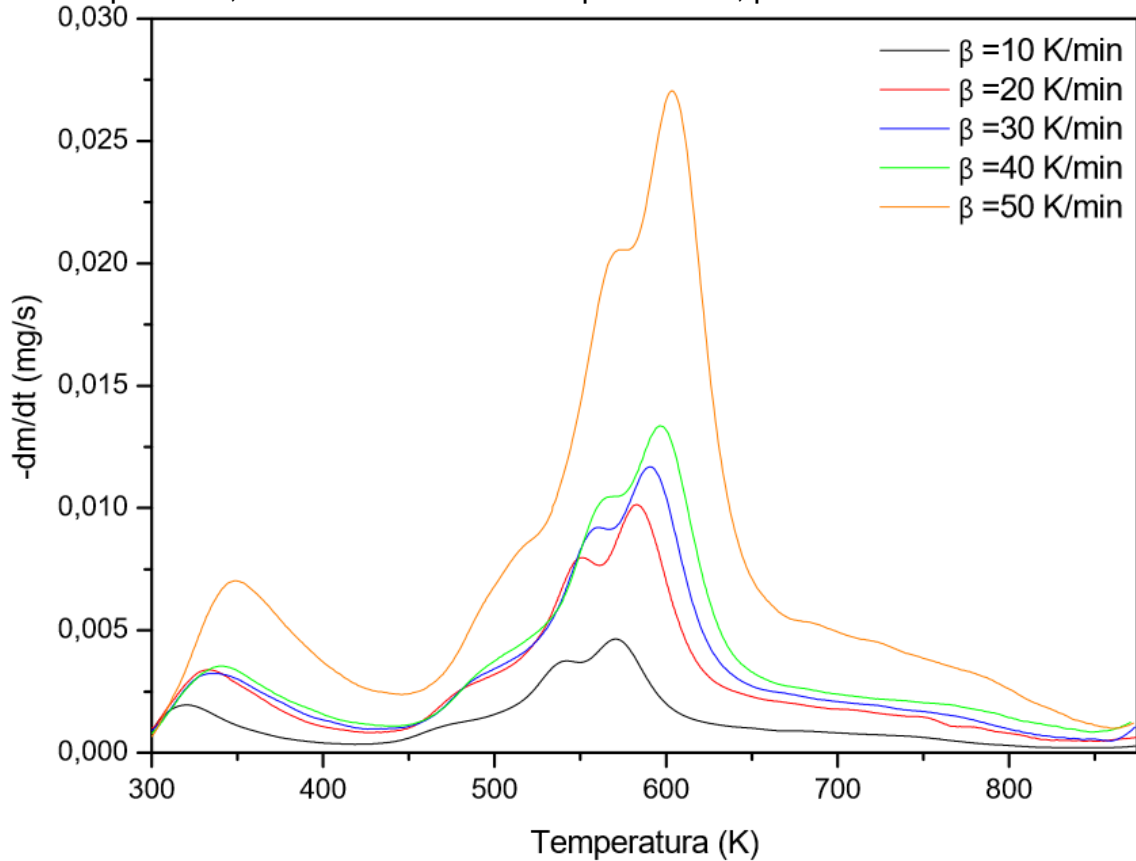
Poucos resultados foram encontrados sobre a composição química inorgânica das biomassas lignocelulósicas, principalmente da casca de cacau. Algumas literaturas encontradas que relatam estes dados de outras biomassas similares a de estudo, como Santos; Ávila (2017), Carrier *et al.* (2013) e Vassilev *et al.* (2010), encontraram resultados com variações na composição inorgânica para cada biomassa. Essas diferenças são justificadas pelas origens geográfica específicas de cada amostra, diferentes técnicas de análise utilizadas (VRIESMANN *et al.*, 2011); bem como condições de crescimento, luz solar, clima, solo, água e quantidades de fertilizantes utilizados, uma vez que influenciam diretamente na quantidade de nutrientes como K, Cl, N, P e S (VASSILEV *et al.*, 2010).

4.3 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA CASCA DE CACAU

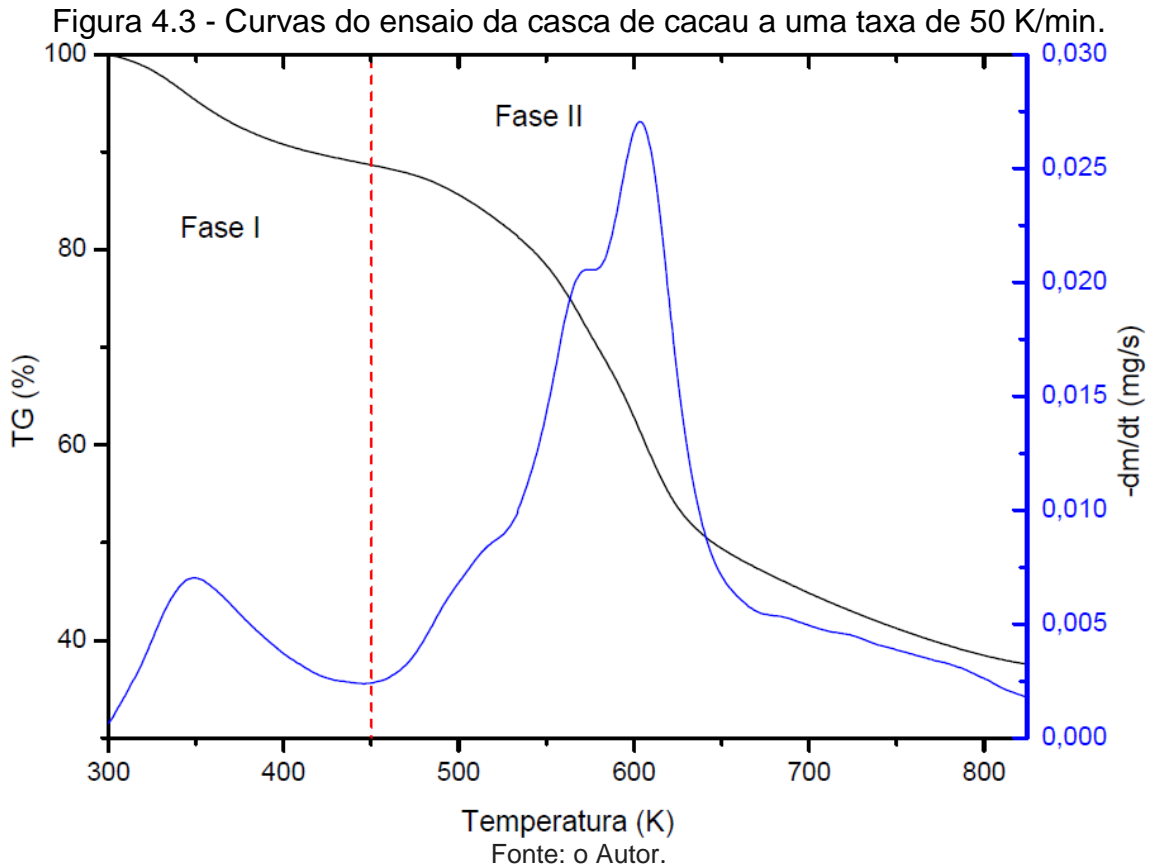
4.3.1 Análise Termogravimétrica

Nas curvas de Termogravimetria Derivada (DTG ou $-dm/dt$) mostradas na Figura 4.2, observa-se que com o aumento da taxa de aquecimento o pico de degradação térmica se desloca para uma maior perda de massa. De acordo com Zhang *et al.* (2017), a temperatura correspondente ao ponto máximo de perda de massa aumenta à medida que aumenta a taxa de aquecimento, logo, o ponto máximo de perda de massa muda para temperaturas mais elevadas.

Figura 4.2 - Curva experimental da taxa de perda de massa em função da temperatura, a diferentes taxas de aquecimento, para a casca de cacau.



Fonte: o Autor.



Os resultados de TG e DTG com taxa de aquecimento de 50 K/min para a casca de cacau são apresentados, simultaneamente, na Figura 4.3. Nela, é possível observar que a pirólise da casca de cacau acontece em duas fases distintas.

A primeira fase ocorre em temperaturas baixas, na faixa de 300 a 450 K, na qual nota-se um pico indicando perda de massa na temperatura de aproximadamente 350 K. Esta observação está relacionada com a perda de umidade da biomassa, em que à medida que a temperatura aumenta, ocorre evaporação da água presente na amostra e quando alcança temperatura próxima de 430 K apresenta um comportamento estável, indicando que a maior parte de água foi removida. Esta perda corresponde, aproximadamente, 12% em massa.

