

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

KELLY COSTA CABRAL SALAZAR RAMOS MOREIRA

**PIRÓLISE DE CARPELO DE MACADÂMIA EM LEITO FIXO
CATALISADA POR CLINOPTILOLITA**

SÃO MATEUS – ES

2020

KELLY COSTA CABRAL SALAZAR RAMOS MOREIRA

PIRÓLISE DE CARPELO DE MACADÂMIA EM LEITO FIXO CATALISADA POR CLINOPTILOLITA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia do Centro Universitário Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Energia, na área de concentração Eficiência Energética.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Taisa Shimosakai de Lira

Coorientador: Prof.^a Dr.^a Jesuína Cássia Santiago de Araújo

SÃO MATEUS- ES

2020

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

M835p Moreira, Kelly Costa Cabral Salazar Ramos, 1995-
Pirólise de carvão de macadâmia em leito fixo catalisada por clinoptilolita / Kelly Costa Cabral Salazar Ramos Moreira. - 2020.
87 f. : il.

Orientadora: Taisa Shimosakai de Lira.
Coorientadora: Jesuína Cássia Santiago de Araújo.
Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Energia - Fontes alternativas. 2. Biomassa. 3. Zeólitos. 4. Termogravimetria. 5. Cinética química. I. Lira, Taisa Shimosakai de. II. Araújo, Jesuína Cássia Santiago de. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Universitário Norte do Espírito Santo. IV. Título.

CDU: 620.9


KELLY COSTA CABRAL SALAZAR RAMOS MOREIRA

**PIRÓLISE DE CARPELO DE MACADÂMIA EM LEITO FIXO
CATALISADA POR CLINOPTILOLITA**

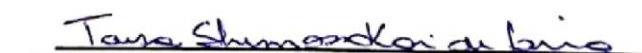
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia.

Aprovada em 12 de março de 2020.

COMISSÃO EXAMINADORA


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


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


p/ Prof.^a Dr.^a Kássia Graciele dos Santos
Universidade Federal do Triângulo
Mineiro

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que, por sua infinita e maravilhosa graça, direcionou todos os meus passos até aqui, cobrindo a mim e minha família de bênçãos.

Ao meu amado esposo Vinícios, meus preciosos pais Vânia e Wanklebes e à minha digníssima irmã Ana Clara, que são minha base, me acompanharam durante toda esta trajetória e sempre acreditaram em mim, me incentivando sempre à prosseguir apesar dos obstáculos.

À minha querida orientadora Prof.^a Dr.^a Taisa Shimosakai de Lira por todos os ensinamentos, companheirismo, incentivo e confiança, que foram imprescindíveis para mim.

Aos queridos Prof. Dr. Thiago Padovani Xavier, minha coorientadora Prof.^a Dr.^a Jesuína Cássia Santiago de Araújo e Prof.^a Dr.^a Kássia Graciele dos Santos, pelas valiosas contribuições e conselhos.

Aos meus amigos e família, pelo carinho, incentivo e compreensão nas minhas ausências. Aos amigos e colegas do PPGEN, pelo apoio e amizade que tornaram esta jornada mais leve e agradável.

Aos meus queridos irmãos em Cristo, agradeço por todas as orações.

Por fim, agradeço a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e a FAPES (Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo) pela bolsa concedida para a concretização desta pesquisa.

“Mas graças a Deus, que nos dá a vitória por meio de nosso Senhor Jesus Cristo. Portanto, meus amados irmãos, sede firmes e constantes, sempre abundantes na obra do Senhor, sabendo que o vosso trabalho não é vão no Senhor.”

1 Coríntios 15:57-58

RESUMO

O material lignocelulósico, principal componente de muitos resíduos, tem sido apontado como uma alternativa aos combustíveis fósseis quando utilizado como biomassa em processos de conversão térmica tal qual a pirólise. A amêndoa macadâmia, noz de alto valor agregado, gera uma grande quantidade de resíduos em seu processo produtivo, como o carpelo da noz. Dentre as formas de aproveitamento e tratamento de resíduos, a pirólise é capaz de transformar biomassa em produto sólido, líquido e/ou gasoso, pelo aquecimento em ausência de O₂. O produto líquido contém um bio-óleo com grande potencial para a produção de combustível, contudo, pode apresentar um alto grau de oxigenação, diminuindo sua qualidade. Este problema pode ser corrigido ou minimizado com a utilização de catalisadores. A clinoptilolita, uma zeólita natural de baixo custo, tem sido investigada quanto ao seu efeito catalítico no rendimento destes produtos, podendo ser modificada para potencializar sua capacidade catalítica. Neste cenário, caracterizou-se a biomassa e o catalisador em sua forma natural e ativada. A caracterização dos minerais comprovou a ativação e aumento da capacidade de adsorção e catálise da clinoptilolita modificada. Os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação foram determinados e avaliados a partir dos modelos isoconversionais de Ozawa, Kissinger, Starink e KAS a partir de análises termogravimétricas, os quais apresentaram uma energia de ativação na faixa de 137,41 à 146,63 KJ/mol e atestaram o favorecimento da formação dos produtos. Além disso, a aplicação de *master plots* permitiu a identificação dos mecanismos de difusão e nucleação no início da degradação térmica lignocelulósica. Os planejamentos experimentais da pirólise do carpelo de macadâmia em leito fixo foram realizados na presença e ausência das clinoptilolitas e evidenciaram o incremento de líquido produzido a partir da pirólise catalítica, especialmente quando a clinoptilolita ativada foi empregada, com rendimento líquido de 58,20%. O tratamento estatístico dos dados comprovou a influência significativa da temperatura e da concentração de catalisador no rendimento líquido. As melhores condições de temperatura, taxa de aquecimento e concentração de catalisador para a pirólise do carpelo de macadâmia foram estimadas a partir da função de desejabilidade, sendo essas de 873,15 K, 50 K/min e 20% de clinoptilolita ativada.

Palavras-chave: Carpelo de macadâmia, clinoptilolita, pirólise catalítica, bio-óleo, modelos cinéticos.

ABSTRACT

Lignocellulosic material, the main waste component, has been identified as an alternative source to fossil fuels when used as biomass in thermal recovery processes such as pyrolysis. The macadamia, a high-added value nut, generates a large amount of waste in its production process, such as the walnut carpel. Among the forms of waste treatment, the pyrolysis is able to transform biomass into solid, liquid and/or gaseous products by heating in the absence of O₂. The liquid product contains a bio-oil with great potential for fuel production, but it can present a high degree of oxygenation, reducing its quality. This problem can be corrected or minimized with the use of catalysts. The clinoptilolite, a low-cost natural zeolite, has been investigated for its catalytic effect on pyrolysis product yield, which can be modified to enhance its catalytic capacity. Thus, the biomass and catalyst, in its natural and activated form, were characterized. The mineral characterization proved its activation and the improvement of zeolite adsorption and catalysis capacity after modification. The reaction's kinetic and thermodynamic parameters were evaluated by isoconversional models of Ozawa, Kissinger, Starink and KAS from thermogravimetric data, which presented an activation energy in the range of 137,41 to 146,63 KJ/mol and proved the product favoring. In addition, the master plot method application allowed the identification of diffusion and nucleation mechanisms at the beginning of lignocellulosic thermal degradation process. The experimental designs for fixed bed pyrolysis of macadamia carpel were carried out in the presence and absence of catalysts and showed the increase of liquid produced from catalytic pyrolysis, especially when activated clinoptilolite was used, with 58,20% yield. The data statistical treatment proved the significant influence of temperature on the liquid yield, such as the catalyst concentration. The best conditions of temperature, heating rate and catalyst concentration for macadamia carpel pyrolysis were estimated from the desirability function, being 873,15 K, 50 K/min and 20% of activated clinoptilolite.

Keywords: Macadamia carpel, clinoptilolite, catalytic pyrolysis, bio-oil, kinetic models.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do monômero de celulose (glicose).	17
Figura 2 – Estrutura química das xiloses.	17
Figura 3 – Estrutura química parcial da lignina.	18
Figura 4 – Sítios ácidos em zeólitas.....	27
Figura 5 – Esquema da unidade experimental de pirólise.....	38
Figura 6 – Difratoograma de raios-X das clinoptilolitas.	42
Figura 7 – Espectro no infravermelho da clinoptilolita natural e ativada.	43
Figura 8 – Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ da clinoptilolita natural e ativada à 77 K.	44
Figura 9 – Espectro no infravermelho do carpelo de macadâmia.	49
Figura 10 – Curva TG do carpelo de macadâmia.	51
Figura 11 – Curva dX/dt do carpelo de macadâmia.	51
Figura 12 – Regressões lineares para o modelo proposto por Ozawa.	54
Figura 13 – Regressões lineares para o modelo proposto por Starink.	54
Figura 14 – Regressões lineares para o modelo proposto por KAS.....	55
Figura 15 – Regressão linear para o modelo proposto por Kissinger.....	55
Figura 16 – Master plots da pirólise do carpelo de macadâmia.	57
Figura 17 – Perfil dos valores preditos e desejabilidade para reação sem catalisador.	65
Figura 18 – Perfil dos valores preditos e desejabilidade para reação com catalisador natural.	67
Figura 19 – Perfil dos valores preditos e desejabilidade para reação com catalisador ativado.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de pirólise e suas características.....	23
Tabela 2 – Equações para estimativa do poder calorífico de biomassa.	34
Tabela 3 – Equações de modelos cinéticos isoconversionais.	36
Tabela 4 – Expressões das funções de conversão e seus respectivos modelos.	37
Tabela 5 – Matriz de planejamento 2 ³ para experimentos com catalisadores.	39
Tabela 6 – Matriz de planejamento 2 ² para experimento com carpelo.....	40
Tabela 7 – Propriedades texturais da clinoptilolita natural e ativada.	45
Tabela 8 – Análise imediata do carpelo de macadâmia.	46
Tabela 9 – Análise elementar do carpelo de macadâmia.....	47
Tabela 10 – Valores do poder calorífico superior calculados.....	48
Tabela 11 – Energias de ativação e coeficientes de correlação calculados pelos modelos de Ozawa, Starink e KAS para a reação de pirólise do carpelo de macadâmia.	56
Tabela 12 – RMSE de 15 a 50% de conversão.	58
Tabela 13 – RMSE de 50 a 65% de conversão.	58
Tabela 14 – Parâmetros termodinâmicos de acordo com os modelos cinéticos.	60
Tabela 15 – Resultados experimentais da pirólise do carpelo de macadâmia.	61
Tabela 16 – Resultados experimentais da pirólise do carpelo de macadâmia com a clinoptilolita natural.....	62
Tabela 17 – Resultados experimentais da pirólise do carpelo de macadâmia com a clinoptilolita ativada.	63
Tabela 18 – Análise dos efeitos no produto líquido da reação sem catalisador.	64
Tabela 19 – Análise dos efeitos no produto líquido da reação com o catalisador natural.	66
Tabela 20 – Análise dos efeitos no produto líquido da reação com o catalisador ativado.	68

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

$CF_{\%}$ – Teor de carbono fixo;

$CZ_{\%}$ – Teor de cinzas;

FO_{DTG} – Função objetivo de erro experimental;

FO_{TG} – Função objetivo de perda de massa;

K_B – Constante de Boltzmann;

$MV_{\%}$ – Teor de matéria volátil;

O_i – Dados observados;

P_i – Dados teóricos;

T_0 – Temperatura inicial;

T_p – Temperatura do pico;

$U_{\%}$ – Teor de umidade

X_0 – Conversão inicial;

m_0 – Massa inicial do sólido;

m_{∞} – Massa residual do sólido;

ΔG – Variação da Energia livre de Gibbs;

ΔH – Variação de entalpia;

ΔS – Variação de Entropia;

A – Angstrom;

ASTM – American Society for Testing and Materials;

ATG – Análise termogravimétrica;

BET – Brunauer- Emmet- Teller;

BJH – Barrety-Joyner-Halenda;

C – Concentração do catalisador;

CEUNES – Centro Universitário Norte do Espírito Santo;

CG-MS – Cromatografia gasosa com espectro de massa;

cm – centímetros;

CR – Taxa de cruzamento;

DRX – Difração de raios X;

DTG – Termogravimetria derivada;

FCC – Craqueamento catalítico fluido;

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier;

GEE – Gases de efeito estufa;

h – Constante de Plank;

ha – Hectares;

J – Joules;

mm – Milímetros;

N_p – Tamanho da população;

PPGEN – Programa de Pós-Graduação em Energia

R^2 – Coeficiente de determinação;

RMSE – Raiz do Erro Quadrático Médio

RPI – Reações paralelas independentes;

T_p – Temperatura de pirólise;

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo;

UFU – Universidade Federal de Uberlândia;

UMA – Universidad de Málaga;

x – Vetor a ser perturbado;

y – Número de vetores de diferença considerados para a perturbação de α ;

z – Tipo de cruzamento;

ZSM-5 – Zeólita ZSM-5;

A – Fator pré-exponencial;

E_a – Energia de ativação aparente;

R – Constante universal dos gases;

T – Temperatura no instante t ;

X – Conversão no instante t ;

c – Fração mássica;

dX/dt – Taxa de conversão;

i – Subcomponente;

m – Massa do sólido no instante t ;

n – Ordem de reação;

t – Tempo;

z – Curva *Master plot*;

β – Taxa de aquecimento.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
1.1. Objetivos e Estrutura do Trabalho	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. Biomassa	15
2.1.1. Celulose	16
2.1.2. Hemicelulose.....	17
2.1.3. Lignina	18
2.2. Macadâmia	19
2.3. Pirólise	21
2.3.1. Etapas do processo de degradação térmica.....	21
2.3.2. Tipos de pirólise.....	22
2.3.3. Produtos formados na pirólise.....	25
2.4. Zeólitas	26
2.4.1. Clinoptilolita	29
3. METODOLOGIA	31
3.1. Caracterização e ativação do catalisador clinoptilolita	31
3.1.1. Difração de raios X (DRX).....	31
3.1.2. Análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	32
3.1.3. Análise textural.....	32
3.2. Caracterização do carpelo de macadâmia	33
3.2.1. Análise imediata.....	33
3.2.2. Análise elementar	33
3.2.3. Determinação do poder calorífico	33
3.2.4. Análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	34
3.2.5. Análise termogravimétrica (ATG).....	34
3.3. Determinação da cinética de degradação térmica	35
3.3.1. Modelos isoconversionais	35
3.3.2. Método das <i>Master Plots</i>	36
3.3.3. Determinação dos parâmetros termodinâmicos da degradação térmica	38
3.4. Pirólise em leito fixo	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1. Caracterização do catalisador clinoptilolita	42
4.1.1. Difração de raios-X (DRX)	42
4.1.2. Análise FTIR.....	43

4.1.3.	Análise textural.....	44
4.2.	Caracterização do carpelo de macadâmia.....	46
4.2.1.	Análise imediata.....	46
4.2.2.	Análise elementar	47
4.2.3.	Determinação do poder calorífico superior.....	48
4.2.4.	Análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	49
4.2.5.	Análise termogravimétrica (ATG).....	50
4.3.	Cinética da reação.....	53
4.3.1.	Modelos cinéticos	53
4.3.2.	Método <i>Master Plot</i>	57
4.3.3.	Determinação dos parâmetros termodinâmicos da degradação térmica	60
4.4.	Pirólise em leito fixo do carpelo de macadâmia	61
4.4.1.	Análise de efeitos da pirólise sem catalisador	64
4.4.2.	Análise de efeitos da pirólise com clinoptilolita natural	65
4.4.3.	Análise de efeitos da pirólise com clinoptilolita ativada.....	67
5.	CONCLUSÃO	70
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

1. INTRODUÇÃO

O aumento da população associado ao desenvolvimento econômico mundial desde a Revolução Industrial em 1760 tem provocado o aumento da taxa de consumo de bens e serviços, que, por sua vez, implicam diretamente na ampliação da demanda energética (Zhang *et al.*, 2017).

O uso de combustíveis fósseis para o suprimento de altas demandas de energia tem resultado em um cenário de iminente esgotamento das reservas de petróleo, que está previsto para ocorrer em aproximadamente 97 anos (Nigam e Singh, 2011; Shafiee e Topal, 2009). Além disso, a utilização de tais combustíveis tem gerado danos ambientais consideráveis devido às emissões de gases poluentes (Ameyaw *et al.*, 2019; Shafiee e Topal, 2009).

A combinação de todos estes eventos tem incentivado a busca por fontes alternativas de energia, capazes de suplementar ou até mesmo substituir os derivados de petróleo a longo prazo (Ameyaw *et al.*, 2019; Shafiee e Topal, 2009).