A água é o componente natural da biomassa e sua distribuição ocorre de duas formas: água livre e a água “ligada”. A evaporação da água livre acontece de forma mais rápida até a temperatura de 373,15 K, pois a interação com a biomassa é fraca, já a água ligada faz interação mais forte com a biomassa, sendo evaporada a temperatura até aproximadamente 423 K (CHEN; ZHENG; ZHU, 2013).

A segunda fase é caracterizada como volatilização da amostra e ocorre no intervalo de temperatura entre 450 a 825 K. Segundo Chen *et al.* (2015), a pirólise de biomassa lignocelulósica pode ser dividida em três estágios que corresponde principalmente à decomposição da hemicelulose, celulose e lignina, respectivamente.

O primeiro estágio é atribuído a volatilização da hemicelulose. Segundo o estudo realizado por Jeguirim *et al.* (2014), sob caracterização térmica e cinética de pirólise de biomassa tropical, o ombro do lado esquerdo da curva corresponde a decomposição da hemicelulose. Este comportamento é semelhante ao encontrado na curva de degradação térmica da casca de cacau, caracterizando a volatilização da hemicelulose na temperatura em torno de 575 K.

Na temperatura aproximadamente de 500 K nota-se um comportamento da curva diferente do que seria a volatilização da hemicelulose, como encontrado na maioria das literaturas. No entanto, para a casca de cacau, uma biomassa tropical, este comportamento é explicado como volatilização dos extrativos, que de acordo com Raveendran; Ganesh; Khilar (1996) e Aboyade *et al.* (2011) a volatilização dos extrativos ocorre no mesmo intervalo da hemicelulose e parte da lignina e a faixa de degradação térmica é levemente sobreposta pela hemicelulose. Logo na faixa de temperatura entre 450 a 575 K ocorre a volatilização dos extrativos e hemicelulose, correspondendo a uma perda de massa de aproximadamente 20%.

A volatilização da celulose corresponde ao segundo estágio, ocorre na faixa de 575 a 660 K, com uma perda de massa de 22%. O terceiro estágio de decomposição da biomassa e a volatilização da lignina que procede de forma prolongada durante todo o processo de volatilização, conseqüentemente numa faixa mais ampla de temperatura, e sua curva de degradação térmica sobrepõem à curva de volatilização dos outros componentes. No entanto, é possível observar na temperatura a partir de 660 K o final da volatilização da lignina, que de acordo com Yang *et al.* (2007), a temperatura de decomposição da lignina pode variar entre 160°C a 900°C. Sua perda de massa corresponde a aproximadamente 11% em peso.

Este comportamento de degradação térmica da biomassa lignocelulósica é explicado pelas estruturas de seus componentes. A hemicelulose por ter uma estrutura amorfa aleatória, ou seja, não possui uma estrutura atômica definida, tem alta atividade na decomposição térmica. A celulose é mais estável termicamente, pois sua estrutura é longa e ordenada, sem nenhuma ramificação. A lignina é o constituinte de maior estabilidade térmica em comparação com os outros, pois sua estrutura é de alto peso molecular e é composta por anéis aromáticos fortemente reticulados (CHEN; ZHENG; ZHU, 2013).

Ao final do processo de degradação térmica da biomassa, obteve-se uma massa residual de aproximadamente 35%.

Nas curvas de Termogravimetria Derivada (DTG) mostradas na Figura 4.3, observa-se que com o aumento da taxa de aquecimento o pico de degradação térmica se desloca para uma maior perda de massa. De acordo com Zhang *et al.* (2017), a temperatura correspondente ao ponto máximo de perda de massa aumenta à medida que aumenta a taxa de aquecimento, logo, o ponto máximo de perda de massa muda para temperaturas mais elevadas.

4.3.2 Modelo Cinético

Os modelos cinéticos isoconversionais são métodos matemáticos com capacidade de prever com precisão a energia de ativação do processo de pirólise e os mecanismos de reações (XAVIER, *et al.*, 2014).

Para as estimativas de parâmetros cinéticos da degradação térmica da casca de cacau foram utilizados dados da análise termogravimétrica na faixa de temperatura de aproximadamente 300-870K.

As Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 mostram os resultados das regressões lineares referentes aos métodos de Ozawa, Starink, Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S) e Kissinger, para a reação de pirólise da casca de cacau. Para os três primeiros métodos as regressões lineares são para a faixa de conversão de 5 a 95%, para o

modelo de Kissinger, por utilizar apenas a temperatura máxima, fornece uma única reta.

Figura 4.4 - Regressões lineares para o método Ozawa.

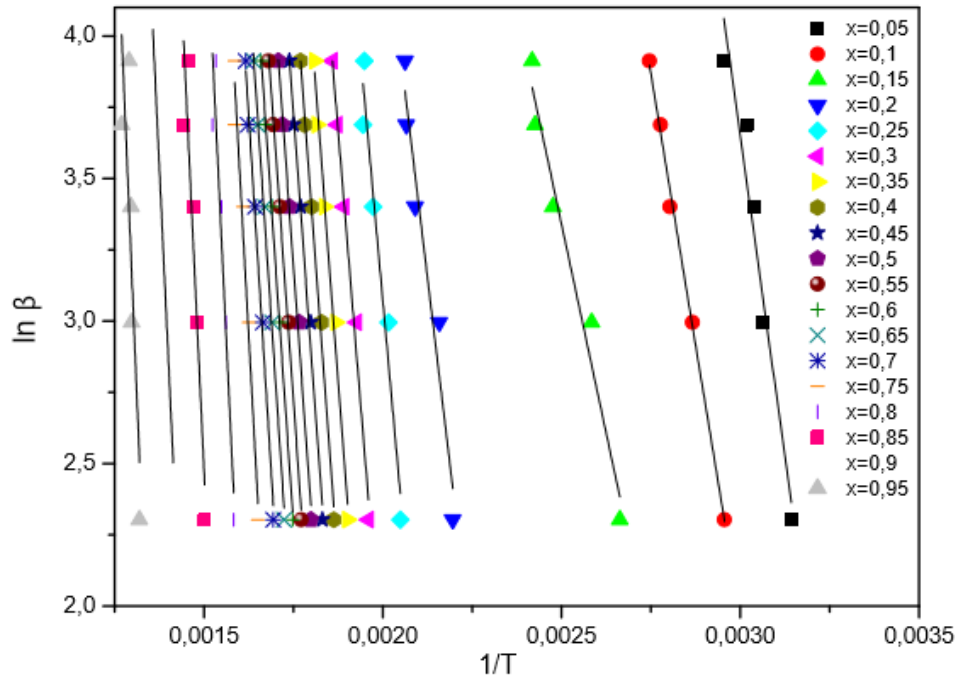


Figura 4.5 - Regressões lineares para o método Starink.