Assim, a produção de energia sustentável tornou-se um tópico de extrema importância para diversos países, que passaram a investir fortemente no desenvolvimento de novas políticas ambientais. Tais políticas visam a redução dos impactos e danos ao meio ambiente, estimulando a formulação de estratégias tecnológicas para a minimização da emissão de gases de efeito estufa (GEE) (Ros, Nagelhout e Montfoort, 2009; Wisokinska, 2011).

Neste contexto, surgem os denominados biocombustíveis, combustíveis obtidos de fontes renováveis que inclusive podem ser produzidos a partir de biomassa residual. Esses são capazes de minimizar os danos ambientais causados pela emissão de GEE, já que, pelo processo de fotossíntese, a biomassa precursora retorna uma quantidade substancial de oxigênio à atmosfera, consumindo gás carbônico no processo (Ameyaw *et al.*, 2019). Desta forma, os biocombustíveis exercem um papel fundamental no desenvolvimento sustentável, além de auxiliar no desenvolvimento regional e social por meio do incentivo à agricultura (Demirbas, 2008).

Os biocombustíveis podem ser classificados como de primeira geração, produzidos a partir de açúcares, amidos ou óleos vegetais; segunda geração, a partir de materiais

lignocelulósicos de todas as formas, inclusive resíduos agrícolas, municipais e industriais; ou terceira geração, obtidos pela transesterificação de lipídeos extraídos de microalgas (Gerbens-Leenes, 2018).

Dentre estes, destaca-se o biocombustível de segunda geração, principalmente pela utilização de biomassa residual. A destinação de resíduos urbanos, agrícolas e industriais em lixões e aterros sanitários mal controlados tem sido apontada como um problema de grande impacto ambiental devido à contaminação que podem proporcionar ao solo e lençol freático, além de atraírem vetores de diversas doenças (Zabaniotou, Ioannidou e Skoulou, 2008). Portanto, a possibilidade de reaproveitamento destes resíduos na produção de combustíveis seria uma alternativa para resolver o desafio de destinação final adequada de resíduos (Gerbens-Leenes, 2018).

O material lignocelulósico, um dos principais componentes de vários resíduos, pode ser aproveitado como biomassa para a produção de combustíveis em processos de conversão por rota bioquímica ou termoquímica. A primeira rota emprega enzimas ou microrganismos capazes de quebrar os componentes lignocelulósicos para obtenção da glicose contida na biomassa, a fim da produção de etanol. Alguns microrganismos podem ainda atuar na digestão anaeróbica para a produção de biogás e biohidrogênio (Obando *et al.*, 2010).

Já a rota de conversão termoquímica da biomassa ocorre através de processos tais como a gaseificação e a pirólise. A gaseificação transforma a biomassa em uma mistura combustível de gases por meio do aquecimento na presença de ar ou O₂ em quantidade inferior à necessária para combustão (Zhang *et al.*, 2020). A pirólise consiste no aquecimento da biomassa na ausência de O₂, produzindo uma mistura de sólidos, líquidos e gases. O líquido produzido é comumente chamado bio-óleo ou óleo de pirólise e pode ser um precursor de óleo combustível (Ma *et al.*, 2012).

O processo de conversão por pirólise tem sido amplamente investigado por ser de fácil operação, ter custo acessível e ser uma forma eficaz de tratamento de resíduos, podendo reduzir até 90% do volume tratado. O produto líquido da pirólise é obtido em maiores rendimentos por pirólises mais rápidas, cujas condições operacionais são bastante específicas. Estas envolvem temperaturas moderadas, entre 673 e 873 K (400 e 600 °C), altas taxas de transferência de calor para as partículas de biomassa,

além de curto tempo de residência de vapor na zona de reação (Czernik e Bridgwater, 2004).

O líquido obtido da pirólise é uma mistura multicomponente composta por moléculas de tamanhos diferentes, derivadas da polimerização e reações de fragmentação de três componentes principais da biomassa: a celulose, a hemicelulose e a lignina (Liu *et al.*, 2014). As propriedades dos óleos produzidos variam de acordo com as condições da reação, com a presença ou não de catalisadores e com a biomassa utilizada, tornando-se uma potencial alternativa aos combustíveis fósseis (Bridgwater, 2012).

Dentre os diversos tipos de biomassa lignocelulósica, tem-se o carpelo da macadâmia, um resíduo do processo produtivo da noz-macadâmia, cujo valor comercial é alto. Este, consiste em uma camada externa cuja função é a proteção da noz, compondo-a juntamente com a casca e a amêndoa (Maia *et al.*, 2012).

A noz apresenta um elevado potencial produtivo em termos mundiais, entretanto, sua produção gera uma grande quantidade de resíduos, constituídos principalmente da casca e do carpelo do fruto. Estima-se que a taxa de recuperação da noz está em torno de 25%, ou seja, para cada 25 g de amêndoa produzida são gerados 75 g de resíduos. Estes resíduos contém cerca de 80% de material volátil (Strezov *et al.*, 2007). Desta maneira, a pirólise destes resíduos seria uma alternativa para sua destinação final (Rodrigues, Freitas, Lira e Xavier, P., 2016).

Várhegyi e colaboradores (1998) foram um dos primeiros pesquisadores a publicar sobre o potencial da pirólise da casca da macadâmia, e exploraram a produção de carvão, assim como outros autores que avaliaram a quantidade e qualidade do carvão obtido (Khan *et al.*, 2016; Mandal *et al.*, 2016).

Observa-se, entretanto, a ausência de estudos de degradação térmica para obtenção de bio-óleo a partir dos resíduos da macadâmia, principalmente do carpelo, cuja potencial como biomassa de pirólise ainda não foi explorada.

Os bio-óleos são produtos com alto potencial energético. Entretanto, sua utilização como biocombustível, geralmente, não é possível devido à composição do líquido produzido, sendo este susceptível à degradação, o que é indesejável em biocombustíveis (Silva *et al.*, 2018).

Na tentativa de solucionar este problema, pode ser utilizado um catalisador no meio reacional, cujos efeitos podem modificar a composição do produto, diminuindo a quantidade de oxigênio por exemplo, ou favorecer a formação de determinado produto. Existem vários tipos de catalisadores, dentre os quais destacam-se as zeólitas, minerais porosos que possuem capacidade de adsorção e catálise (Guo *et al.*, 2015; Shao *et al.*, 2018).

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados e têm sido muito utilizadas na pirólise, seja atuando no aumento do rendimento do produto desejado ou no melhoramento deste (Bridgwater, 2012; Imran *et al.*, 2016; Kumar *et al.*, 2019; Shao *et al.*, 2018).

A microestrutura porosa destes minerais permite a transferência de massa entre o espaço cristalino e o ambiente externo, em um processo seletivo que depende da estrutura específica de cada zeólita. A uniformidade dessas cavidades permite-lhe a capacidade de troca catiônica, impondo uma seletividade entre os íons competidores. Geralmente as zeólitas com baixa relação Si/Al possuem as maiores capacidades de troca (Shinzato *et al.*, 2008).

Além disso, a formação de sítios ativos agregados na superfície das zeólitas confere ao mesmo a capacidade de realizar hidrogenólise de ligações C-C ou ligações C-O, promovendo a quebra de cadeias maiores e a desoxigenação de cadeias (Gupta *et al.*, 2019).

A clinoptilolita é uma zeólita natural de baixo custo que possui uma relação molar Si/Al que pode variar de 4,0 à 5,3, o que representa uma capacidade de troca catiônica relativamente alta (Ambrozova *et al.*, 2017).

Na literatura pode-se encontrar algumas investigações acerca da utilização desta zeólita como catalisador de reações de degradação térmica tem sido feitas no intuito de melhorar a qualidade do carvão obtido pela pirólise catalítica de biomassa (Mohamed, Bi, *et al.*, 2016; Mohamed, Kim, *et al.*, 2016). Entretanto, há também pesquisas cujo foco está na produção de óleo de pirólise usando a clinoptilolita como catalisador (Pütün, Uzun, Başak Burcu e Pütün, 2006; Salan, Alma e Altuntaş, 2019). No entanto tais pesquisas apontam apenas o rendimento líquido obtido, sem explorar as características, propriedades ou composições do produto líquido obtido pelo processo catalítico, além de não estudarem os efeitos quando há modificação do catalisador por troca iônica.

1.1. Objetivos e Estrutura do Trabalho

Tendo em vista o cenário contextualizado, o objetivo geral deste trabalho foi realizar a pirólise convencional catalítica do carpelo de macadâmia, com a finalidade de obter óleo de pirólise de qualidade. Para isso, o catalisador escolhido foi a zeólita natural clinoptilolita, cuja atuação foi avaliada quando em sua forma natural e após a ativação por troca iônica.

A fim de alcançar o objetivo geral do trabalho proposto, alguns objetivos específicos foram estabelecidos.

- Caracterizar o carpelo de macadâmia; com relação à análise imediata, análise elementar, análise infravermelho (Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR) e análise termogravimétrica (TGA);
- Caracterizar o catalisador clinoptilolita natural e em sua forma ativada: por difração de raios-x (DRX), análise infravermelho (FTIR) e propriedades texturais;
- Utilizar dados termogravimétricos para estimar os parâmetros cinéticos da reação sem o catalisador; por modelos cinéticos isoconversionais, avaliando-os;
- Utilizar dados termogravimétricos para estimar o mecanismo da reação de degradação térmica da biomassa pelo método *Master Plot*.
- Estimar e avaliar o comportamento termodinâmico da reação por meio dos dados termogravimétricos e parâmetros cinéticos obtidos;
- Realizar a pirólise convencional catalítica do carpelo de macadâmia utilizando a clinoptilolita variando a taxa de aquecimento, a temperatura de pirólise e a concentração de catalisador misturado à biomassa, tanto na forma natural quanto na forma ativada;
- Avaliar o rendimento dos produtos obtidos e os efeitos dos fatores independentes na resposta por meio de tratamento estatístico;

A estrutura do trabalho desenvolvido é apresentada na forma de seções. A seção 1 é referente à contextualização da temática abordada através da introdução, e à apresentação dos objetivos e estrutura do trabalho. A seção 2 apresenta uma revisão

da literatura pela qual destacam-se as características da biomassa em geral e do carpelo de macadâmia; os tipos e etapas da pirólise, pirólise catalítica; e as características gerais das zeólitas e suas propriedades, em especial a clinoptilolita. Na seção 3 a metodologia experimental empregada nesta pesquisa é descrita em detalhes, abordando os princípios das análises feitas e dos modelos cinéticos que serão utilizados para estimar os parâmetros cinéticos da reação. A seção 4 é referente aos resultados obtidos dos métodos empregados, assim como a discussão destes. A seção 5 encerra o trabalho, apresentando as principais conclusões obtidas e na seção 6 são apresentadas sugestões para trabalhos futuros. As referências bibliográficas utilizadas estão na seção 7.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biomassa

Biomassa é um termo utilizado para se referir a qualquer material orgânico proveniente de plantas ou animais, como madeira, grãos, resíduos agrícolas, industriais, municipais ou animais (Demirbas, 2001).

A biomassa vegetal é formada através da conversão de dióxido de carbono (CO_2) da atmosfera em carboidrato pela presença da energia solar, clorofila e água, num processo denominado fotossíntese, liberando oxigênio (O_2) para a atmosfera no decorrer de seu crescimento (Jenkins *et al.*, 1998).

Esta biomassa é feita de material lignocelulósico, composto majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina, cujas proporções variam de acordo com o tipo de vegetal, espécie, estágio e condições de crescimento (Nigam e Singh, 2011).

Uma das formas mais antigas de energia utilizada pelos seres humanos é a combustão direta de biomassa. Entretanto, à medida em que a atividade industrial aumentou, fontes de energia mais convenientes surgiram, com foco nos combustíveis fósseis. A utilização destes combustíveis é prejudicial ao meio ambiente devido à liberação CO_2 , além de outros GEE responsáveis pelo aquecimento global, para atmosfera (Ameyaw *et al.*, 2019).

Desta forma, a busca por fontes de energia renováveis trouxe à tona o potencial da biomassa na produção de biocombustíveis capazes de suplementar ou até mesmo substituir combustíveis derivados do petróleo (Cadotte, Cardinale e Oakley, 2008).

Os biocombustíveis obtidos a partir de biomassa, são classificados segundo o tipo de biomassa utilizada, podendo ser de primeira, segunda ou terceira geração (Shrestha, Staab e Duffield, 2019).

Os amidos, açúcares e óleos vegetais são matéria-prima para a produção de biocombustíveis de primeira geração. O bioetanol, obtido pela fermentação de açúcares de culturas alimentares como beterraba, cereais e cana-de-açúcar, e o biodiesel, obtido pela transesterificação de óleos vegetais (girassol, soja e palma, por

exemplo), são biocombustíveis de primeira geração. Entretanto a utilização de tais culturas promove uma competição com o mercado alimentício, o que reflete negativamente no aspecto econômico (Havlík *et al.*, 2011).

Os combustíveis de segunda geração são caracterizados pela utilização de biomassa lignocelulósica. Diferentemente dos carboidratos e amidos, este material não é facilmente digerido por humanos, sendo descartado como resíduo agrícola ou industrial na maioria das vezes. Logo, essa biomassa pode ser convertida em biogás, etanol celulósico ou bio-óleo combustível por conversão termoquímica ou bioquímica, sem afetar o suprimento de alimentos (Nigam e Singh, 2011).

Os avanços na tecnologia de procriação e cultivo de microalgas, constituídas de grandes quantidades de lipídeos, proteínas e carboidratos, em curtos períodos de tempo, permitiram a produção dos biocombustíveis de terceira geração. Esta biomassa também pode ser convertida por processos térmicos ou bioquímicos, entretanto, a extração dos lipídeos das microalgas e sua transesterificação para a produção de biodiesel é o maior foco de pesquisa (Hu e Gholizadeh, 2019).

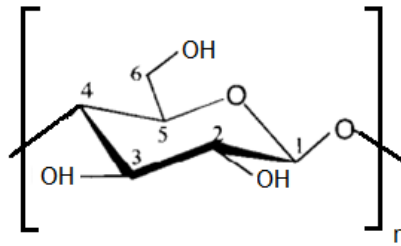
Dentre os três tipos de biocombustíveis, os de segunda geração recebem grande atenção pelo fato de que a biomassa lignocelulósica é um dos principais resíduos provenientes tanto da indústria e agricultura, quanto do próprio município.

O aumento da produção de resíduos incentivou a criação de tecnologias de produção de biocombustíveis de segunda geração. Desta maneira, há um progressivo incentivo às pesquisas, a fim de potencializar e viabilizar a produção destes biocombustíveis, cuja biomassa é composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina (Eggert e Greker, 2014).

2.1.1. Celulose

A celulose é um polímero natural encontrado em abundância nos vegetais. Sua fórmula genérica é representada por $(C_6H_{10}O_5)_n$ e sua composição é formada por vários monômeros de glicose unidos por ligações glicosídicas do tipo beta 1-4, constituindo uma estrutura linear (Huang e Li, 1998).

Figura 1 – Estrutura química do monômero de celulose (glicose).



Fonte: Adaptado de Kondo e Sawatari, 1996.

Este polissacarídeo é o principal componente da parede celular das células vegetais. Possui uma estrutura cristalina com milhares de unidades formadas por moléculas de glicose, com um arranjo firme e compacto (Vasquez *et al.*, 2007).

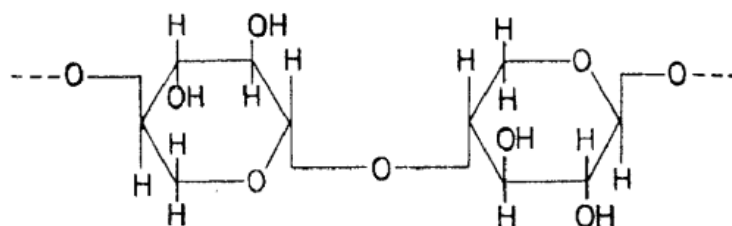
A celulose é altamente insolúvel e, apesar de ser um carboidrato, não é digerível por humanos. A temperatura na qual este polímero se decompõem compreende o intervalo entre 548 e 673 K (275 e 400 °C) (Dai *et al.*, 2014).

2.1.2. Hemicelulose

Assim como as celulosas, as hemiceluloses são polissacarídeos presentes na parede celular vegetal. Enquanto a celulose possui uma estrutura cristalina, forte e resistente à hidrólise, a hemicelulose possui uma estrutura amorfa e aleatória, com pouca força.

Há uma significativa variação na composição da hemicelulose de acordo com os diferentes tipos de biomassa. A estrutura deste material contém diversos monossacarídeos em sua cadeia principal, que é formada por hexoses (glicoses), pentoses (xiloses) e ácidos urônicos. Estes polímeros se encontram intercalados às microfibras de celulose na parede celular (Shukry, Ishak e Sefain, 1991).

Figura 2 – Estrutura química das xiloses.



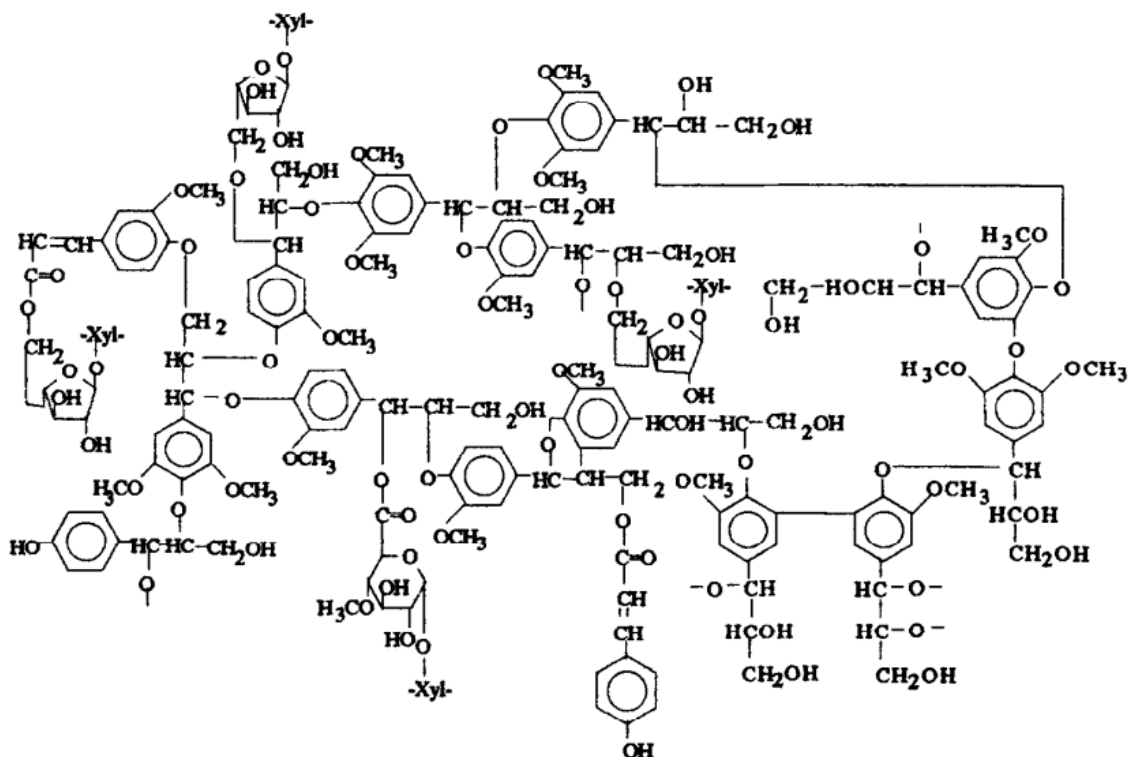
Fonte: Hirst, 2009.

A pirólise da hemicelulose tende à maior formação de gases não condensáveis e menos alcatrão em comparação à celulose. É solúvel em soluções levemente alcalinas e é facilmente hidrolisada por ácido diluído ou base. A degradação térmica da hemicelulose ocorre principalmente entre 473 e 643 K (200 e 370 °C) (Shen *et al.*, 2015).

2.1.3. Lignina

A lignina é o terceiro componente fundamental da parede celular. É um polímero amorfo de natureza aromática, com constituição e estrutura molecular altamente irregulares e complexas, dependendo da espécie vegetal. Sua unidade repetidora básica é o *fenil-propano* (Xie *et al.*, 2013).

Figura 3 – Estrutura química parcial da lignina.



Fonte: Sun, Lawther e Banks, 1997.

A lignina é o agente de consolidação das fibras de celulose, suportando as células adjacentes unidas. É altamente insolúvel, até mesmo em ácido sulfúrico. Sua degradação ocorre em uma ampla faixa de temperatura, que compreende o intervalo entre 473 e 773 K (200 e 500 °C) (Brebú e Vasile, 2010).

2.2. Macadâmia

A noqueira-macadâmia, uma espécie subtropical nativa da Austrália, é de grande importância comercial pela produção de uma noz de alto valor no mercado internacional.

As exigências climáticas para o cultivo da macadâmia são semelhantes às do cultivo de culturas estabelecidas no Brasil como café e citros, o que torna o país um potencial produtor da noz. Os principais estados brasileiros produtores da noz são São Paulo (33%), Espírito Santo (31%), Bahia (18%) e Rio de Janeiro (10%) (Pimentel *et al.*, 2008).

O valor do fruto da macadâmia está em sua amêndoa (embrião) de coloração creme, localizada na parte interna do fruto. Esta é envolta por uma casca rígida (endocarpo) de cor marrom, formando o conjunto denominado “noz”. A noz é coberta por uma casca verde chamada de carpelo, cuja finalidade é a proteção da mesma, constituindo o fruto (Piza e Moriya, 2014).

A amêndoa em si é o principal produto para o mercado internacional. Quando obtidas, são selecionadas para comercialização direta ou para extração de óleo rico em ácido palmitoléico, utilizado na indústria cosmética, de fármacos ou na culinária (Pimentel *et al.*, 2008).

Portanto, a produtividade é quantificada pela quantidade em massa de noz, tornando necessárias as etapas de limpeza, descarpelamento (retirada do carpelo), seleção e armazenamento das nozes (Rodrigues, Freitas, Lira e Xavier, P., 2016).

Os resíduos gerados pelo processo de produção da macadâmia incluem a casca e o carpelo da amêndoa, com uma taxa de recuperação de aproximadamente 25%. Esta taxa indica que para cada 25 g de amêndoa produzida, são gerados 75 g de resíduos (Piza e Moriya, 2014).

O aumento crescente da produção da macadâmia, faz com que a geração de resíduos também cresça. Sendo assim, a utilização destes como insumo para a geração de energia limpa é uma alternativa ao seu descarte (Rodrigues, Freitas, Lira e Xavier, P., 2016).

A pirólise da casca de macadâmia começou a ser investigada para produção de carvão por Várhegyi e colaboradores (1998). Os autores perceberam a importância de uma granulometria baixa para a formação de voláteis em temperaturas entre 573 e 793 K (300 e 520 °C), o que também é fundamental quando o produto líquido é objetivado.

Strezov e colaboradores (2007) avaliaram o comportamento térmico da carbonização de serragem de madeira, bagaço e casca de macadâmia. As biomassas exibiram comportamento endotérmico para temperaturas de até 503 K. Os principais compostos pirolíticos de biogás foram CO e CO₂, sendo que a evolução dos hidrocarbonetos ocorreu em temperaturas superiores a 573 K.

Mandal e seus colaboradores (2016) investigaram a utilização do carvão produzido a partir da pirólise da casca de macadâmia para a redução da volatilização de NH₃ dos solos, que diminuiu em aproximadamente 70%. Já Khan e colaboradores (2016) investigaram a co-compostagem deste carvão com esterco de frango e serragem, o que fez com o biocarvão aumentasse o conteúdo de nitrogênio.

Libardi e seu grupo (2016) estudaram o comportamento fluidodinâmico da mistura de areia e casca de macadâmia em leito de jorro cônico. As partículas com frações de massa de 25 a 75% exibiram níveis aceitáveis de segregação para o processo de pirólise.

Alguns autores (Rodrigues, Freitas, Lira e Xavier, T. P., 2016) analisaram ainda a possibilidade de implantação de uma planta de pirólise dos resíduos provenientes da produção de macadâmia (casca e carpelo). Concluíram que esta seria uma boa alternativa para a casca, visto o potencial de seus subprodutos, entretanto, não encontraram dados do carpelo da macadâmia na literatura que fossem suficientes para a verificação de sua eficiência neste processo.

O carpelo da macadâmia é constituído por material lignocelulósico, podendo ser possivelmente tratado e utilizado em diversos processos de conversão de biomassa como a combustão, liquefação, fermentação, biodigestão, gaseificação e pirólise (Guedes *et al.*, 2010).

Quando comparado à casca, o carpelo de macadâmia possui uma densidade inferior, ocupando um espaço de armazenamento maior, o que ocasiona maiores problemas

de destinação (Rodrigues, Freitas, Lira e Xavier, T. P., 2016). Sua composição, entretanto, ainda não foi investigada, dada a ausência de publicações que caracterizem, assim como pesquisas que investiguem seu potencial como biomassa de pirólise.

2.3. Pirólise

A pirólise é um tipo de conversão termoquímica, que, ao contrário das rotas bioquímicas que requerem a ação de um agente biológico, envolve o aquecimento da biomassa. Este processo está entre os tipos de conversão termoquímica mais utilizados, juntamente com a gaseificação, liquefação e a combustão (Bridgwater, 2012).

Neste processo, há decomposição térmica da biomassa na ausência total de oxigênio, exceto em casos em que uma combustão parcial é permitida inicialmente para prover a energia térmica necessária para o procedimento. Trata-se de um processo endotérmico, cujo fornecimento externo de calor é responsável pelo aquecimento da biomassa e sua conseqüente devolatilização (Raveendran *et al.*, 1999).

Primeiramente, o reator contendo a biomassa é aquecido em um forno, cujo calor é transferido para a superfície da biomassa por radiação e convecção. Após este processo, o calor é transferido para o interior da biomassa por condução e convecção nos poros. À medida que o calor chega ao centro da partícula de biomassa ocorre a liberação de gases voláteis, resultando na formação de uma mistura, denominada alcatrão (Bridgwater, 2012).

2.3.1. Etapas do processo de degradação térmica

A pirólise pode ser considerada um processo que ocorre em quatro etapas, que apesar de serem divididas por faixas de temperatura, podem ocorrer ao mesmo tempo em determinados pontos (Czernik e Bridgwater, 2004; Liu *et al.*, 2014).

A primeira etapa é a secagem, na qual a biomassa é aquecida em temperaturas baixas, até aproximadamente 373 K (100 °C), e perde umidade. Quando a umidade livre evapora, o calor pode ser então conduzido para o interior da biomassa (Czernik e Bridgwater, 2004).

Na segunda etapa o processo de degradação da biomassa inicia, sendo por esse motivo também denominada estágio inicial de degradação. Neste ocorre a desidratação exotérmica da biomassa, com liberação de água e gases de baixo peso molecular, como por exemplo o CO e CO₂, no intervalo de 373 a 573 K (100 até 300 °C), aproximadamente.

Na terceira etapa ocorre o estágio intermediário de degradação, entre 473 e 873 K (200 e 600 °C), conhecida como pirólise primária. Nesta etapa a maior parte do vapor precursor do bio-óleo é produzida. Além disso, há decomposição de grandes moléculas de biomassa em carvão (carvão primário), gases condensáveis (vapores e precursores do rendimento líquido) e gases não condensáveis (Czernik e Bridgwater, 2004; Guo e Lua, 2001).

A quarta etapa, e fase final da pirólise, envolve o craqueamento secundário de voláteis em gases condensáveis e não condensáveis, ocorrendo tipicamente em temperaturas acima de 573 K (300 °C). Se os vapores residirem na biomassa por um tempo suficiente, os gases condensáveis de alto peso molecular podem ser transformados em carvão secundário e gases. Quando removidos rapidamente do local da reação, os gases condensáveis sofrem mudança de fase para o estado líquido no reator, sendo transformados em alcatrão ou bio-óleo (Zheng *et al.*, 2017).

2.3.2. Tipos de pirólise

A conversão térmica por pirólise possui três variações principais, sendo estas a torrefação, pirólise lenta e pirólise rápida. A pirólise lenta e rápida, por sua vez, possuem ainda subdivisões de acordo com as condições e produtos objetivados. A Tabela 1 apresenta um resumo dessas variações, suas subdivisões e características específicas.

Tabela 1 – Tipos de pirólise e suas características.

Tipo		Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura final (K)	Produtos
Torrefação		15 – 45 min	--	503 – 573	Biomassa de maior densidade energética.
Pirólise rápida	Rápida	< 2 s	Muito alta	~ 773	Bio-óleo.
	Flash	< 1 s	Alta	< 923	Bio-óleo, químicos e gases.
	Ultra-rápida	< 0,5 s	Muito alta	~ 1273	Químicos e gases.
Pirólise lenta	Carbonização	Dias	Muito baixa	~ 673	Carvão.
	Convencional	5 – 30 min	Baixa	~ 873	Carvão, bio-óleo e gases.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A torrefação consiste no aquecimento da biomassa à 503 ou 573 K (230 ou 300 °C) sem contato com oxigênio. Nesse processo ocorre a produção de dióxido e monóxido de carbono, água, ácido acético e metanol pela alteração da estrutura química da biomassa. Desta forma a densidade energética da biomassa pode aumentar, reduzindo o peso e sua natureza higroscópica, assim como custos relacionados ao transporte (Bach *et al.*, 2017; Czernik e Bridgwater, 2004).

As outras duas formas de pirólise são baseadas principalmente na taxa de aquecimento do processo. A pirólise é considerada lenta quando o tempo de aquecimento até a temperatura de pirólise é muito maior que o tempo de reação. Analogamente, a pirólise rápida ocorre quando o tempo de aquecimento é menor do que o tempo de reação (Bridgwater, 2012).

As diferentes variações da pirólise produzem gases, sólidos e líquidos em diferentes proporções, possuindo aplicações específicas de acordo com as respectivas características e condições (Bridgwater, 2012).

A pirólise lenta consiste num processo com tempo de residência do vapor na zona de reação relativamente longo. Esta variação pode ser ainda subdividida em duas vertentes: a carbonização, cujo rendimento principal é sólido; e a pirólise convencional, pela qual é possível obter os três produtos (Ora, Jensen e Jensen, 2008).

A carbonização é a forma mais antiga de pirólise. Ocorre o aquecimento lento da biomassa na ausência de oxigênio à uma temperatura relativamente baixa (aproximadamente 673 K) durante um extenso período. Este processo permite um tempo adequado para que os gases condensáveis sejam convertidos em carvão e gases não condensáveis (Kwon *et al.*, 2013).

A pirólise convencional envolve os três produtos, obtidos pelo aquecimento da biomassa a uma taxa moderada até uma temperatura moderada (aproximadamente 873 K). O tempo de residência dos vapores neste processo variam entre 5 e 30 minutos aproximadamente. Apesar de apresentar os três produtos, estudos mostram que o rendimento do produto líquido deste processo é maior, inclusive quando comparado com o rendimento líquido da pirólise rápida. (Jourabchi, Gan e Kiat, 2016).

A pirólise rápida ocorre quando o tempo de residência do vapor na zona reacional é bastante curto, na ordem de segundos. Este tipo de pirólise é utilizado geralmente para a produção de líquido ou gás. Neste processo, a biomassa é aquecida tão rapidamente que atinge a temperatura final antes de se decompor. Quando o produto de interesse é o líquido, a temperatura máxima deve ser inferior à 923 K. Já quando o rendimento de gás é objetivado, a temperatura deve estar em torno ou acima de 1273 K (Nunes *et al.*, 2014).

A pirólise flash é um tipo de pirólise rápida, na qual a biomassa é aquecida rapidamente, com tempos de residência menores do que um segundo, até atingir temperaturas moderadas em torno de 723 e 873 K (450 e 600 °C). O produto obtido contém gases condensáveis e não condensáveis, os quais deixam o reator em um curto tempo de residência (Hartgers, Damstc e Leeuw, 1991).

Dentre as diversas variações do processo, quando o objetivo é o rendimento líquido, a pirólise convencional apresenta vantagens operacionais, devido ao controle mais efetivo da temperatura em taxas de aquecimento moderadas. Alguns pesquisadores apontam que este processo minimiza a decomposição adicional de carboidratos em compostos oxigenados menores, o que produz um óleo com maior teor de açúcar e, portanto, de melhor qualidade (Hammer *et al.*, 2015).

2.3.3. Produtos formados na pirólise

A degradação térmica da biomassa envolve a quebra de moléculas complexas em moléculas menores, o que resulta na formação de uma mistura de produtos sólido, líquido e gasoso.

Ao ser aquecida na ausência de oxigênio a biomassa é decomposta. A decomposição primária produz gases condensáveis (vapor) e não condensáveis. O vapor é feito de moléculas pesadas que são resfriadas e condensam, sendo incluídas no rendimento líquido. Os gases não condensáveis contêm moléculas de baixo peso, como por exemplo o dióxido e monóxido de carbono, metano, etano e etileno. Mesmo após resfriamento estes gases não condensam, constituindo o produto gasoso da pirólise (Czernik e Bridgwater, 2004).