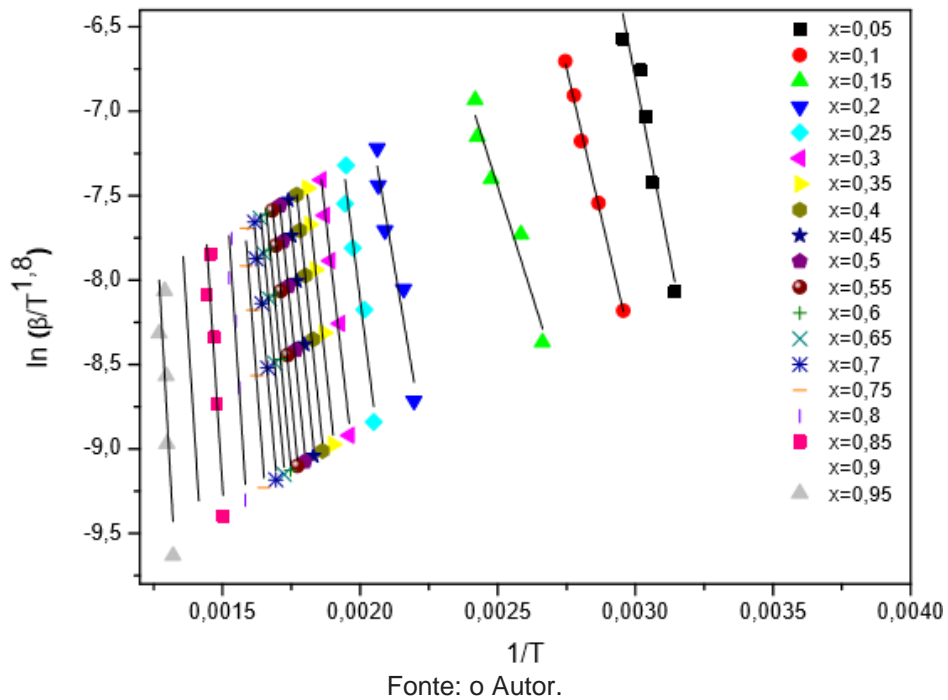
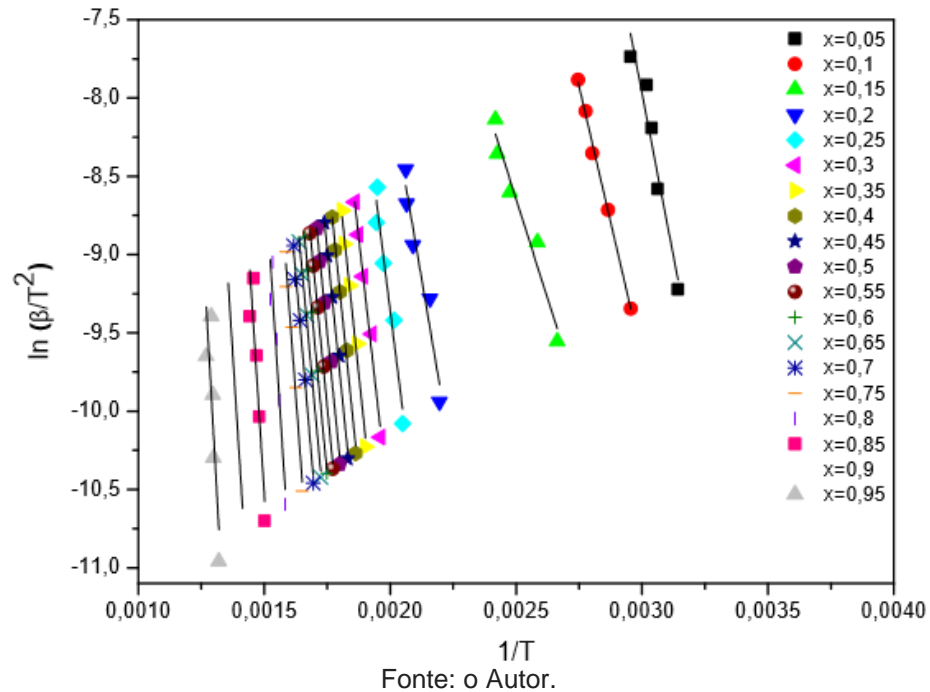
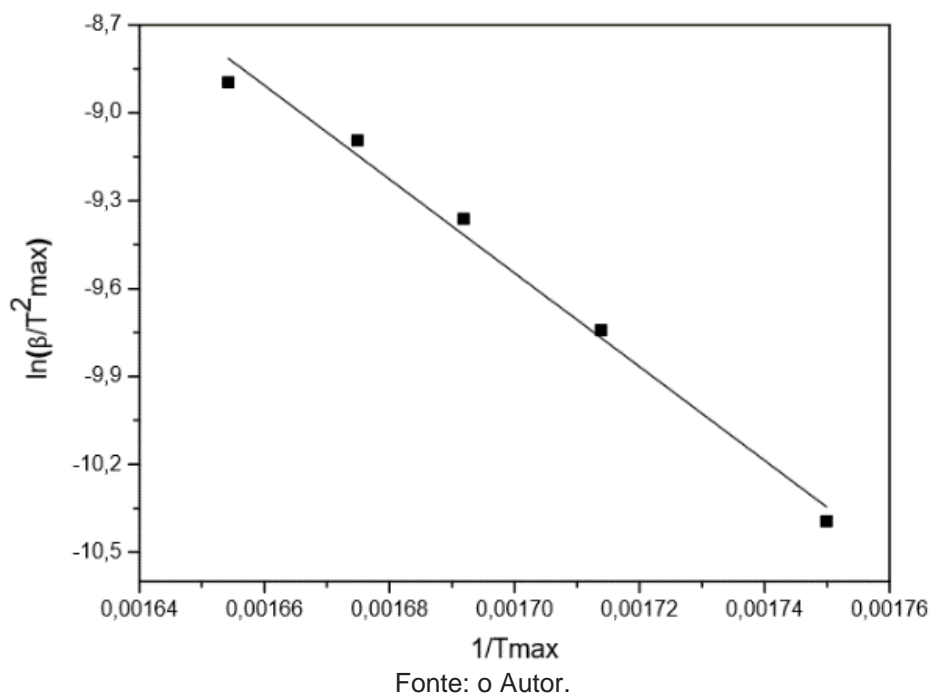


Figura 4.6 - Regressões lineares para o método K-A-S.



De acordo com as Figuras 4.4, 4.5 e 4.6, pode-se observar que para os modelos de Osawa, Starink e K-A-S as linhas de ajuste linear são paralelas na faixa de conversão de 20-75% para reação de pirólise da casca de cacau. Este comportamento cinético semelhante indica que o mecanismo de reação é o mesmo para as diferentes taxas ou há uma unificação do mecanismo de reações múltiplas.

Figura 4.7 - Regressões lineares para o método Kissinger.



Um comportamento linear e paralelo dos gráficos de Arrhenius para os modelos cinéticos, em diferentes conversões, indica que o processo de pirólise está bem descrito, logo a energia de ativação pode ser calculada (CHEN; ZHENG; ZHU, 2013).

Para as conversões de 5-15% e 80-95% não ocorre um comportamento paralelo das linhas. Segundo Alvarenga (2016) e Santos (2011), nas taxas de conversões maiores que 80% o não-paralelismo está associado a um mecanismo de reação diferente devido a temperaturas mais elevadas.

Nas conversões abaixo de 15% o comportamento cinético é explicado pela energia de ativação necessária para evaporação da água, sendo um processo físico e não químico (CHEN; ZHENG; ZHU, 2013).

Na Tabela 4.7 são apresentadas as energias de ativação (E_a) calculadas para as conversões de 20-75% e seus respectivos quadrados dos coeficientes de correlação (R^2), para os modelos Osawa, Starink e K-A-S.

O modelo de Kissinger, diferente dos outros métodos adotados, é baseado na temperatura mais alta em cada taxa de aquecimento, permitindo mensurar a energia de ativação global para um intervalo específico de temperatura de reação. A energia de ativação global obtida pelo método de Kissinger foi de 133,02 kJ/mol com R^2 de 0,99.

Comparando os resultados obtidos para os diferentes modelos matemáticos utilizados pode-se observar uma semelhança nos resultados de energia de ativação e valores de R^2 ($0,93 \leq R^2 \leq 1$). Isso demonstra que os modelos matemáticos isoconversionais de primeira ordem utilizados neste trabalho são satisfatórios para explicar a pirólise da casca de cacau.

Tabela 4.7 - Energias de ativação e coeficientes de correlação para a reação de pirólise da casca de cacau, calculada por métodos Osawa, Starink e K-A-S.

Conversão	Osawa		Starink		K-A-S	
	Ea (kJ/mol)	R ²	Ea (kJ/mol)	R ²	Ea (kJ/mol)	R ²
$\alpha=0,20$	82,35	0,94	75,66	0,93	74,91	0,93
$\alpha=0,25$	109,27	0,94	102,14	0,93	101,35	0,93
$\alpha=0,30$	120,55	0,98	113,09	0,98	112,27	0,98
$\alpha=0,35$	128,77	0,98	121,10	0,98	120,25	0,98
$\alpha=0,40$	132,87	0,99	125,04	0,99	124,17	0,99
$\alpha=0,45$	134,08	0,99	126,10	0,99	125,22	0,99
$\alpha=0,50$	135,91	0,99	127,80	0,99	126,89	0,99
$\alpha=0,55$	138,63	1,00	130,39	1,00	129,47	1,00
$\alpha=0,60$	142,66	1,00	134,31	1,00	133,39	1,00
$\alpha=0,65$	146,59	0,99	138,12	0,99	137,18	0,99
$\alpha=0,70$	156,68	0,99	148,07	0,98	147,12	0,98
$\alpha=0,75$	179,66	0,97	170,86	0,96	169,88	0,96
Média	134,00		126,06		125,17	

O valor de energia de ativação encontrado na literatura para pirólise de compostos lignocelulósicos é na faixa de 150-200 kJ/mol (RIEGEL *et al.*, 2008). E a E_a para cada componente da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina; estão na faixa de 145-285, 90-125 e 30-39 kJ/mol, respectivamente (CHEN; ZHENG; ZHU, 2013).