O produto líquido é um fluido escuro, constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos, contendo ainda oxigênio e água (20% aproximadamente), o que caracteriza uma microemulsão. É produzido pela despolimerização e fragmentação rápida e simultânea dos componentes celulose, hemicelulose e lignina (Czernik e Bridgwater, 2004).

O produto sólido da pirólise é formado principalmente por cinzas (compostos inorgânicos) e carvão, composto majoritariamente por carbono (aproximadamente 85%), oxigênio e hidrogênio. A biomassa lignocelulósica contém pouca quantidade de cinzas inorgânicas, diferentemente dos combustíveis fósseis, logo, o produto sólido resultante de sua pirólise não contém grandes proporções destas (Kwon *et al.*, 2013).

As proporções e composições dos produtos pirolíticos dependem de diversos fatores como o reator utilizado, as características físicas e químicas da biomassa e os parâmetros operacionais, tais como a taxa de aquecimento, o tempo de residência dos voláteis dentro do reator, temperatura final de pirólise alcançada pela biomassa, a composição do gás inerte, pressão e presença de catalisador (Guo e Lua, 2001).

A composição da biomassa, principalmente a relação de hidrogênio e carbono (H/C) também afeta os rendimentos da pirólise. Os três principais constituintes possuem faixas de temperatura específicas nas quais ocorre a decomposição. Tais faixas são de 548 a 673 K para a celulose, 473 a 643 K para a hemicelulose e de 473 a 773 K para a lignina (Brebou e Vasile, 2010; Dai *et al.*, 2014; Shen *et al.*, 2015).

Dentre estes componentes, a celulose e a hemicelulose são as maiores fontes de voláteis. A primeira provê maior quantidade de gases condensáveis, enquanto que a segunda de gases não condensáveis. Devido ao seu conteúdo aromático, a lignina degrada vagarosamente, contribuindo para o rendimento sólido (Brebu e Vasile, 2010; Huang e Li, 1998).

Outro fator crucial é o tamanho das partículas de biomassa. Quanto mais finas, menor será a resistência de liberação dos gases condensáveis, o que resulta num maior rendimento de líquido. As partículas maiores facilitam a ocorrência de reações secundárias, já que oferecem maior resistência à liberação dos vapores, resultando em maiores rendimentos de sólido (Hu e Gholizadeh, 2019).

A taxa de aquecimento influencia tanto no rendimento quanto na composição do produto. Aquecimentos rápidos até temperaturas moderadas resultam em uma maior liberação de voláteis e, conseqüentemente, maior rendimento líquido. Entretanto, a taxa de aquecimento por si só, não define o produto, sendo associada ao tempo de residência do produto no reator, que depende da vazão de inerte. Durante um aquecimento demorado, há uma liberação gradual de voláteis, permitindo a ocorrência de reações secundárias entre as partículas de carvão e voláteis, resultando na formação de carvão secundário (Bridgwater, 2012).

2.4. Zeólitas

As zeólitas são minerais aluminossilicatos estruturados em redes cristalinas tridimensionais. São compostas por tetraedros abertos do tipo TO_4 ($T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co$, entre outros) cujos vértices possuem átomos de oxigênio, unindo-os. Tais minerais são obtidos na natureza associados a outros minerais, ou podem ser sintetizados (Senchenya, Kazanskii e Beran, 1984).

As propriedades físicas e químicas das zeólitas permitem que estes materiais sejam utilizados como peneiras moleculares, trocadores iônicos, catalisadores e adsorventes. Há canais e cavidades nas zeólitas devido a sua estrutura, nos quais encontram-se íons de compensação e moléculas de água, entre outros adsorvatos e sais.

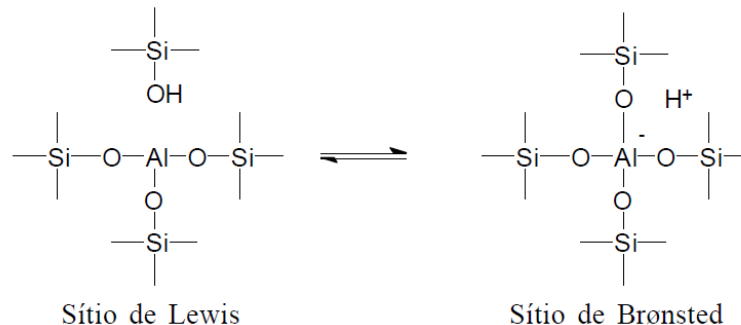
A estrutura microporosa das zeólitas forma uma complexa rede de canais, fazendo com que estes minerais possuam uma grande área superficial interna, o que permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos. Devido a isso, possuem ainda uma alta seletividade em relação à forma, reagente, produto ou estado de transição. (Luna e Schuchardt, 2001).

Dentre as diversas propriedades das zeólitas estão o alto grau de hidratação, as propriedades de troca catiônica, a condutividade elétrica, a adsorção de gases e vapores e as propriedades catalíticas. Quando desidratada apresenta canais uniformes nos cristais, baixa densidade, grande volume de vazios e estabilidade da estrutura cristalina (Luna e Schuchardt, 2001; Senchenya, Kazanskii e Beran, 1984).

A capacidade de troca catiônica das zeólitas se dá pelo desequilíbrio de cargas e consequente busca pela neutralidade, atraindo o cátion mais próximo. Esta propriedade é uma função da relação Si e Al e é expressa em número de cátions disponíveis para troca por unidade de massa ou volume. Por meio desta propriedade, o produto de interesse será formado por hidrogenação ou desidrogenação das moléculas adsorvidas (Eguizábal, Lemus e Pina, 2013).

No interior dos poros encontram-se os sítios ácidos da zeólita, que podem ser sítios de Bronsted ou de Lewis (Figura 4). Por sua acidez estar em seu interior, sua manipulação, armazenamento e transporte podem ser realizados facilmente, quando comparados à outras substâncias ácidas, como ácido sulfúrico por exemplo. Além disso, os sítios ativos na superfície desses catalisadores proporcionam a capacidade de hidrogenólise de ligações C-C ou C-O, possibilitando a quebra de grandes cadeias e um produto desoxigenado (Gupta *et al.*, 2019).

Figura 4 – Sítios ácidos em zeólitas.



Fonte: Luna e Schuchardt, 2001.

As propriedades catalíticas estão relacionadas com as superfícies ativas da estrutura das zeólitas, com o sistema interno de passagens e vazios, os tamanhos das cavidades internas e a propriedade de troca catiônica. Esse conjunto de propriedades faz com que determinado tipo de produto seja favorecido na reação catalítica, evitando reações paralelas indesejadas (Thangalazhy-Gopakumar *et al.*, 2012).

A seletividade das zeólitas na catálise ocorre porque seus poros controlam o tempo de residência das moléculas próximas à superfície cataliticamente ativa (sítios ativos), até um grau que permita que apenas as moléculas desejadas reajam, alterando suas configurações.

Para que a reação catalítica ocorra, pelo menos um dos reagentes precisa estar aderido à superfície. Esta adesão é conhecida como adsorção e se dá por dois processos: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção) (Eguizábal, Lemus e Pina, 2013).

A adsorção física é um processo exotérmico cuja entalpia é relativamente pequena, e ocorre similarmente à condensação. As moléculas do fluido são atraídas à superfície do sólido por forças de Van der Waals, relativamente fracas. Consistem em interações entre dipolos permanentes, um dipolo permanente e um induzido e/ou entre átomos neutros e moléculas. A quantidade de fluido adsorvido decresce rapidamente com o aumento de temperatura, sendo que em temperaturas maiores, apenas uma pequena porção é adsorvida fisicamente (Gurevich Messina, Bonelli e Cukierman, 2017; Nasiriardali e Nezamzadeh-ejhieh, 2020).

A quimissorção é o tipo de adsorção que afeta a velocidade da reação. Nela, os átomos ou moléculas adsorvidos são presos à superfície por forças de valência do mesmo tipo daquelas entre átomos ligados nas moléculas. Conseqüentemente, a estrutura eletrônica da molécula quimissorvida é perturbada significativamente, tornando-a extremamente reativa. Trata-se de um processo exotérmico cujas entalpias de adsorção são geralmente da mesma ordem de grandeza da variação de entalpia de uma reação química. Esse tipo de reação catalítica precisa ser conduzida no intervalo de temperatura em que a quimissorção dos reagentes é efetiva (Fogler, 2002).

Diversos estudos tem demonstrado com sucesso a aplicação de diferentes catalisadores para melhorar o óleo pirolítico. As zeólitas, especificamente, tem

apresentado uma conversão aprimorada de compostos oxigenados em hidrocarbonetos em comparação com os outros catalisadores, o que ocorre geralmente devido às suas características ácidas e porosas (Shao *et al.*, 2018; Thangalazhy-Gopakumar *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2017).

A atuação destes minerais na pirólise pode diminuir a temperatura, a pressão e, conseqüentemente, o custo operacional do processo, além de remover o oxigênio do produto através de várias reações como desidratação (remoção de H₂O), descarboxilação (remoção de CO₂) e descarbonilação (remoção de CO) (Kumar *et al.*, 2019).

2.4.1. Clinoptilolita

A clinoptilolita é uma zeólita natural de baixo custo cuja fórmula química é (Na,K,Ca_{0,5})₆[Al₆Si₃₀O₇₂].20H₂O. Sua relação molar Si/Al varia de 4,0 à 5,3, apresentado uma capacidade de troca catiônica relativamente alta e, conseqüentemente, sendo um potencial catalisador de reações pirolíticas (Ambrozova *et al.*, 2017).

Alguns autores (Salan, Alma e Altuntaş, 2019) pesquisaram a pirólise catalítica de rejeitos de despoldadores utilizando catalisadores obtidos a partir de clinoptilolita e meerschaum ativados (tratamento com HCl e mufla) para a produção de óleos de pirólise precursores de combustíveis. Os catalisadores foram misturados na biomassa e diferentes proporções (5, 10 e 15%). O maior rendimento líquido (61,4%) foi obtido utilizando 15% de clinoptilolita e 5% de meerschaum. O catalisador clinoptilolita apresentou melhores resultados em termos de rendimento de óleo e propriedades de combustível.

A clinoptilolita natural e a clinoptilolita modificada (submetida à troca iônica com NH₄Cl) foram utilizadas na pirólise catalítica de cascas de amendoim in-situ, cujo óleo produzido teve o grau de desoxigenação quantificado (Gurevich Messina, Bonelli e Cukierman, 2017). Observou-se que a utilização dos catalisadores levou à uma diminuição no rendimento líquido e aumento do rendimento de gás, entretanto o teor de oxigênio do bio-óleo foi reduzido. A pirólise com clinoptilolita modificada gerou menos água, produzindo um óleo de melhor qualidade.

A pirólise catalítica usando K_3PO_4 e clinoptilolita foi investigada a fim de aumentar a afinidade de sorção de carvão para metais pesados (Mohamed *et al.*, 2017). Os carvões produzidos apresentaram alta capacidade de troca catiônica e área de superfície capaz de reduzir os metais pesados presentes nas plantas.

Mohamed e colaboradores (2016) também estudaram a pirólise catalítica assistida por microondas da biomassa utilizando K_3PO_4 e clinoptilolita para a produção de carvão. Perceberam que o carvão produzido foi mais eficiente no aumento da capacidade de retenção de água do solo devido a sua porosidade elevada em comparação com o carvão produzido a partir de pirólise convencional da mesma biomassa. Observaram ainda traços remanescentes dos catalisadores no produto, que forneceriam nutrientes essenciais para o solo.

A clinoptilolita foi empregada na pirólise catalítica da torta de algodão em diferentes porcentagens (1, 5, 10 e 20% em peso) em diferentes temperaturas finais (Pütün, Uzun, Başak Burcu e Pütün, 2006a). O rendimento máximo de líquido (30,84%) foi obtido à 823 K na presença de 20% do catalisador.

A composição dos produtos da pirólise catalítica de torta de algodão em atmosfera de vapor foram ainda avaliados (Pütün, Uzun, Basak Burcu e Pütün, 2006b). Os efeitos da zeólita clinoptilolita (20% em peso) e da vazão no rendimento foram investigados. Os produtos obtidos foram fracionados por cromatografia em coluna e analisados, sendo que o bio-óleo obtido a partir de pirólise catalítica apresentou relações H/C semelhantes ao de derivados de petróleo, sendo um óleo de maior qualidade.

A clinoptilolita contendo tofo de riólito, um catalisador de craqueamento catalítico de fluido de equilíbrio (FCC), e HZSM-5 foram estudados como catalisadores na pirólise de polietileno de alta densidade (Miskolczi *et al.*, 2004). De acordo com o aumento da temperatura, o efeito dos catalisadores nos rendimentos e na estrutura dos produtos foi diminuindo (menos significativo).

Percebe-se que os trabalhos publicados acerca da utilização da clinoptilolita natural ou modificada como catalisador até o presente momento, não exploram a cinética da reação com foco no favorecimento de produção de bio-óleo. Além disso, a maior parte dos trabalhos trata da produção de carvão ou avaliam o rendimento dos respectivos produtos. Em sua maioria, também não avaliam a composição do óleo de pirólise obtido.

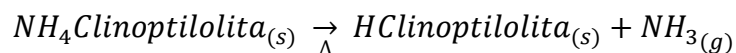
3. METODOLOGIA

3.1. Caracterização e ativação do catalisador clinoptilolita

A clinoptilolita natural empregada foi fornecida pela Celta Brasil e originada do depósito de Hrabovec, uma região do nordeste da Eslováquia. O catalisador foi utilizado na pirólise tanto em sua forma natural, quanto em sua forma ativada, a fim de verificar qual exibia melhor desempenho para a produção de bio-óleo.

A ativação do mineral para a forma protonada foi realizada por um tratamento ácido (Kim *et al.*, 2002), no qual ocorreu a troca iônica entre íons Na⁺ por íons NH₄⁺. O procedimento foi realizado em solução de NH₄Cl (1 mol/L) (Êxodo, 99,5%) com razão de 1 g de zeólita: 25 ml de solução de NH₄Cl. A mistura foi mantida sob refluxo a 353,15 K e agitação por 24 h. Após o procedimento, a zeólita foi filtrada à vácuo e lavada com água deionizada até a completa remoção dos íons Cl⁻, verificada pela adição de nitrato de prata (Isofar, 99%) à uma alíquota da solução do filtrado acidificado com ácido nítrico (Dinâmica, 65%). A ausência de turbidez da solução, causada pela formação de AgCl₂, confirma a remoção completa dos de íons Cl⁻.

Após a troca, a clinoptilolita foi seca em estufa a 383,15 K por 20 h e, na sequência, calcinada a 773,15 K por 4 h sob fluxo de ar. Durante este processo os prótons H⁺ dos íons NH₄⁺ foram ligados ao oxigênio da clinoptilolita conforme a reação a seguir, assumindo a forma protonada.



As caracterizações foram feitas tanto para o catalisador em sua forma natural, quanto em sua forma ativada.

3.1.1. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios-X da clinoptilolita natural e ativada foram coletados a fim de se identificar as características estruturais dos materiais utilizados na pirólise catalítica. As amostras foram analisadas em um difratômetro da marca Rigaku modelo

Miniflex 600, utilizando uma radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) (Kim *et al.*, 2002). A varredura foi realizada com 2θ variando de 20 a 80° com passo angular de 0,02° e taxa de 5°/min. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização Física de Materiais do PPGEN/CEUNES na UFES.

3.1.2. Análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR)

As medidas de espectroscopia infravermelho foram realizadas para a identificação dos grupos funcionais presentes na estrutura das clinoptilolitas. Os espectros na região do infravermelho foram coletados em um espectrômetro FTIR da Agilent Technologies modelo Carry 630, utilizando uma resolução de 4 cm^{-1} e operando numa faixa espectral de 600 a 4000 cm^{-1} (Caovilla *et al.*, 2015). As análises foram realizadas com pastilhas de zeólitas diluídas em KBr. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização Física de Materiais do PPGEN/CEUNES na UFES.

3.1.3. Análise textural

As propriedades texturais foram obtidas com fins de se identificar as características texturais e morfológicas dos poros presentes nos materiais zeolíticos. A área superficial (A_{BET}), o volume de poros (V_p), volume de microporos ($V_{\text{microporos}}$) e o diâmetro médio de poros (D_p) foram determinados utilizando as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2) obtidas a 77,15 K. Os experimentos foram realizados no equipamento Quantachrome NOVA, modelo 1200, nas instalações do Laboratório de Catálise da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR). Com fins de remover água ou gases adsorvidos, as amostras foram previamente degaseificadas a 473,15 K sob vácuo por 2 h. Após tratamento térmico, o sistema foi resfriado a 77,15 K e submetido a uma pressão de 1 atm (10% de N_2/He).

O modelo de Brunauer- Emmet- Teller (BET) foi utilizado para o cálculo da área superficial. Já as distribuições de tamanhos de poros foram calculadas pelo método de Barrety-Joyner-Halenda (BJH) (Mohamed, Kim, *et al.*, 2016).

3.2. Caracterização do carpelo de macadâmia

O carpelo da macadâmia utilizado foi cedido pela empresa COOPMAC em São Mateus, Espírito Santo. Antes da caracterização, a biomassa passou pelo processo de secagem a 353,15 K por 24 h (Santos *et al.*, 2012), e posteriormente foi moída em moinho de facas (Solab modelo SL-32), classificadas por meio de peneiras de análise granulométrica Bertel em 60 – 65 mesh (0,250 – 0,212 mm) para a análise termogravimétrica, e 10-12 mesh (1,70-1,40 mm) para a reação de pirólise.

3.2.1. Análise imediata

A análise imediata foi realizada utilizando as normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) D3172, D3173, D3174 e D3175 para a quantificação dos teores de carbono fixo ($CF_{\%}$), umidade ($U_{\%}$), cinzas ($CZ_{\%}$) e voláteis ($MV_{\%}$), respectivamente. A análise foi feita nos Laboratórios de Eficiência Energética I e II do Programa de Pós-Graduação em Energia (PPGEN), na Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

3.2.2. Análise elementar

A análise elementar orgânica determinou os teores de carbono ($C_{\%}$), hidrogênio ($H_{\%}$), nitrogênio ($N_{\%}$) e enxofre ($S_{\%}$) da amostra, sendo realizada em um analisador CHNS/O 2400 da Perkin Elmer. O teor de oxigênio foi obtido por diferença, pela Equação 1.

$$O_{\%} = 100 - (C_{\%} + H_{\%} + N_{\%} + S_{\%}) \quad (1)$$

A análise foi realizada no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química, da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), utilizando cerca de 2,0 mg de amostra.

3.2.3. Determinação do poder calorífico

O Poder Calorífico Superior é importante para a determinação da quantidade de calor desprendido pela combustão da biomassa e pode ser obtido a partir dos resultados

obtidos da análise elementar e imediata e de correlações matemáticas constituídas pelos modelos da Tabela 2 (Nhuchhen e Salam, 2012; Thipkhunthod *et al.*, 2005).

Tabela 2 – Equações para estimativa do poder calorífico de biomassa.

Equações	Referência
$PCS = 19,914 - 0,2324(CZ)$ (2)	Sheng e Azevedo, 2005.
$PCS = 19,2880 - 0,2135 \left(\frac{MV}{CF}\right) + 0,0234 \left(\frac{CF}{CZ}\right) - 1,9584 \left(\frac{CZ}{MV}\right)$ (3)	Nhuchhen e Salam, 2012.
$PCS = 0,3536(CF) + 0,1559(MV) - 0,0078(CZ)$ (4)	Parikh, Channiwala e Ghosal, 2005.
$PCS = 0,344(C) + 1,192(H) - 0,113(O) - 0,024(N) + 0,093(S)$ (5)	Huang e Lo, 2020.
$PCS = 0,2516(C) + 0,9862(H) + 0,0506(O) - 2,2969$ (6)	Demirbas e Demirbas, 2004.
$PCS = 0,2251(C) + 0,9472(H) + 1,455(S) + 1,3346$ (7)	Boumanchar <i>et al.</i> , 2017.

Em que PCS é o poder calorífico superior [MJ kg^{-1}].

3.2.4. Análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR)

As medidas de espectroscopia infravermelho foram realizadas para a identificação dos grupos funcionais e vibrações. Para isso, as amostras foram inseridas no espectrômetro FTIR da Agilent Technologies modelo Carry 630, operando numa faixa espectral de 600 a 4000 cm^{-1} (Caovilla *et al.*, 2015). As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Física de Materiais do PPGEN/CEUNES na UFES.

3.2.5. Análise termogravimétrica (ATG)

A análise foi realizada com amostras de carpelo de macadâmia, previamente secas e moídas. Estas foram colocadas em uma panelinha de alumina, e, em seguida, na microbalança do equipamento Shimadzu DTG-60, sendo aquecidas até a temperatura de 1273,15 K nas taxas de 10, 20, 30, 40 e 50 K/min em atmosfera de nitrogênio à 50

ml/min. Para cada uma das taxas fez-se uma análise do branco a fim de verificar qualquer variação de massa provocada apenas pela sensibilidade do aparelho. Tais experimentos foram conduzidos no Laboratório de Preparo de Amostras e Análises Químicas do PPGEN/CEUNES na UFES.

3.3. Determinação da cinética de degradação térmica

A conversão reacional do sólido em gases e voláteis é definida em termos de mudança de massa na amostra em conformidade com a Equação 8.

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (8)$$

Em que m_0 é a massa inicial do sólido, m é a massa de sólido num instante t , e m_∞ é a massa residual de sólido.

Os modelos cinéticos de degradação térmica de biomassa são baseados na equação de Arrhenius que relaciona a conversão com a temperatura da reação, estabelecendo uma dependência entre esses pela introdução de parâmetros cinéticos como a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A).

A estimativa desses parâmetros foi feita a partir dos dados termogravimétricos e alguns dos principais modelos cinéticos da literatura: os modelos isoconversionais.

3.3.1. Modelos isoconversionais

A vantagem da utilização dos modelos isoconversionais está na capacidade de estimar os parâmetros cinéticos mesmo sem o conhecimento da rota de decomposição ou ordem de reação. Dentre estes modelos, os que foram aplicados no presente projeto são os de Ozawa (Ozawa, 1965), Kissinger-Akahira-Sunose – K-A-S – (AKAHIRA; SUNOSE, 1971), Starink e Kissinger, sendo que foram utilizadas as equações modificadas para os métodos Starink (Xie *et al.*, 2013) e Kissinger (Li *et al.*, 2014). A Tabela 3 mostra a forma final dos modelos isoconversionais.

Tabela 3 – Equações de modelos cinéticos isoconversionais.

Modelos	Equações
Ozawa	$\ln\beta = -1,0518 \cdot \frac{Ea}{RT} + \ln\left(\frac{AEa}{R}\right) - \ln[g(X)] - 5,3305$ (9)
K-A-S	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{Ea}{RT} + \ln\left[\frac{AR}{Ea g(X)}\right]$ (10)
Starink	$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1,92}}\right) = -1,0008 \cdot \frac{Ea}{RT} + \ln\left(\frac{AR^{0,92}}{g(X)Ea^{0,92}}\right) - 0,312$ (11)
Kissinger	$\ln\left(\frac{\beta}{T_{m\acute{a}x}^2}\right) = -\frac{Ea}{RT_{m\acute{a}x}} + \ln\left(\frac{AR}{E}\right)$ (12)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em que β é a taxa de aquecimento em K/min, Ea é a energia de ativação em J/mol, R a constante universal dos gases, X é a conversão, T a temperatura em Kelvin e A é o fator pré-exponencial. Desta forma, utilizando os dados termogravimétricos e as equações da Tabela 3 obteve-se os valores das Ea 's por meio de regressão linear.

3.3.2. Método das *Master Plots*

Este método gráfico permitiu a determinação da função de conversão mais adequada e do mecanismo que melhor representa a cinética da reação de estado sólido. Para isso, comparou-se os comportamentos dos dados experimentais com as curvas *Master plots*, representadas por $z(X)$ na Equação 13 (Mallick *et al.*, 2018).

$$\frac{z(X)}{z(0,5)} = \frac{f(X)g(X)}{f(0,5)g(0,5)} = \frac{T^2 \left(\frac{dX}{dt}\right)}{T_{0,5}^2 \left(\frac{dX}{dt}\right)_{0,5}} \quad (13)$$

Os dados experimentais de cada taxa de aquecimento e os teóricos, foram aplicados nas expressões algébricas das funções $f(X)$ e $g(X)$, tomando a conversão de 0,5 como referência. Essas funções para cada modelo/mecanismo são expostas na Tabela 4.

Tabela 4 – Expressões das funções de conversão e seus respectivos modelos.

Modelo	Forma diferencial $f(X)$		Forma integral $g(X)$	
Ordem de reação				
(F1) 1ª ordem	$1 - X$	(14)	$-\ln(1 - X)$	(15)
(F2) 2ª ordem	$(1 - X)^2$	(16)	$(1 - X)^{-1} - 1$	(17)
(F3) 3ª ordem	$(1 - X)^3$	(18)	$[(1 - X)^{-2} - 1]/2$	(19)
Nucleação				
(A1) Avrami-Erofeev	$\frac{3}{2}(1 - X)[- \ln(1 - X)]^{1/3}$	(20)	$[- \ln(1 - X)]^{2/3}$	(21)
(A2) Avrami-Erofeev	$2(1 - X)[- \ln(1 - X)]^{1/2}$	(22)	$[- \ln(1 - X)]^{1/2}$	(23)
(A3) Avrami-Erofeev	$3(1 - X)[- \ln(1 - X)]^{2/3}$	(24)	$[- \ln(1 - X)]^{1/3}$	(25)
(A4) Avrami-Erofeev	$4(1 - X)[- \ln(1 - X)]^{3/4}$	(26)	$[- \ln(1 - X)]^{1/4}$	(27)
Contração				
(R1) Unidimensional	1	(28)	X	(29)
(R2) De área	$2(1 - X)^{1/2}$	(30)	$[1 - (1 - X)]^{1/2}$	(31)
(R3) De volume	$3(1 - X)^{2/3}$	(32)	$[1 - (1 - X)]^{1/3}$	(33)
Difusão				
(D1) Unidimensional	$1/2X$	(34)	X^2	(35)
(D2) Bidimensional, Valensi	$[- \ln(1 - X)]^{-1}$	(36)	$(1 - X) \ln(1 - X) + X$	(37)
(D3) Tridimensional, Jander	$\frac{3}{2}(1 - X)^{2/3}[1 - (1 - X)^{1/3}]^{-1}$	(38)	$[1 - (1 - X)^{1/3}]^2$	(39)
(D4) Tridimensional, Ginstling-Brounshtein	$\frac{3}{2}[1 - (1 - X)^{1/3}]^{-1}$	(40)	$1 - \left(\frac{2}{3}\right)X - (1 - X)^{2/3}$	(41)

Fonte: Elaborado pelo autor.

A sobreposição da curva dos dados experimentais com as curvas teóricas de cada modelo permitiu a identificação do mecanismo mais apropriado. As funções exibidas na Tabela 4 podem ser classificadas na teoria da qual se baseia o modelo cinético, como nucleação, difusão, contração de volume ou ordem de reação (Khawam e Flanagan, 2006).

Os mecanismos que possuem maiores trechos correspondentes foram identificados pelo método da Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSE), conforme a Equação 42.

$$RMSE = \frac{\sum_{i=1}^n (O_i - P_i)^2}{n} \quad (42)$$

Em que O_i é o valor observado, P_i o valor predito e n é o número de dados.

3.3.3. Determinação dos parâmetros termodinâmicos da degradação térmica

Os parâmetros termodinâmicos Entalpia (ΔH), Energia Livre de Gibbs (ΔG) e Entropia (ΔS) foram calculados por meio das Equações 43, 44 e 45, em associação com os parâmetros cinéticos identificados (Ma *et al.*, 2019).

$$\Delta H = E_a - RT \quad (43)$$

$$\Delta G = E_a + RT_p \ln \left(\frac{K_B T_p}{hA} \right) \quad (44)$$

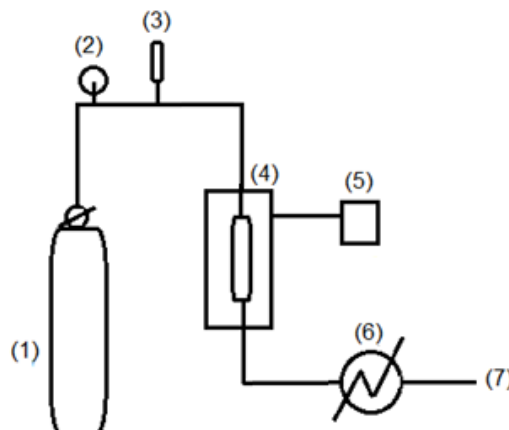
$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_p} \quad (45)$$

Em que K_B é a constante de Boltzmann, h é a constante de Plank e T_p é a temperatura do pico.

3.4. Pirólise em leito fixo

As reações de pirólise foram realizadas à pressão atmosférica em um reator tubular de quartzo, cujo diâmetro interno e comprimento equivalem à 4 e 20 cm, respectivamente. O reator foi instalado em um forno tubular bipartido Fortlab modelo FT 1200 H/V na posição vertical no Laboratório de Eficiência Energética II do PPGEN/CEUNES, na UFES. O esquema da unidade experimental está representado na Figura 5.

Figura 5 – Esquema da unidade experimental de pirólise.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A unidade representada pela Figura 5 é composta por um cilindro de N₂ (1), manômetro (2), rotâmetro (3), reator de quartzo instalado em forno bipartido (4), controlador proporcional-integral-derivativo (PID) (5), sistema de recuperação de gases condensáveis (6) e saída de gases não condensáveis (7).

Foram realizados três planejamentos experimentais, um para as reações apenas com o carpelo de macadâmia, e os outros dois com os catalisadores (clinoptilolita natural e ativada). Os experimentos foram conduzidos em atmosfera de N₂ numa vazão de 100 ml/min.

As variáveis temperatura de pirólise (T_p), taxa de aquecimento (β) e concentração do catalisador (C_c) foram manipuladas de acordo com os planejamentos experimentais fatoriais de 2 níveis, com réplica do ponto central, para a avaliação estatística dos efeitos.

Desta forma, os planejamentos fatoriais 2² (apenas carpelo) e 2³ (catalisadores), ambos com três pontos centrais, totalizaram 7 e 11 corridas, respectivamente, conforme as matrizes apresentadas nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5 – Matriz de planejamento 2³ para experimentos com catalisadores.

Corrida	T_p (K)		C_c (% em peso)		β (K/min)	
	Valor codificado	Valor real	Valor codificado	Valor real	Valor codificado	Valor real
1	+1	973,15	+1	20	+1	50
2	-1	773,15	+1	20	+1	50
3	+1	973,15	-1	0	+1	50
4	-1	773,15	-1	0	+1	50
5	+1	973,15	+1	20	-1	10
6	-1	773,15	+1	20	-1	10
7	+1	973,15	-1	0	-1	10
8	-1	773,15	-1	0	-1	10
9	0	873,15	0	10	0	30
10	0	873,15	0	10	0	30
11	0	873,15	0	10	0	30

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6 – Matriz de planejamento 2² para experimento com carpelo.

Corrida	T _p (K)		β (K/min)	
	Valor codificado	Valor real	Valor codificado	Valor real
1	+1	973,15	+1	50
2	-1	773,15	+1	50
3	+1	973,15	-1	10
4	-1	773,15	-1	10
5	0	873,15	0	30
6	0	873,15	0	30
7	0	873,15	0	30

Fonte: Elaborado pelo autor.

Cada experimento foi conduzido a partir de 10 g de amostra, constituída de carpelo de macadâmia, previamente seco e moído, e, quando necessário, catalisador, que foi misturado na biomassa nas proporções planejadas. Ao alcançar a temperatura de pirólise, esta foi mantida por 20 minutos. O sistema de 2 estágios montado permite que os voláteis liberados sejam condensados e recolhidos em 2 kitassatos mantidos em banho de gelo. Os gases não condensáveis foram lavados e descartados.

Ao término da reação, o reator continuou sob fluxo da atmosfera inerte até ser resfriado à temperatura ambiente. Os rendimentos sólido, líquido e gasoso foram determinados em porcentagem mássica pelas Equações 46, 47 e 48.

$$\text{Sólido}_{\%} = \frac{m_{\text{sólido}}}{m_{\text{amostra}}} 100 \quad (46)$$

$$\text{Líquido}_{\%} = \frac{m_{\text{líquido}}}{m_{\text{amostra}}} 100 \quad (47)$$

$$\text{Gases}_{\%} = 100 - (\text{Líquido}_{\%} + \text{Sólido}_{\%}) \quad (48)$$

As variáveis significativas dos procedimentos com e sem catalisadores foram definidas a partir do tratamento estatístico dos dados, utilizando análise de efeitos associado ao teste de hipóteses na distribuição t-Student com 5% de significância.