Quando comparados os valores de E_a obtidos para pirólise da casca de cacau com os encontrados na literatura para outras biomassas lignocelulósicas, nota-se valores mais baixos. Mas quando comparados com os valores de energia de ativação para degradação térmica dos componentes da biomassa, os resultados estão coerentes. Este fato é explicado pela composição da biomassa, que de acordo com Jeguirim *et al.* (2014) e Chen, Zheng e Zhu (2013), biomassas com maior teor de celulose tem maior E_a durante a decomposição térmica em comparação com hemicelulose e lignina. A composição biomassa analisada, de acordo com a Tabela 3.1, é rica em lignina, totalizando 36,85% em peso, justificando assim a obtenção de uma menor E_a .

4.3.3 Pirólise em Leito Fixo da Casca de Cacau

Os resultados da pirólise da casca de cacau obtidos a partir dos experimentos realizados com diferentes temperaturas e tamanho de partículas estão apresentados na Tabela 4.8

Tabela 4.8 - Resultados experimentais da pirólise da casca de cacau.

Corrida	Temperatura (K)	Diâmetro médio (mm)	% Sólido	% Líquido	% Gás
1	653,15	1,29	38,87	40,12	21,01
2	653,15	1,55	34,46	42,42	23,12
3	653,15	2,03	34,45	41,62	23,93
*4	703,15	1,29	35,97	42,11	21,92
5	703,15	1,55	33,61	42,93	23,46
6	703,15	2,03	33,04	42,54	24,42
7	753,15	1,29	34,78	40,72	24,50
8	753,15	1,55	34,56	42,57	22,87
9	753,15	2,03	32,88	43,42	23,70
10	703,15	1,55	33,71	42,78	23,52
*11	703,15	1,55	33,68	41,70	24,62

*outlier (análise residual)

Pode-se observar na Tabela 4.8 que o maior rendimento de produto sólido alcançado ocorreu na menor temperatura de operação e menor tamanho de partícula (corrida 1), resultando em 38,87% em massa de sólido. Segundo Islam; Parveen; Haniu (2010), as partículas com diâmetros menores, na maioria das vezes, são melhores para o processo termoquímico de conversão devido a transferência de calor ser mais rápida e uniforme sobre a amostra. Porém, partículas muito pequenas podem minimizar o rendimento de líquido devido a decomposição da biomassa ocorrer muito rápido favorecendo assim a formação do carvão. Este comportamento também é explicado pela temperatura de operação, segundo Cantrell *et al.*, (2012); Park *et al.*, (2012) quanto maior energia fornecida maior será a eficiência de conversão da amostra, já o processamento em baixa temperatura há um maior rendimento de sólido.

Na corrida 7 ocorreu o maior rendimento da fração gasosa, correspondendo 24,5% em massa de gás. De acordo com Martins *et al.*, (2007); Lohmann (2001), altas temperaturas ocorre a volatilização do carvão e conseqüentemente aumento da formação de gases. E partículas muito pequenas quando tratadas em alta temperatura de operação, passam pelo processo de decomposição muito rápido favorecendo a reações secundárias de vapores (ISLAM; PARVEEN; HANIU, 2010).

O maior rendimento de bio-óleo obtido (43,42%), produto de interesse mais relevante neste estudo, ocorreu na corrida 9, no qual a temperatura de operação é a mais elevada, 753,15 K. Este comportamento pode ser explicado pela necessidade de calor no processo de pirólise para ocorrer a decomposição da biomassa, quanto maior energia fornecida maior será a eficiência de conversão da amostra. Mas de acordo com Guedes; Luna; Torres (2017), temperaturas muito altas ocorre reações secundárias o que resulta em maior rendimento de gases não condensáveis. A temperatura ideal para obter rendimento maior da fração líquida é em torno de 450-550°C, dependendo da biomassa, o que foi condizente com o resultado encontrado nesta análise.

Este comportamento também foi observado no estudo realizado por Jung; Kang; Kim (2008), que mostraram que para a palha de arroz o maior rendimento de bio-óleo ocorreu na temperatura entre 440-500°C, com rendimento de 68% em peso do produto. A temperaturas mais elevadas favoreceu a produção de gás e diminuiu a de líquido.

Islam; Parveen; Haniu (2010) mostraram que para o bagaço de cana-de-açúcar a temperatura ideal de maximização do bio-óleo é de 475°C. E que com o aumento da temperatura favorece as reações de perda de carvão e conseqüentemente aumento no rendimento de gases.

Segundo Basu (2010), a temperatura de pirólise ideal para maximização da produção de combustível líquido é de 500°C, e cai fortemente a temperaturas muito acima e abaixo desta temperatura. Comportamento também observado por Onay; Beis; Koçkar (2001), que concluíram que o aumento do rendimento de bio-óleo é favorecido quando a temperatura é elevada de 400°C para temperaturas em torno

de 500-550°C. Já para temperaturas mais elevadas, 700°C, o rendimento da fração líquida diminui.

Neste trabalho, a temperatura máxima de pirólise não chegou a faixa ideal para favorecimento da fração líquida, de acordo com as literaturas comentadas anteriormente, em torno de 500°C, pois o comportamento obtido no tratamento termogravimétrico (Figura 4.3) mostrou que até a temperatura de 480°C (753,15 K) já ocorre a conversão total da casca de cacau.

Na Tabela 4.9 são apresentados os termos que influenciaram significativamente o rendimento do produto líquido da pirólise da casca de cacau.

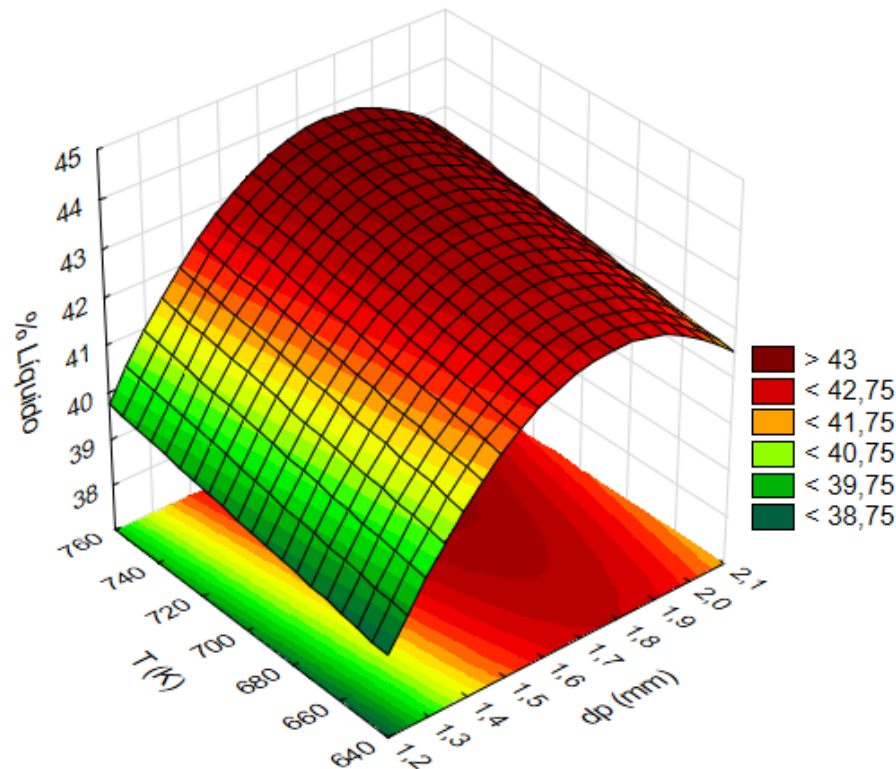
Tabela 4.9 - Efeitos das variáveis temperatura e tamanho de partícula sobre o rendimento da fração líquida ($R^2 = 0,918$).

Fator	Efeito	Desvio	p-valor
Média	41,978	0,142	0,000
Diâmetro Linear (mm)	2,107	0,380	0,003
Diâmetro Quadrático (mm)	1,515	0,295	0,004
Temperatura Linear (K)	0,850	0,340	0,050

De acordo com a Tabela 4.9 é possível observar que os fatores que influenciaram o rendimento da fração líquida foram: temperatura linear, diâmetro linear e quadrático, pois, o p-valor para todos estes efeitos foram $\leq 0,05$. Isto significa que essas variáveis são estatisticamente significativas, dentro das faixas experimentais estudadas, para um nível de confiança de 95%. Além disso, observa-se na Tabela 4.9 que a variável que mais influenciou no rendimento do produto líquido foi o diâmetro da partícula.