A contribuição do modelo linear testado é descrita pelo coeficiente de determinação (R²), porém a quantidade de termos envolvidos na análise influencia diretamente o

valor do R^2 . Portanto, analisou-se o coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado), que penaliza a inclusão de termos poucos significativos estatisticamente.

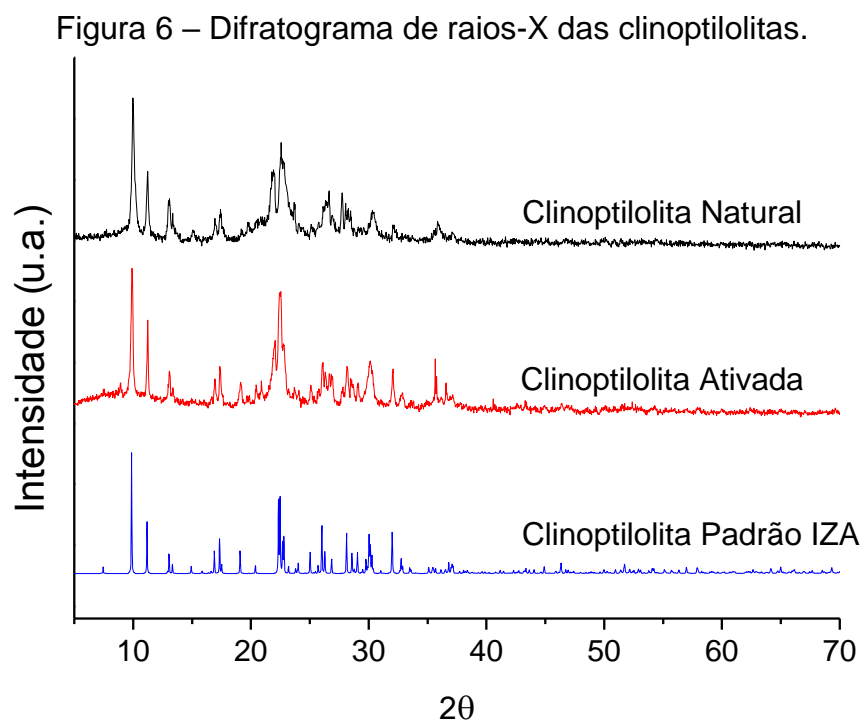
Foi possível prever as melhores condições experimentais para otimização do processo por meio do perfil de desejabilidade devido à realização dos pontos centrais, propiciando a observação dos valores ótimos estimados para todos os rendimentos e fatores quando o produto líquido é objetivado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do catalisador clinoptilolita

4.1.1. Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X das amostras de clinoptilolita natural e ativada, assim como o perfil da clinoptilolita padrão IZA, estão representados na Figura 6.



Os principais picos que caracterizam a clinoptilolita padrão IZA são em 2θ igual à $9,9^\circ$; $11,18^\circ$; $22,5^\circ$ e 30° , indicando ligações do mineral com Na, Ca e K (Treacy e Higgins, 2001) Já os pequenos picos em 15° e 24° são indicativo da ligação com Na apenas.

O perfil da clinoptilolita natural em comparação ao padrão revela padrões de difração mais intensos característicos primordialmente de clinoptilolita (Cli) ligadas a sódio (Na), potássio (K) e cálcio (Ca) identificados pelos picos em valores de 2θ iguais à $10,16^\circ$; $11,5^\circ$; $13,06^\circ$; $21,98^\circ$; $22,68^\circ$; $23,74^\circ$; $28,36^\circ$ e $30,32^\circ$ (Ambrozova *et al.*, 2017; Nasiri-ardali e Nezamzadeh-ejhieh, 2020; Ward e Mckaguet, 1994), que comprovam a composição da amostra cuja fórmula molecular é $(\text{Na},\text{K},\text{Ca}_{0,5})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$, referente à clinoptilolita ($\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}$), ligada à Na, K e Ca.

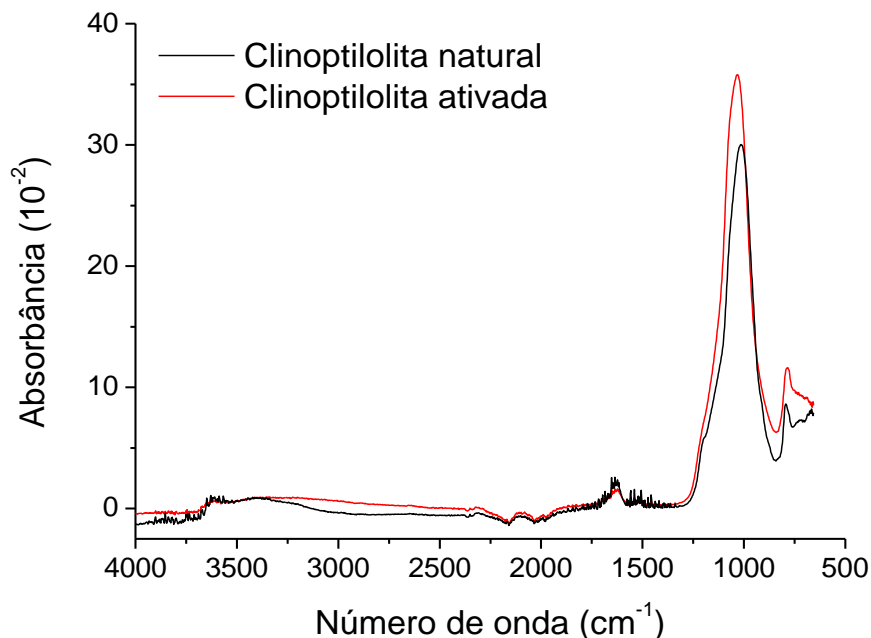
A clinoptilolita ativada por troca iônica apresentou padrões DRX semelhantes aos da zeólita natural e padrão IZA. Isso evidencia que a decomposição térmica sofrida pelo mineral não modificou sua estrutura cristalina.

Percebe-se ainda que houve estreitamento e/ou diminuição nas intensidades dos picos em $13,06^\circ$, $21,98^\circ$ e $22,68^\circ$ característicos de clinoptilolita ligada à Na, K e Ca, além do estreitamento das demais bandas. Houve ainda o desaparecimento dos picos em $15,08^\circ$ e $23,74^\circ$ referentes à ligações apenas com sódio, condizentes com o procedimento de remoção de íons Na^+ pela ativação (Minato *et al.*, 2004).

4.1.2. Análise FTIR

A análise no espectro do infravermelho permitiu a identificação dos grupos funcionais presentes na estrutura da clinoptilolita natural e após a ativação, permitindo, inclusive, a verificação da ativação da zeólita. Os espectros obtidos pela análise FTIR podem ser observados na Figura 7.

Figura 7 – Espectro no infravermelho da clinoptilolita natural e ativada.



Percebe-se que os espectros antes e após a ativação do catalisador são semelhantes, diferindo principalmente na intensidade de determinados picos. Na faixa de 3700 a 2350 cm^{-1} , aproximadamente, há uma banda larga de baixa intensidade nos espectros indicando a presença de água em quantidade mínima, pela vibração ν O-H

relacionada às ligações de hidrogênio intermoleculares ou intramoleculares. Esta banda em conjunto com o pico em 1617 cm^{-1} , geralmente referem-se à água associada com moléculas de Na e/ou Ca nos canais e cavidades dos mineirais zeólitos (Madejová, 2003).

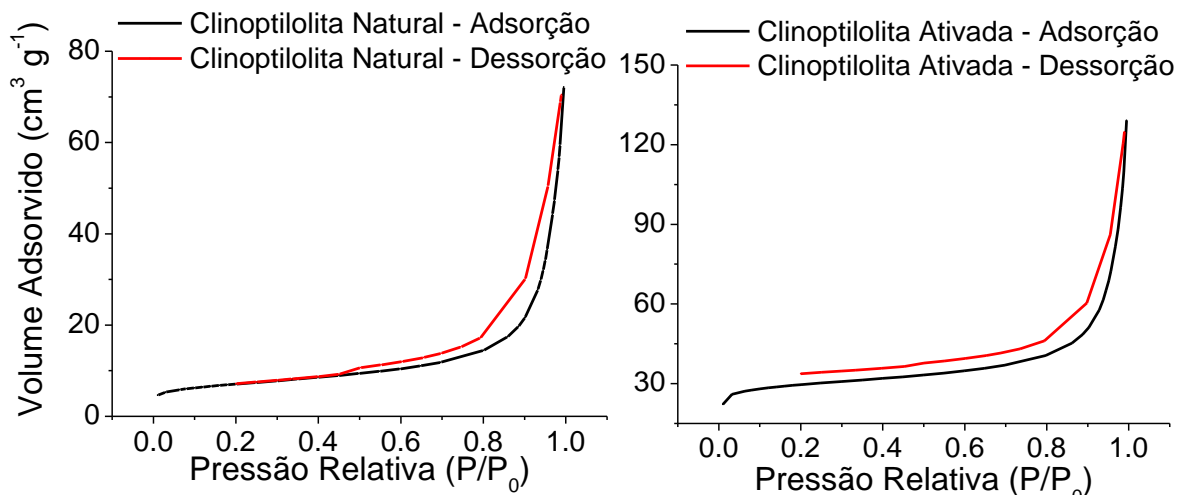
Observa-se que as bandas em 1617 cm^{-1} possuem intensidade maior para a clinoptilolita ativada, quando em comparação com a forma natural, apesar de ter ocorrido a remoção de íons Na^+ pela troca iônica. Isto ocorre devido à protonação decorrente da ativação da zeólita, uma vez que o hidrogênio foi ligado ao oxigênio presente no catalisador cuja leitura ocorre no mesmo comprimento de onda, confirmando o processo de hidrogenação (Asiedu, Davis e Kumar, 2020).

O pico de maior intensidade em 1028 cm^{-1} é característico do alongamento assimétrico da vibração de ligações Si-O internas nos tetraedros SiO_4 , comumente observado em zeólitos (Aghaei *et al.*, 2020). Já o pico de menor intensidade em 808 cm^{-1} é atribuído à deformação angular da ligação Al-O-Si, também observado com frequência em estruturas zeolíticas (Aghaei *et al.*, 2020; Pattiya, Titiloye e Bridgwater, 2010).

4.1.3. Análise textural

As isotermas de adsorção de N_2 da clinoptilolita natural e ativada na Figura 8 apresentaram comportamento do tipo IV, característicos de sólidos meso e macroporosos.

Figura 8 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 da clinoptilolita natural e ativada à 77 K .



Este perfil demonstra inicialmente um aumento de adsorção devido à forte interação das primeiras moléculas do gás com os sítios mais ativos do mineral. A adsorção ocorre mais lentamente em valores intermediários de pressão relativa onde a inclinação é menor, quando o gás interage com sítios de baixa energia. Na região final ocorre um aumento rápido da quantidade de N₂ adsorvido, caracterizado pelo início da formação de camadas múltiplas de gás nas superfícies seguida pela condensação (Teixeira, Coutinho e Gomes, 2001).

A comparação entre as isotermas de adsorção da clinoptilolita natural e ativada expõe que a quantidade de inerte adsorvido nas pressões mais baixas inicialmente pelo catalisador ativado é aproximadamente quatro vezes maior que a quantidade adsorvida pelo mineral natural.

Desta forma, constata-se que a modificação da clinoptilolita promoveu um aumento na sua capacidade de adsorção, o que conseqüentemente contribui para uma melhoria no desempenho como catalisador da reação pirolítica, diretamente relacionada com a quantidade de gases condensáveis adsorvida (Gurevich Messina, Bonelli e Cukierman, 2017).

A área superficial das partículas de mineral (A_{BET}), o volume de poros (V_p) e microporos ($V_{microporo}$) e o diâmetro médio dos poros (D_p), calculados pelos métodos BET e BJH, são exibidos na Tabela 7.

Tabela 7 – Propriedades texturais da clinoptilolita natural e ativada.

Catalisador	A_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_p (m ³ .g ⁻¹)	$V_{microporo}$ (m ³ .g ⁻¹)	D_p (Å)
Clinoptilolita Natural	24,99	0,088	0,003	90,52
Clinoptilolita Ativada	101,11	0,135	0,030	106,65

Observa-se que a clinoptilolita modificada possui valores texturais muito superiores em relação à clinoptilolita natural, confirmando o processo de ativação por troca iônica (Silva, Viana e Mohallem, 2009). O aumento de aproximadamente 400% da área superficial do mineral modificado facilita o acesso dos reagentes aos sítios ativos, aumentando sua capacidade catalítica (Luna e Schuchardt, 2001).

O considerável aumento do volume de poros e microporos, condizente com o aumento da adsorção de N₂ percebido nas curvas da Figura 8, oferece maior superfície interna

catalítica para a reação, denotando melhora no desempenho da zeólita como catalisador (Silva, Viana e Mohallem, 2009).

Houve um pequeno aumento do diâmetro de poros do catalisador ativado. Esta propriedade favorece o transporte de moléculas e está relacionado à seletividade do catalisador (Teixeira, Coutinho e Gomes, 2001), portanto, a zeólita ativada permitirá a passagem de moléculas maiores em relação às moléculas adsorvidas pela sua forma natural, o que é interessante para reações de pirólise com foco na produção de líquido.

4.2. Caracterização do carpelo de macadâmia

4.2.1. Análise imediata

Os teores de umidade ($U_{\%}$), material volátil ($MV_{\%}$), cinzas ($CZ_{\%}$) e carbono fixo ($CF_{\%}$) obtidos experimentalmente por análise imediata para o carpelo de macadâmia estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8 – Análise imediata do carpelo de macadâmia.

Teores (%)		Desvio padrão
$U_{\%}$	13,19	0,01
$MV_{\%}$	72,40	0,15
$CZ_{\%}$	14,31	1,13
$CF_{\%}$	13,29	1,30

A medida de umidade do carpelo de macadâmia (13,19%) é apropriada para sua utilização no processo de conversão térmica, que requer que a matéria-prima tenha um baixo teor de umidade, normalmente inferior à 50% (Mckendry, 2002).

O teor de material volátil representa a facilidade com a qual a biomassa pode ser inflamada, sendo que a mesma possui maior quantidade de energia armazenada quando o conteúdo de voláteis é alto (Lisseth *et al.*, 2019; Mckendry, 2002). Já a quantidade de carbono fixo indica o potencial de geração de carvão vegetal, sendo preferível que a matéria-prima de combustíveis líquidos possua um baixo teor de

carbono fixo (Demirbas, 2003). A amostra de carpelo apresentou um teor de voláteis de 72,40%, considerado alto, e de carbono fixo de 13,29%, relativamente baixo, indicando uma alta quantidade e qualidade de energia disponibilizada.

A quantidade de resíduos após a ignição é representada pelo teor de cinzas, que, dependendo de sua magnitude pode gerar graves problemas operacionais nos processos de conversão termoquímica (Demirbas, 2003; Mckendry, 2002). O teor de cinzas encontrado para o carpelo de macadâmia foi relativamente baixo (14,31%), indicando que pode haver a formação de um combustível de qualidade a partir desta biomassa.

4.2.2. Análise elementar

As proporções dos elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre obtidos pela análise elementar, são observadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Análise elementar do carpelo de macadâmia.

Elemento	Proporção (%)	Desvio padrão
Carbono	45,01	0,32
Oxigênio	48,29	0,96
Hidrogênio	5,46	0,06
Nitrogênio	1,24	0,09
Enxofre	0,80	0,49

As quantidades de carbono e hidrogênio obtidas foram altas para a biomassa lignocelulósica e contribuem para um maior valor calorífico do produto (Liseth *et al.*, 2019).

Os combustíveis vegetais geralmente apresentam quantidades notáveis de oxigênio ligados à cadeia carbônica, que, assim como quando há grandes quantidades de hidrogênio, provocam uma diminuição do poder calorífico. Isto ocorre porque as ligações químicas C-O e C-H possuem menos energia do que as ligações C-C (Liseth *et al.*, 2019; Mckendry, 2002), e, conseqüentemente, sua queima (rompimento dessas ligações) liberará menor quantidade de energia. Desta forma, é desejável que a

biomassa a ser utilizada apresente baixas relações O/C e H/C e, conseqüentemente, maior conteúdo energético.

A biomassa apresentou uma quantidade elevada de oxigênio (48,29%), esperada devido à estrutura lignocelulósica (Silva *et al.*, 2019). A presença deste elemento resultou numa relação O/C de 1,07, relativamente alta, o que diminui o poder calorífico da biomassa e, possivelmente, de seus produtos.