Obteve-se também o gráfico de superfície de resposta para o rendimento da fração líquida em função do diâmetro médio e temperatura, conforme ilustrado na Figura 4.8. É possível constatar que a maximização do rendimento da fração líquida, aproximadamente 43%, ocorre a temperaturas em torno de 753,15 K e tamanho de partículas próximos a 2,03 mm.

Figura 4.8 - Superfície de resposta para o rendimento da fração do bio-óleo do produto de pirólise em função da temperatura e do diâmetro de partícula.



Fonte: o Autor.

Com base nos fatores mais influentes observados, em termos das variáveis codificadas, foi proposto um modelo matemático de regressão para a variável de resposta, representado pela Equação 4.1:

$$\%Líquido = -1,015 + 43,145dp - 12,138dp^2 + 0,0085T \quad (4.1)$$

em que T é a temperatura, dp é o diâmetro médio da partícula.

Esta equação é válida para valores de T entre 653,15 e 753,15 K, e dp entre 1,29 e 2,03mm na forma real, correspondentes as faixas de temperatura e tamanhos estudados neste trabalho.

A qualidade do modelo matemático pode ser garantida pela proximidade do coeficiente de correlação com um ($R^2 = 0,91$). Este valor indica que aproximadamente 91% da variabilidade dos dados de rendimento de líquido é explicada pela Equação 4.1.

4.3.4 Caracterização do bio-óleo por Cromatografia Gasosa

As análises do bio-óleo obtido foram realizadas por cromatografia gasosa acoplada a detector de espectrometria de massas (GC/MS) de forma a avaliar a composição destes produtos tendo como foco aqueles com área de pico superior à 1%, ou seja, os compostos majoritários.

As Tabelas 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13 mostram os compostos identificados e o tempo de retenção nas referidas taxas de aquecimento. Os cromatogramas referentes a cada corrida estão no Apêndice A.

Tabela 4.10 - Compostos identificados no cromatograma para as condições da corrida 1.

	Composto	Fórmula	Tempo (min)	Área
1	2-metóxi-fenol	C ₇ H ₈ O ₂	6,2808	20,24
2	2,6-dimetóxi-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	10,1292	12,36
3	Fenol, 2,4-bis (1,1-dimetiletil)-	C ₁₄ H ₂₂ O	12,1642	5,82
4	Ácido 1,2-Benzenodicarboxílico bis(2-metilpropil) éster	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	16,2067	61,58

Tabela 4.11 - Compostos identificados no cromatograma para as condições da corrida 3.

	Composto	Fórmula	Tempo (min)	Área
	2-metóxi-fenol	C ₇ H ₈ O ₂	6,2808	11,91
	2-metóxi-4vinilfenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	9,6217	7,33
	2,6-dimetóxi-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	10,1283	11,73
	Ácido 1,2-Benzenodicarboxílico bis (2-metilpropil) éster	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	16,2067	69,03

Tabela 4.12 - Compostos identificados no cromatograma para as condições da corrida 7.

	Composto	Fórmula	Tempo (min)	Área
	2-metóxi-fenol	C ₇ H ₈ O ₂	6,2808	9,27
	2-metóxi-5-metilfenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	7,8592	2,86
	4-etil-2-metóxi-fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	9,1192	4,68
	2-metóxi-4-vinilfenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	9,6200	7,21
	2,6-dimetóxi-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	10,1267	13,04
	Fenol, 2-metóxi-4-(1-propenil)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	11,4408	8,01
	2-Propanona, 1-(4-hidroxi-3-metóxi-fenil)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	12,4858	4,00
	Ácido 1,2-Benzenodicarboxílico bis (2-metilpropil) éster	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	16,2067	69,03

Tabela 4.13 - Compostos identificados no cromatograma para as condições da corrida 9.

Composto	Fórmula	Tempo (min)	Área
2-metóxi-fenol	C ₇ H ₈ O ₂	6,2808	13,20
4-etil-2-metóxi-fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	9,1200	6,35
2,6-dimetóxi-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	10,1283	12,14
Ácido 1,2-Benzenodicarboxílico bis (2-metilpropil) éster	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	16,2083	68,31

Nem todos os picos formados na cromatografia podem ser identificados e por isso não há como fazer uma análise quantitativa dos produtos, sendo esta apenas qualitativa.

Dos compostos identificados mediante a análise cromatográfica, pode-se observar que a classe de compostos mais abundante na fração orgânica deste bio-óleo é a dos fenóis. Segundo Schroeder *et al.* (2017), esta predominância é proveniente da degradação térmica da lignina presente na biomassa, que de acordo com a Tabela 3.1 é o composto majoritário da biomassa em estudo, representando 36,85% em peso da amostra.

Este comportamento também foi observado por Polidoro (2016), que na caracterização do bio-óleo obtido da pirólise de resíduos de café, constatou a predominância de fenóis na fração líquida analisada, representando aproximadamente 27% em volume da amostra.

Dos fenóis identificados, destacam-se o 2-metóxi-fenol, conhecido como Guaiacol, composto orgânico comum em todas as corridas analisadas e que é muito utilizado na indústria farmacêutica como anestésico, antisséptico e expectorante (HUANG, 2011; PARDO-GARCÍA *et al.*, 2013). Além do seringol (2,6-dimetoxi-fenol) que também se destaca por aparecer em todas as corridas em estudo, considerado monômero da lignina proveniente das reações primárias (MARTINS, 2007).

Os compostos fenólicos são matérias-primas essenciais em diversos processos químicos, por exemplo, como antioxidantes nas indústrias alimentícias e farmacêuticas, na fabricação de desinfetantes e pesticidas, além de ser usado na agricultura como herbicida (ARGESE *et al.*, 2005; CHANG, 2017; DEGÁSPARI;

WASZCZYNSKYJ, 2004; KĘDZIERSKI; FLORJAŃCZYK, 2006; ZENGİN *et al.*, 2018).

Outro composto encontrado na caracterização do bio-óleo da casca de cacau foi da classe das cetonas. Segundo Zang *et al.* (2005) a presença de cetonas é devido a degradação da celulose e hemicelulose. Elas possuem diferentes aplicações principalmente na área de síntese química, como de inibidores de germinação e revestimentos fungicidas (ROMERO *et al.*, 2011; AL-BATAINEH; BRITCHER; GRIESSER, 2006; SURMONT; VERNIEST; DE KIMPE, 2010).

Por fim o composto Ácido 1,2-Benzenodicarboxílico bis (2-metilpropil) éster, comum em todas as corridas analisadas, faz parte da classe dos ácidos carboxílicos e ésteres, que de acordo com Martins (2007), estes compostos são classificados como oxigenados e são derivados das estruturas complexas presente na biomassa lignocelulósica, como ceras e gorduras vegetais.

Esses resultados indicam uma potencialidade na utilização do bio-óleo pirolítico devido aos diversos produtos químicos obtidos em sua composição e as diferentes aplicações.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Com base nos resultados obtidos das análises, pode-se chegar as seguintes conclusões:

- A caracterização da casca de cacau utilizada neste trabalho foi coerente com os valores encontrados na literatura tanto para mesma biomassa quanto para biomassa similar, mostrando ser um material com potencial para conversão energética.
- As reações de pirólise da casca de cacau foram compreendidas através da análise termogravimétrica. Seu comportamento está dividido em duas fases, a primeira perda de massa é correlacionada à perda de água da amostra, e a segunda fase é caracterizada pela decomposição da hemicelulose, celulose e lignina.
- Os diferentes modelos isoconversionais adotados apresentaram um comportamento cinético semelhante, com linhas lineares e paralelas para a mesma faixa de conversão 20-75%, logo estes modelos podem ser usados para estimar com precisão a energia de ativação das reações de pirólise da casca de cacau.
- As energias de ativação médias estimadas com os modelos isoconversionais para a casca de cacau foram coerentes com a E_a encontrada na literatura para os subcomponentes da amostra. Em comparação com a E_a encontrada na literatura para biomassas lignocelulósicas o valor foi menor devido este fator ser influenciado pela composição da biomassa.
- As variáveis independentes estudadas, temperatura e diâmetro de partícula, mostraram efeito sobre o rendimento dos produtos de pirólise da casca de cacau. Quanto maior a temperatura e tamanho da partícula maior o rendimento da fração líquida, já para temperaturas menores e tamanhos de partículas maiores favorece a produção da fração sólida. E por fim, temperaturas altas e diâmetro de partículas pequenos favorecem a produção de gases pirolítico.
- No que diz respeito a produção de líquido, produto de interesse deste estudo, foi possível constatar que a maximização do seu rendimento,

aproximadamente 43%, ocorreu a temperaturas em torno de 753,15K e tamanho de partículas próximos a 2,03 mm, maiores valores adotados. Além disso, o diâmetro da partícula influenciou mais o rendimento do produto líquido do que a temperatura.