Já a porcentagem de hidrogênio encontrada foi de 5,46%, com relação H/C de 0,12, indicando de forma geral um grau elevado de carbonização e aromaticidade da biomassa, favorável para a produção de combustíveis, apesar da quantidade de oxigênio.

A quantidade de nitrogênio identificada na amostra é 1,24%, muito pequena em comparação com os teores de C e O. Este valor é indica que a produção de NO_x durante a degradação térmica da biomassa ou de seus produtos será baixa, o que é muito importante do ponto de vista ambiental (Riaza *et al.*, 2019).

A porcentagem de enxofre obtida (0,8%) é considerada baixa (Brillard e Brillac, 2020), sendo que sua aparição se deve à região na qual a amostra utilizada foi cultivada. Nessa região o cultivo de pimenta é comum, com resíduos contendo quantidades mínimas de enxofre (Rotsatchakul, Chaiseri e Cadwallader, 2008). Tais resíduos podem ter contaminado as amostras do carpelo de macadâmia, que também é um resíduo, devido ao manuseio da biomassa nessas áreas.

4.2.3. Determinação do poder calorífico superior

O Poder Calorífico Superior obtido pela aplicação dos dados da análise elementar e imediata nas Equações 2, 3, 4, 5, 6 e 7 estão contidas na Tabela 10

Tabela 10 – Valores do poder calorífico superior calculados.

Eqs	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	Média
PCS (MJ/kg)	16,59	17,76	15,87	16,58	16,86	17,80	16,91

Dentre os componentes lignocelulósicos, apenas a celulose possui uma fórmula química uniforme, com um PCS praticamente constante de 18,6 MJ/kg (Sheng e

Azevedo, 2005). A hemicelulose e lignina possuem estrutura mais aleatórias, com valores de aquecimento variáveis de acordo com o tipo de biomassa.

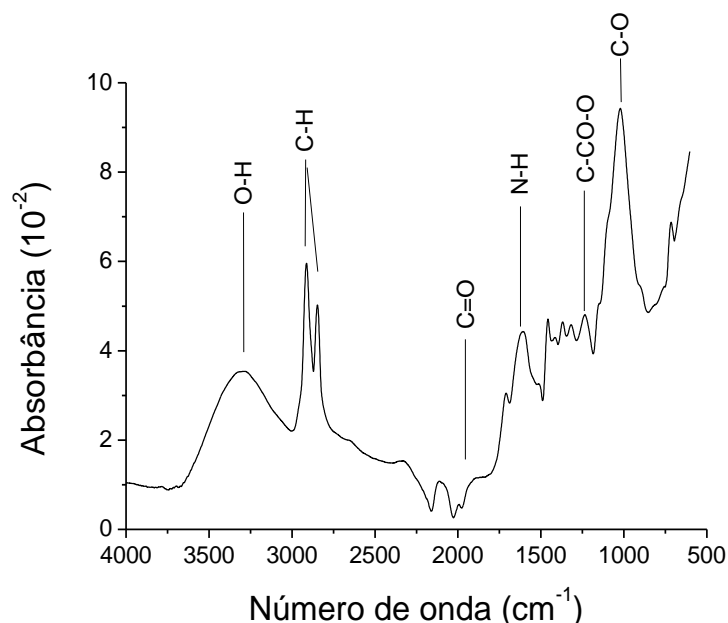
Observa-se que os valores de poder calorífico obtidos para o carpelo de macadâmia pelos diferentes modelos são semelhantes entre si, com uma média de 16,91 MJ/kg. Este valor condiz com o poder calorífico de materiais lignocelulósicos encontrados na literatura (Brillard e Brilhac, 2020; Demirbas e Demirbas, 2004; Sheng e Azevedo, 2005; Silva *et al.*, 2019).

O valor obtido é baixo quando comparado ao de outras fontes energéticas como gás natural (27,1 MJ/kg) e carvão mineral (47,4 MJ/kg) (Silva *et al.*, 2019), portanto a combustão direta desta biomassa para a produção de energia não é interessante. O baixo poder calorífico apresentado pode ainda ser explicado pelo alto teor de oxigênio identificado pela análise elementar, visto que as ligações C-O possuem menor energia que as ligações C-C (Lisseth *et al.*, 2019)

4.2.4. Análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A análise do espectro no infravermelho do carpelo de macadâmia na Figura 9, foi realizada baseada na estrutura química dos principais componentes da biomassa, no caso: celulose, hemicelulose e lignina.

Figura 9 – Espectro no infravermelho do carpelo de macadâmia.



A celulose e a hemicelulose são polissacarídeos, sendo que a primeira possui cadeia linear e insolúvel em água. Ambas contém majoritariamente grupos funcionais com oxigênio, tais como hidroxila, éter e carbonila. A lignina, por sua vez, é uma mistura complexa com grande conteúdo aromático (El-Hendawy, 2006).

Observa-se a presença de uma banda larga em torno de um pico em 3295 cm^{-1} . Esta banda é característica da vibração ν O-H relacionada à grupos hidroxila participando de ligações de hidrogênio intermoleculares ou intramoleculares, indicando a presença de água na biomassa (Bassilakis, Carangelo e Wójtowicz, 2001).

Há duas bandas fortes em 2914 e 2848 cm^{-1} que estão relacionados à vibração ν C-H em grupos CH_3 , CH_2 e CH de alcanos e grupos alquilas, características de compostos orgânicos lignocelulósicos, como o carpelo de macadâmia (El-Hendawy, 2006).

As vibrações em 2658 , 2337 e 2105 cm^{-1} se referem à ligação N-H e os picos em 1994 , 1893 , 1714 cm^{-1} são referentes a ácidos carboxílicos ($\nu\text{C=O}$). Já os picos em 1605 e 1516 cm^{-1} são típicos de amins secundárias (δ N-H), enquanto as bandas em 1459 e 1421 cm^{-1} são características de CH_2 (δ_s CH_2) (El-Hendawy, 2006).

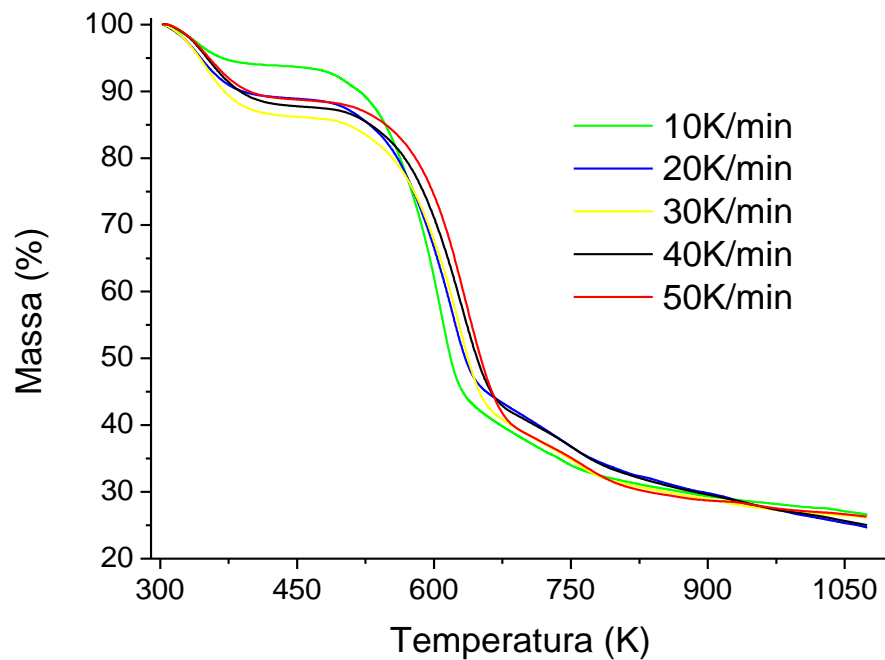
As bandas em 1368 e 1315 cm^{-1} são observadas em espectros de álcoois primários e secundários (δOH). Já o pico em 1232 cm^{-1} ocorre devido a presença de éster alifático saturado ($\nu\text{C-CO-O}$) (Bassilakis, Carangelo e Wójtowicz, 2001).

Bandas em 1154 e 1020 cm^{-1} representam ligações C-O típica de éteres, álcoois, fenóis, ácidos graxos, ésteres e anidridos ($\nu\text{C-O}$). A banda em 897 cm^{-1} é referente à éter saturado e as vibrações em 763 e 711 cm^{-1} são do tipo $\rho[\text{CH}_2]_n$, indicando cadeias com mais que 4 carbonos. Em 602 cm^{-1} há uma deformação angular fora do plano referente à ligação OH da água ligada à amostra (Bassilakis, Carangelo e Wójtowicz, 2001; El-Hendawy, 2006; Varhegyi *et al.*, 1998).

4.2.5. Análise termogravimétrica (ATG)

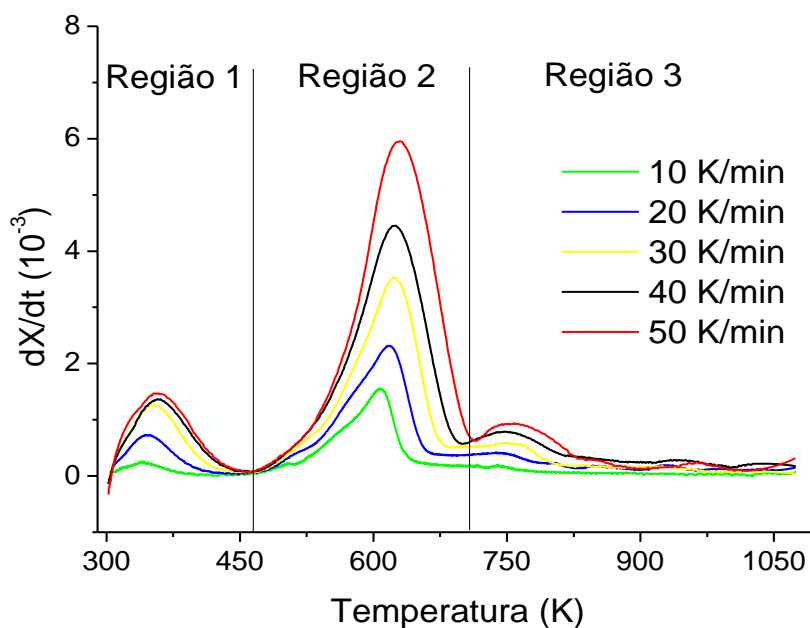
Os dados termogravimétricos de perda de massa das amostras de carpelo de macadâmia nas taxas de 10 , 20 , 30 , 40 e 50 K/min estão descritos na Figura 10 em termos de porcentagem de perda de massa pela temperatura.

Figura 10 – Curva TG do carpelo de macadâmia.



Percebe-se que a degradação ocorre aproximadamente nas mesmas regiões para todas as taxas, sendo que as diferenças entre os perfis estão principalmente nas porcentagens de massa perdida. Os comportamentos de degradação exibidos são melhor visualizados na Figura 11, em que a taxa de conversão no tempo (dX/dt) está em função da temperatura.

Figura 11 – Curva dX/dt do carpelo de macadâmia.



As três regiões de degradação são identificadas pela presença dos três picos principais da Figura 11, caracterizadas por etapas distintas de devolatização.

No primeiro pico localizado na Região 1, que envolve o início da reação até 471 K, ocorrem as etapas 1 e 2 da degradação, indicando a perda de água (intra e intermolecular) e extrativos (Czernik e Bridgwater, 2004), com 11% de massa perdida.

A faixa de 471 a 708 K delimita o segundo pico (Região 2). Nesse intervalo, verifica-se a execução da etapa 3, na qual os principais subcomponentes (celulose, hemicelulose e lignina) da biomassa começam a devolatização (Brebú e Vasile, 2010; Czernik e Bridgwater, 2004; Guo e Lua, 2001).

Estes componentes degradam em regiões próximas ou sobrepostas (Dai *et al.*, 2014), sendo que entre 548 e 673 K há degradação predominante da celulose, e entre 473 e 643 K a hemicelulose degrada em maior quantidade (Shen *et al.*, 2015; Shukry, Ishak e Sefain, 1991). A lignina possui o maior intervalo de degradação, entre 473 e 773 K (Brebú e Vasile, 2010).

Observa-se a presença de um “ombro” à esquerda do pico principal (Região 2), melhor observado à 10 K/min, indicando a degradação da hemicelulose, que ocorreu experimentalmente entre 523 a 623 K de forma dominante (Czernik e Bridgwater, 2004; Shukry, Ishak e Sefain, 1991). Neste intervalo foi perdido aproximadamente 16% da massa.

Pela análise dos dados experimentais constatou-se que a celulose, por sua vez, degradou predominantemente no intervalo de temperatura de 623 a 708 K aproximadamente (Dai *et al.*, 2014; Huang e Li, 1998). Este intervalo corresponde ao pico principal da Região 2, cuja porcentagem equivale à 40%.

A Região 3 compreende a faixa de 708 K em diante, na qual houve a degradação do restante de lignina, relacionada à etapa 4 (Brebú e Vasile, 2010; Obando *et al.*, 2010). O percentual de massa perdido nesta região é de 11%. A quantidade residual após a análise termogravimétrica corresponde à porção sólida, composta principalmente por carvão e cinzas, cuja porcentagem mássica foi de 22% aproximadamente.

A ordem de devolatização dos componentes lignocelulósicos delineada pelas curvas de degradação, ocorre devido à estrutura química dos compostos. A estrutura amorfa e aleatória da hemicelulose possui ligações não muito fortes, quando comparadas aos

demais subcomponentes, estabelecendo que este componente seja o primeiro a sofrer devolatização (Li *et al.*, 2008; Shukry, Ishak e Sefain, 1991).

As cadeias de monômeros de glicose da celulose formam uma estrutura cristalina mais forte que a da hemicelulose, fazendo com que comecem a degradar em temperaturas superiores (Huang e Li, 1998; Vasquez *et al.*, 2007). O intervalo longo de degradação da lignina é justificado por se tratar de um polímero amorfo de natureza aromática, com uma estrutura complexa (Brebú e Vasile, 2010).

Maiores quantidades de celulose na composição da biomassa favorecem o produto líquido da pirólise convencional de biomassa (Jourabchi, Gan e Kiat, 2016; Ora, Jensen e Jensen, 2008). Uma estimativa das análises permite a observação da possibilidade de haver maior quantidade de massa degradada (40%) para a celulose, o que indica potencial para produção de bio-óleo. Vale ressaltar que este percentual foi encontrado por inferência, e, apesar de haver predominância de degradação da celulose, este valor contém quantidades de lignina e hemicelulose que não podem ser quantificadas.

4.3. Cinética da reação

4.3.1. Modelos cinéticos

Os modelos cinéticos foram obtidos por regressão linear a partir do tratamento dos dados termogravimétricos do carpelo de macadâmia, com aquecimento até 1073 K nas taxas de aquecimento de 10, 20, 30, 40 e 50 K/min. As regressões dos modelos isoconversionais propostos por Ozawa, Starink, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Kissinger foram feitas para 21 conversões distintas, variando entre 0 e 100%, e podem ser observadas nas Figuras 12, 13, 14 e 15, referentes aos respectivos modelos.

Figura 12 – Regressões lineares para o modelo proposto por Ozawa.

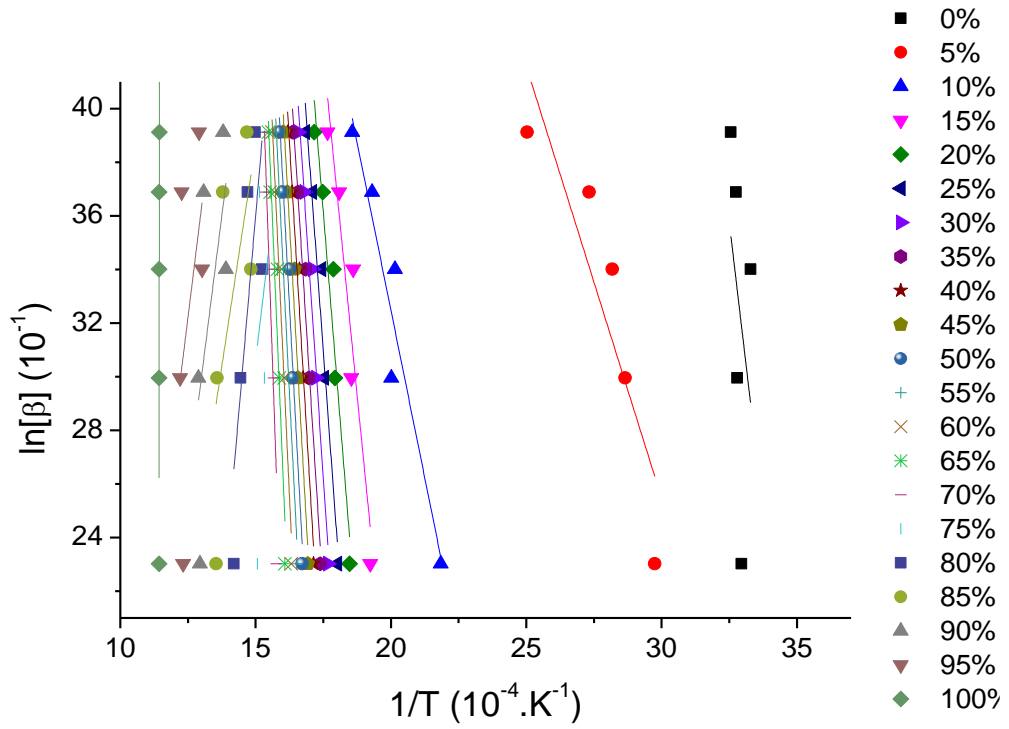


Figura 13 – Regressões lineares para o modelo proposto por Starink.