- A caracterização do bio-óleo através da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas revelou diversos compostos, sendo o majoritário, os do grupo dos fenóis. Estes compostos possuem grande importância industrial, como, por exemplo, antioxidantes, desinfetantes, pesticidas, herbicida, inibidores de germinação, revestimentos fungicidas, anestésico, antisséptico e expectorante.
- Por fim, a proposta descrita neste estudo, que apresenta a pirólise como alternativa para processamento e reutilização dos resíduos gerados na agricultura cacauera originando os produtos pirolíticos de maior valor e interesse industrial, abre horizontes promissores devido a aplicabilidade destes produtos em diversos ramos da indústria química e farmacêutica.

A fim de dar continuidade ao estudo sobre pirólise da casca de cacau, algumas sugestões são apresentadas a seguir:

- Realizar pirólise da casca de cacau com a presença de catalisadores como o $ZnCl_2$ e o $MgCl_2$, ou de materiais como zeólitas e alumina, visando verificar, comparativamente, a composição dos produtos;
- Estudar a influência de outros parâmetros como taxa de fluxo de gás, taxa de alimentação e tempo de reação no processo de pirólise da casca de cacau;
- Utilizar outras técnicas de caracterização do bio-óleo pirolítico para fins comparativo;
- Realizar a análise de viabilidade econômica da pirólise da casca de cacau.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOYADE, A. O. *et al.* Non-isothermal kinetic analysis of the devolatilization of corn cobs and sugar cane bagasse in an inert atmosphere. **Thermochimica Acta**, v. 517, n. 1, p. 81-89, 2011.

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

AKHTAR, J.; AMIN, N. S. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 5101-5109, 2012.

AL-BATAINEH, S. A.; BRITCHER, L. G.; GRIESSER, H. J. XPS characterization of the surface immobilization of antibacterial furanones. **Surface science**, v. 600, n. 4, p. 952-962, 2006.

ALMEIDA, M. B. B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico**, 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

ALMEIDA, P. S. **Análise da fluidodinâmica da casca de cacau em leito de jorro estudo experimental e simulação via cfd**. 2016. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo.

ALVARENGA, L. M. *et al.* Determination of activation energy of pyrolysis of carton packaging wastes and its pure components using thermogravimetry. **Waste Management**, v. 53, p. 68-75, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). E871-82: Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). E872-82: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). E1534-93: Standard Test Method for Determination of Ash Content of Particulate Wood Fuels, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). D3172: Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke, 2013.

ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica. Panorama do Potencial de Biomassa no Brasil. Projeto BRA/00/029 – Capacitação do setor elétrico Brasileiro em relação à mudança global do clima. 2002.

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. Atlas de Energia Elétrica do Brasil, part. 2, cap. 4. 3ª edição, 2008.

ANUÁRIO BRASILEIRO DE CACAU 2016. Disponível em: <http://www.grupogaz.com.br/tratadas/eo_edicao/68/2015/11/20151123_552fff111/pdf/4987_2015cacau.pdf>. Acesso em 13 de dezembro de 2016.

ARGESE, E. *et al.* Study on the toxicity of phenolic and phenoxy herbicides using the submitochondrial particle assay. **Toxicology in vitro**, v. 19, n. 8, p. 1035-1043, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 11956: Coque - Determinação do poder calorífico superior - Método de ensaio, 2014.

BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory**. Academic press, 2010.

BILBA, K.; OUENSANGA, A. Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 38, n. 1-2, p. 61-73, 1996.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, v. 91, n. 2, p. 87-102, 2003.

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

CANTRELL, K. B. *et al.* Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. **Bioresource technology**, v. 107, p. 419-428, 2012.

CARRIER, M. *et al.* Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 298-307, 2011.

CARRIER, M. *et al.* Impact of the lignocellulosic material on fast pyrolysis yields and product quality. **Bioresource technology**, v. 150, p. 129-138, 2013.

CEPLAC - Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira. Cacao: História e Evolução. Disponível em: <http://www.ceplac.gov.br/radar/radar_cacau.htm>. Acesso em: 14 de dezembro de 2016.

CHANG, G. *et al.* Phenol preparation from catalytic pyrolysis of palm kernel shell at low temperatures. **Bioresource Technology**, 2017.

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, 2013.

CHEN, W. *et al.* Low temperature hydrogenation of pyrolytic lignin over Ru/TiO₂: 2D HSQC and ¹³C NMR study of reactants and products. **Green Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 271-281, 2016.

CHEN, Z. *et al.* Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis. **Bioresource technology**, v. 192, p. 441-450, 2015.

COSTA, V. L.; KOVALESKI, L. J.; PILATTI, A. L. A evolução energética mundial e o processo produtivo do Biodiesel: o novo combustível do Brasil. 5º Encontro de Engenharia e Tecnologia dos Campos Gerais. 2010.

CUNHA, J. A. *et al.* Waste biomass to liquids: Low temperature conversion of sugar cane e bagasse to bio-oil. The effect of combine dhy drolysis treatments. **Biomass and bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 2106-2116, 2011.

DAMARTZIS, T.; ZABANIOTOU, A. Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 1, p. 366-378, 2011.

DEGÁSPARI, C. H.; WASZCZYNSKYJ, N. Propriedades antioxidantes de compostos fenólicos. **Visão acadêmica**, v. 5, n. 1, 2004.

DEMIRBAS, A. Biorefineries: current activities and future developments. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 11, p. 2782-2801, 2009.

DUKU, M. H. **Bio-oil production from Lignocellulosic biomass using fast pyrolysis in a fluidized-bed reactor**. 2014. Tese de Doutorado. NKRUMAH UNIVERSITY.

ECKERT, Caroline Thaís *et al.* Biomassa residual vegetal. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 2, n. 3, 2013.

EOM, I-Y. *et al.* Characterization of primary thermal degradation features of lignocellulosic biomass after removal of inorganic metals by diverse solvents. **Bioresource technology**, v. 102, n. 3, p. 3437-3444, 2011.

FENG, Q. *et al.* Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 278, n. 1, p. 1-8, 2004.

FIORESI, F. *et al.* Chemical modification of the cocoa shell surface using diazonium salts. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2017.

GARCÍA, R. *et al.* Spanish biofuels heating value estimation. Part I: Ultimate analysis data. **Fuel**, v. 117, p. 1130-1138, 2014.

GARCÍA, R. *et al.* Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data. **Fuel**, v. 117, p. 1139-1147, 2014.

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

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**, 2017.

HUANG, J. Hydroquinone modified hyper-cross-linked resin to be used as a polymeric adsorbent for adsorption of salicylic acid from aqueous solution. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 121, n. 6, p. 3717-3723, 2011.

ICCO – International Cocoa Organization. Disponível em: <<http://www.icco.org>>. Acesso em: 15 de dezembro de 2016.

IEA (International Energy Agency). Disponível em: <http://www.iea.org/bookshop/723-World_Energy_Statistics_2016>. Acesso em: 12 abr. 2016.

ISAHAK, W. N. R. W. *et al.* A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 16, n. 8, p. 5910-5923, 2012.

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

JAHIRUL, M. I. *et al.* Biofuels production through biomass pyrolysis - a technological review. **Energies**, v. 5, n. 12, p. 4952-5001, 2012.

JEGUIRIM, M. *et al.* Thermal characterization and pyrolysis kinetics of tropical biomass feedstocks for energy recovery. **Energy for Sustainable Development**, v. 23, p. 188-193, 2014.

JUNG, S.; KANG, B.; KIM, J. Production of bio-oil from rice straw and bamboo sawdust under various reaction conditions in a fast pyrolysis plant equipped with a fluidized bed and a char separation system. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, n. 2, p. 240-247, 2008.

KANAUJIA, P. K. *et al.* 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.

KĘDZIERSKI, M.; FLORJAŃCZYK, Z. Proton conducting polymer electrolytes based on phosphorylated phenol-formaldehyde resins. **Journal of power sources**, v. 159, n. 1, p. 378-384, 2006.

KHAN, A. A. *et al.* Biomass combustion in fluidized bed boilers: potential problems and remedies. **Fuel processing technology**, v. 90, n. 1, p. 21-50, 2009.

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

KISSINGER, H. E., Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 57, p. 217-221, 1956.

KIZINIEVICA O.; KIZINIEVICA, V. Utilisation of wood ash from biomass for the production of ceramic products. **Construction and Building Materials**, v. 127, p. 264–273, 2016.

KUMAR, S.; SINGH, R. K. Thermolysis of high-density polyethylene to petroleum products. **Journal of Petroleum Engineering**, v. 2013, 2013.

LIMAYEM, A.; RICKE, S. C. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: current perspectives, potential issues and future prospects. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 4, p. 449-467, 2012.

LOHMANN, T. W. **Modelling of reactions in coal pyrolysis**. 2001. Tese de Doutorado. Ph. D. thesis, Institute of Applied Mathematics and statistics, Munich University of Technology, Munchen, Germany.

LORA, E. S.; ANDRADE, R. V. Biomass as energy source in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 4, p. 777-788, 2009.

MA, L. *et al.* A review of thermal–chemical conversion of lignocellulosic biomass in China. **Biotechnology advances**, v. 30, n. 4, p. 859-873, 2012.

MAFAKHERI, F.; NASIRI, F. Modeling of biomass-to-energy supply chain operations: applications, challenges and research directions. **Energy Policy**, v. 67, p. 116-126, 2014.

MANSUR, D. *et al.* Conversion of cacao pod husks by pyrolysis and catalytic reaction to produce useful chemicals. **biomass and bioenergy**, v. 66, p. 275-285, 2014.

MARTINS, A. F. *et al.* Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. **Química nova**, v. 30, n. 4, p. 873, 2007.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource technology**, v. 83, n. 1, p. 37-46, 2002.

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

MOTHÉ, C.; DE MIRANDA, I. Characterization of sugar cane and coco nut fibers by thermal analysis and FTIR. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 661-665, 2009.

ODESOLA, I. F. *et al.* Development of local technology for a small-scale biochar production processes from agricultural wastes. **Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences**, v. 1, n. 2, p. 205-208, 2010.

ONAY, Ö.; BEIS, S. H.; KOÇKAR, Ö. M. Fast pyrolysis of rape seed in a well-swept fixed-bed reactor. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 58, p. 995-1007, 2001.

ONAY, O.; KOCKAR, O. M. Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed. **Renewable energy**, v. 28, n. 15, p. 2417-2433, 2003.

OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, p.1881-1886, 1965.

PARDO-GARCÍA, A. I. *et al.* Effect of eugenol and guaiacol application on tomato aroma composition determined by headspace stir bar sorptive extraction. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 93, n. 5, p. 1147-1155, 2013.

PARK, B. B. *et al.* Wood ash effects on plant and soil in a willow bioenergy plantation. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, n. 4, p. 355-365, 2005.

PARK, Y. K. *et al.* Effects of operation conditions on pyrolysis characteristics of agricultural residues. **Renewable Energy**, v. 42, p. 125-130, 2012.

PAULA, L. E. de R. *et al.* Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Cerne**, v. 17, n. 2, p. 237-246, 2011.

POLIDORO, A. dos S. Otimização por superfície de resposta do processo de pirólise de resíduo oriundo do torrador de café (silverskin) para a produção de bio-óleo e caracterização química por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas quadrupolar. 2016.

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

RIEGEL, I. *et al.* Thermogravimetric analysis of the pyrolysis of *Acacia mearnsii* de Wild. harvested in Rio Grande do Sul, Brazil. **Revista Árvore**, v. 32, n. 3, p. 533-543, 2008.

ROCHA, J. D.; MESA PÉREZ, J. M. CORTEZ, L. A. B. Aspectos Teóricos e práticos do Processo de Pirólise de Biomassa. **Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Alcool**, 2004.

ROMERO, D. *et al.* Antibiotics as signal molecules. **Chemical reviews**, v. 111, n. 9, p. 5492-5505, 2011.

ROUT, T. *et al.* Exhaustive study of products obtained from coconut shell pyrolysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 3696-3705, 2016.

SAIDUR, R. *et al.* A review on biomass as a fuel for boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 5, p. 2262-2289, 2011.

SANTOS, F. A. *et al.* Otimização do pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana-de-açúcar visando à produção de etanol celulósico. **Química Nova**, v. 37, p. 56-62, 2014.

SANTOS, G. F. de L.; ÁVILA, J. A. M. de. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA BIOMASSA DA CASCA DO CAFÉ. 2017.

SANTOS, K. G. **Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo.** 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

SCHROEDER, P. *et al.* Chemical and physical analysis of the liquid fractions from soursop seed cake obtained using slow pyrolysis conditions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 124, p. 161-174, 2017.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1081-1096, 2015.

SILVA NETO, P. J *et al.* **Sistema de produção de cacau para a Amazônia brasileira.** Belém, CEPLAC, 2001. 125 p.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SODRÉ, G. A. *et al.* Extrato da casca do fruto do cacauzeiro como fertilizante potássico no crescimento de mudas de cacauzeiro. **Rev Bras Frutic**, v. 34, n. 3, p. 881-7, 2012.

SOLAR, J. *et al.* Influence of temperature and residence time in the pyrolysis of woody biomass waste in a continuous screw reactor. **Biomass and Bioenergy**, v. 95, p. 416-423, 2016.

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

SULLIVAN, A. L.; BALL, R. Thermal decomposition and combustion chemistry of cellulosic biomass. **Atmospheric Environment**, v. 47, p. 133-141, 2012.

SURMONT, R.; VERNIEST, G.; DE KIMPE, N. Short synthesis of the seed germination inhibitor 3, 4, 5-trimethyl-2 (5 H)-furanone. **The Journal of organic chemistry**, v. 75, n. 16, p. 5750-5753, 2010.

SYAMSIRO, M. *et al.* A preliminary study on use of cocoa pod husk as a renewable source of energy in Indonesia. **Energy for Sustainable development**, v. 16, n. 1, p. 74-77, 2012.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). T222 om-02: **Acid-insolub lignin in wood and pulp**, 2006.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). T204 cm-97: **Solvent extractives of wood and pulp**, 2007.

TESKE, S. [R] evolução energética: a caminho do desenvolvimento limpo. 2013.

TITIOLOYE, J. O.; BAKAR, M. S. Abu; ODETOYE, T. E. Thermochemical characterisation of agricultural wastes from West Africa. **Industrial crops and products**, v. 47, p. 199-203, 2013.

TOLMASQUIM, M. T.; GUERREIRO, A.; GORINI, R. Matriz energética brasileira: uma prospectiva. **Novos estudos-CEBRAP**, n. 79, p. 47-69, 2007.

VARGAS-MORENO, J. M. *et al.* A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 16, n. 5, p. 3065-3083, 2012.

VARDON, D. R. *et al.* Thermochemical conversion of raw and defatted algal biomass via hydrothermal liquefaction and slow pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 109, p. 178-187, 2012.

VÁRHEGYI, G.; CZÉGÉNY, Z.; JAKAB, E.; MCADAM, K.; LIU, C. Tobacco pyrolysis: kinetic evaluation of thermogravimetric-mass spectrometric experiments. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 86, p. 310-322, 2009.

VASSILEV, S. V. *et al.* An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913-933, 2010.

VRIESMANN, L. C.; AMBONI, R. D. de M. C.; DE OLIVEIRA PETKOWICZ, C. L. Cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.): composition and hot-water-soluble pectins. **Industrial Crops and Products**, v. 34, n. 1, p. 1173-1181, 2011.

VYAZOVKIN, S. *et al.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, **Thermochimica Acta**, v. 520, p. 1-19, 2011.

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.

XAVIER, T. P. *et al.* Estudo da cinética da pirólise da casca de macadâmia: determinação da energia de ativação global usando modelos isoconversionais. **CEP**, v. 29932, p. 540, 2014.

YANG, H. *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12, p. 1781-1788, 2007.

YANG, Y. B.; SHARIFI, V. N.; SWITHENBANK, J. Effect of air flow rate and fuel moisture on the burning behaviours of biomass and simulated municipal solid wastes in packed beds. **Fuel**, v. 83, n. 11, p. 1553-1562, 2004.

ZENGIN, G. *et al.* Phenolic components and assessment of biological properties of *Tchihatchewia isatidea* Boiss. extracts: Docking and functional approaches for designing novel products. **Food and Chemical Toxicology**, v. 111, p. 423-431, 2018.

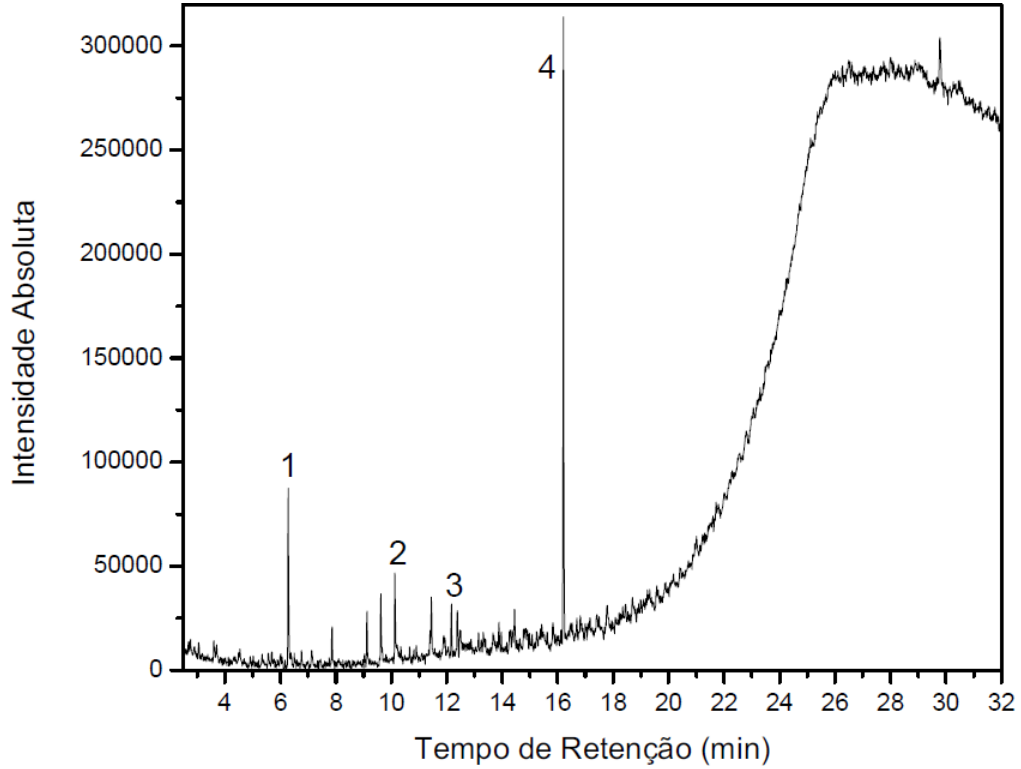
ZANG, S.; YAN, Y., LI, T.; REN, Z.; *Bioresour. Technol.* 2005,96,545.

ZHANG, Y. *et al.* Characteristics of biomass fast pyrolysis in a wire-mesh reactor. **Fuel**, v. 200, p. 225-235, 2017.

ZHOU, H. *et al.* Interactions of municipal solid waste components during pyrolysis: a TG-FTIR study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 108, p. 19-25, 2014.

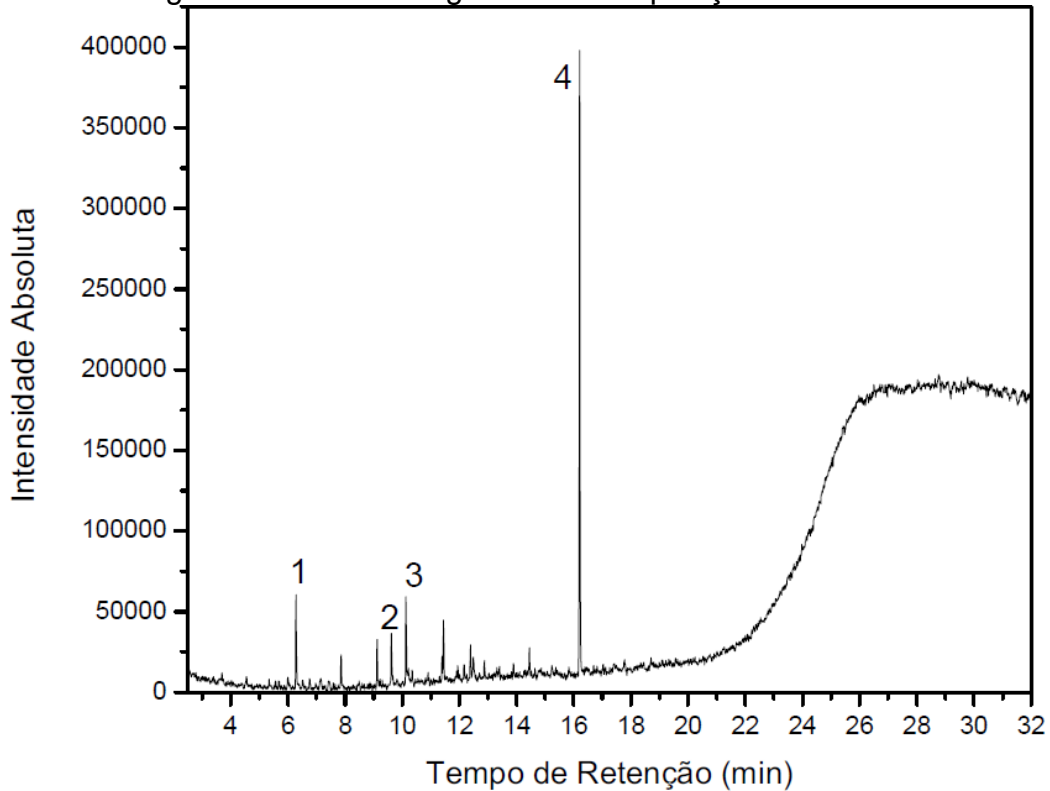
APÊNDICE A

Figura A.1 – Cromatograma da composição do bio-óleo: corrida 1.



Fonte: o Autor.

Figura A.2 – Cromatograma da composição do bio-óleo: corrida 3.



Fonte: o Autor.

Figura A.3 – Cromatograma da composição do bio-óleo: corrida 7.

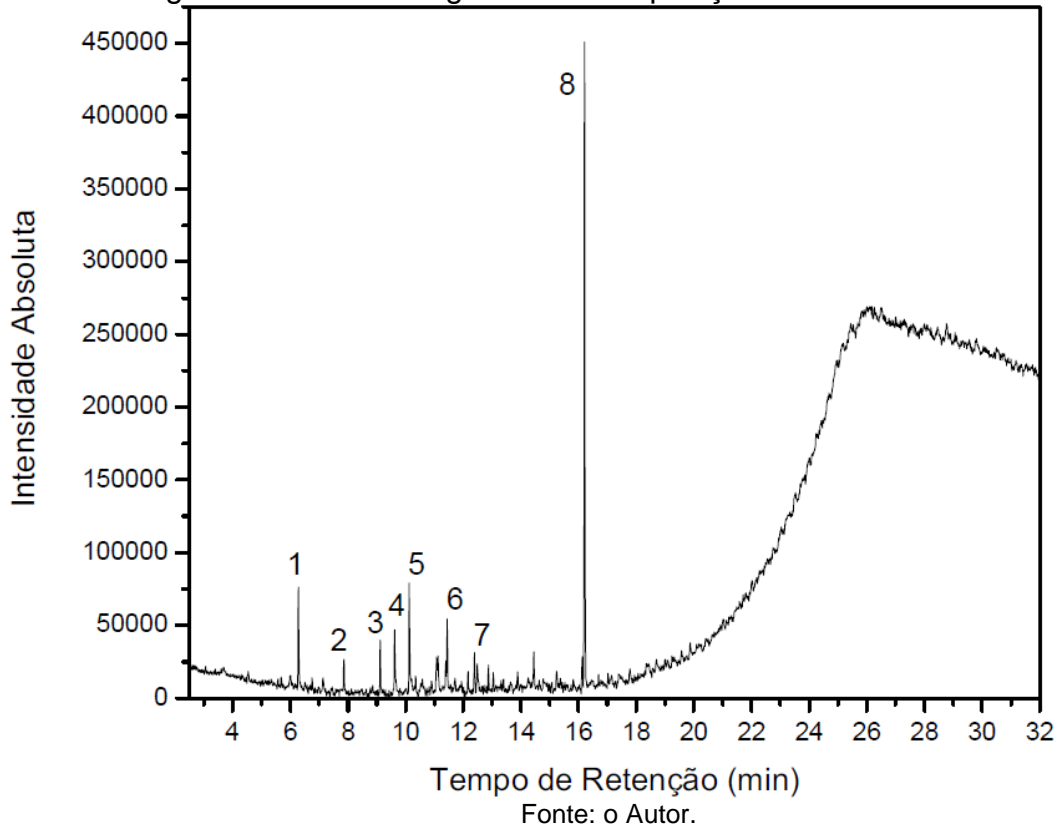


Figura A.4 – Cromatograma da composição do bio-óleo: corrida 9.