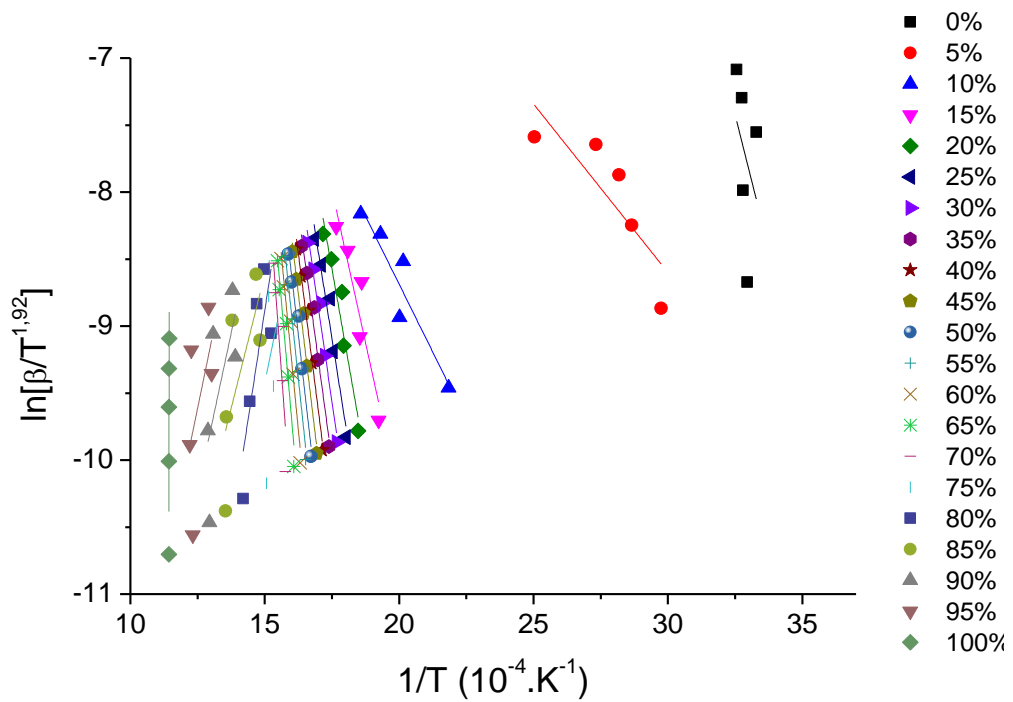


Figura 14 – Regressões lineares para o modelo proposto por KAS.

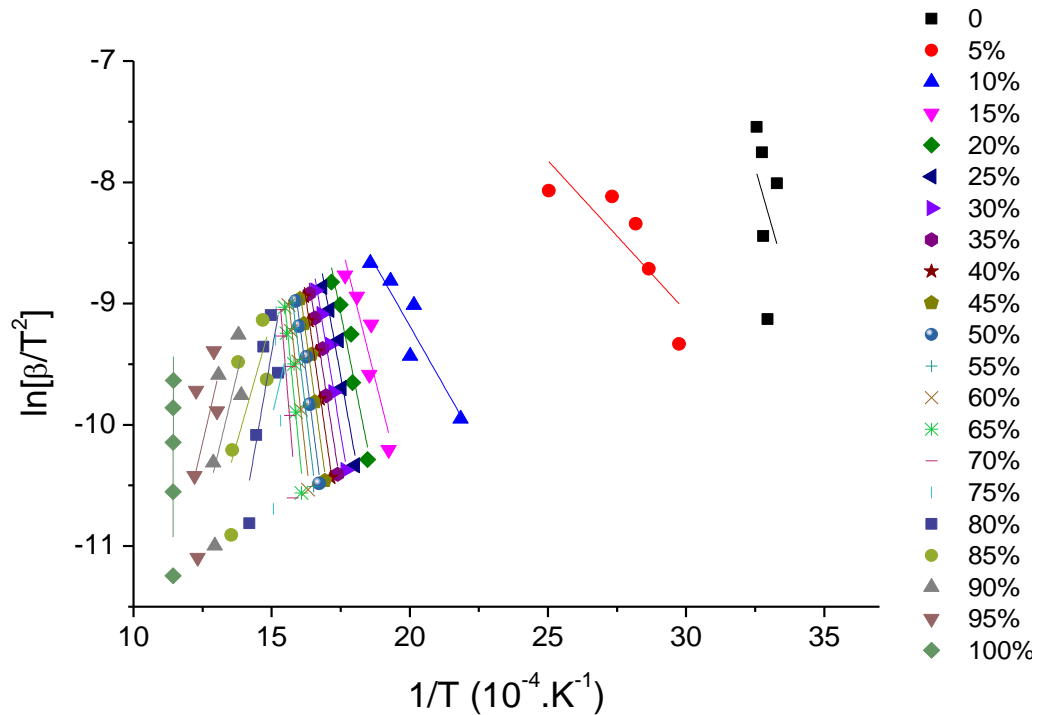
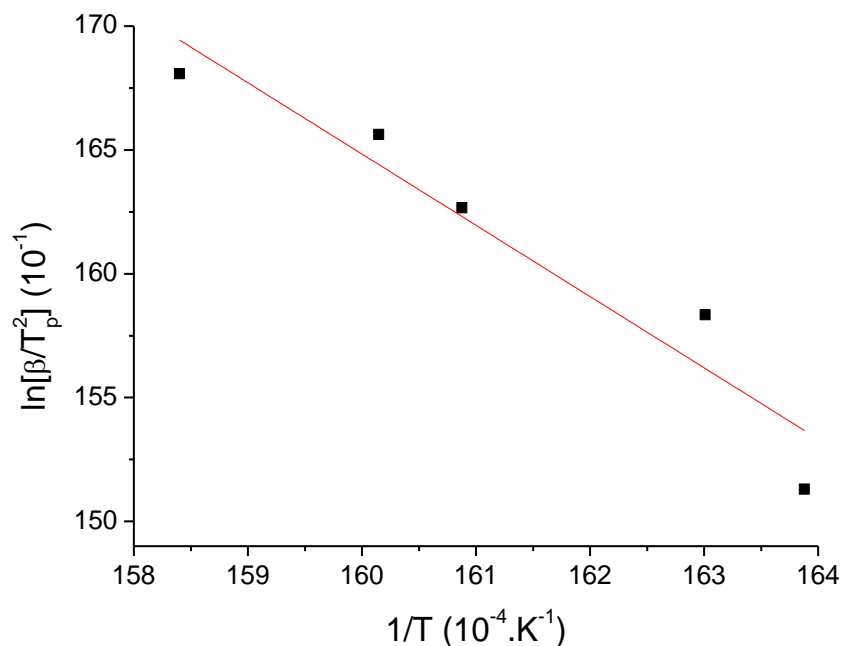


Figura 15 – Regressão linear para o modelo proposto por Kissinger.



Observa-se um comportamento similar entre os modelos de Ozawa, Starink e KAS, os quais resultaram em retas paralelas e melhores ajustadas nas conversões de 15 à 65%, que corresponde à região do intervalo de temperatura de 523 a 873 K aproximadamente, na qual há degradação dos três principais subcomponentes da biomassa lignocelulósica (Brebú e Vasile, 2010; Huang e Li, 1998; Ma *et al.*, 2019; Shukry, Ishak e Sefain, 1991).

Este padrão linear e paralelo para os gráficos dos modelos cinéticos nas conversões de 15 à 65%, indica que o processo de pirólise é bem descrito pelo modelo (Ma *et al.*, 2019), o que permite o cálculo dos parâmetros cinéticos, como a energia de ativação. Na Tabela 11 são apresentados os valores de energia de ativação (E_a) e seus respectivos coeficientes de correlação (R^2), para os modelos de Ozawa, Starink e KAS.

Tabela 11 – Energias de ativação e coeficientes de correlação calculados pelos modelos de Ozawa, Starink e KAS para a reação de pirólise do carpelo de macadâmia.

X	Ozawa		Starink		KAS	
	E_a (KJ/mol)	R^2	E_a (KJ/mol)	R^2	E_a (KJ/mol)	R^2
0,15	80,29	0,90	75,74	0,87	75,44	0,87
0,20	98,63	0,94	94,71	0,93	94,42	0,93
0,25	109,22	0,96	105,65	0,95	105,35	0,95
0,30	118,38	0,97	115,12	0,97	114,82	0,97
0,35	125,99	0,98	122,98	0,97	122,69	0,97
0,40	133,71	0,98	130,97	0,97	130,68	0,97
0,45	141,06	0,98	138,58	0,97	138,29	0,97
0,50	149,57	0,97	147,43	0,97	147,14	0,97
0,55	159,42	0,97	157,68	0,96	157,40	0,96
0,60	172,58	0,96	171,41	0,95	171,13	0,95
0,65	192,67	0,93	192,41	0,93	192,14	0,93
Média	134,68		132,06		131,77	

O modelo de Kissinger é baseado na temperatura de maior degradação de cada taxa, e, por isso, é calculado de maneira diferente (Dai *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2014). O coeficiente angular de sua reta permite o cálculo da energia de ativação global, que foi de 146,63 KJ/mol com um coeficiente de correlação (R^2) de 0,99.

A comparação entre os modelos mostra proximidade entre as energias de ativação encontradas, assim como coeficiente de correlação acima de 0,87, o que comprova que os modelos matemáticos isoconversionais utilizados são adequados para descrever a reação de pirólise do carpelo de macadâmia.

Os valores de energia de ativação para materiais lignocelulósicos variam na faixa de 150 à 220 KJ/mol de acordo com a literatura (Wu *et al.*, 2014). Quando analisados

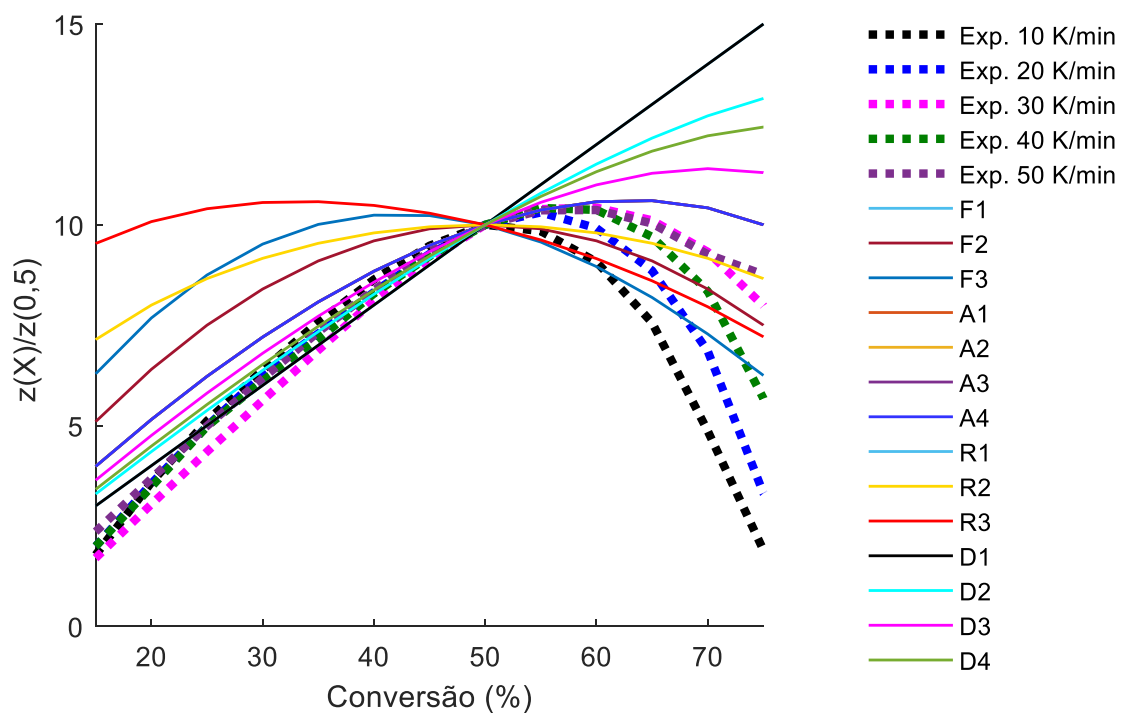
separadamente os componentes celulose, hemicelulose e lignina, apresentam energias de ativação nas faixas de 195 a 286, 80 a 116 e 18 à 65 KJ/mol, respectivamente (Branca, Albano e Blasi, 2005; Chen, Zheng e Zhu, 2013).

As energias de ativação da pirólise do carpelo de macadâmia calculadas apresentaram valores na faixa de 137,41 à 146,63 KJ/mol, levemente inferiores ao limite mínimo de materiais lignocelulósicos, Este fato pode ser explicado pela composição dessa biomassa (Yao *et al.*, 2008), visto que a lignina e hemicelulose possuem energias de ativação muito inferiores à energia de ativação da biomassa lignocelulósica. A pirólise de biomassa cujas composição de lignina e hemicelulose juntas excederam a quantidade de celulose no composto, apresentaram energias de ativação inferiores ao valor convencional, ou quando a celulose é rapidamente aquecida (Xu e Chen, 2013; Yao *et al.*, 2008).

4.3.2. Método *Master Plot*

As curvas teóricas $z(X)/z(0,5)$ foram traçadas e comparadas aos dados experimentais nas taxas de 10, 20, 30, 40 e 50 K/min, conforme a Figura 16.

Figura 16 – *Master plots* da pirólise do carpelo de macadâmia.



As curvas A1, A2, A3, A4 e F1 ficaram sobrepostas, assim como os mecanismos R1 e D1, que diferem apenas por uma constante. As curvas teóricas mais próximas aos dados experimentais representam o mecanismo predominante da reação. Assim, através do método RMSE, determinou-se os trechos de similaridade das curvas, cujos valores mais baixos estão destacados em negrito nas Tabelas 12 e 13.

Tabela 12 – RMSE de 15 a 50% de conversão.

Mecanismo	10 K/min	20 K/min	30 K/min	40 K/min	50 K/min
F1	0,0976	0,0993	0,1333	0,1037	0,0906
F2	0,1792	0,1841	0,2195	0,1891	0,1764
F3	0,2631	0,2687	0,3043	0,2738	0,2612
A's	0,0976	0,0993	0,1333	0,1037	0,0906
R1	0,0528	0,0394	0,0567	0,0381	0,0301
R2	0,2720	0,2754	0,3096	0,2799	0,2669
R3	0,4009	0,4045	0,4387	0,4090	0,3960
D1	0,0528	0,0394	0,0567	0,0381	0,0301
D2	0,0570	0,0501	0,0782	0,0522	0,0395
D3	0,0743	0,0732	0,1056	0,0770	0,0636
D4	0,3117	0,2992	0,2641	0,2929	0,3032

Tabela 13 – RMSE de 50 a 65% de conversão.

Mecanismo	10 K/min	20 K/min	30 K/min	40 K/min	50 K/min
F1	0,1686	0,1039	0,0312	0,0587	0,0337
F2	0,1005	0,0425	0,0433	0,0286	0,0402
F3	0,0649	0,0373	0,0845	0,0639	0,0814
A's	0,1686	0,1039	0,0312	0,0587	0,0337
R1	0,2862	0,2206	0,1484	0,1748	0,1512
R2	0,1236	0,0629	0,0251	0,0288	0,0223
R3	0,0845	0,0394	0,0651	0,0480	0,0620
D1	0,2862	0,2206	0,1484	0,1748	0,1512
D2	0,2444	0,1789	0,1064	0,1330	0,1093
D3	0,2012	0,1360	0,0633	0,0903	0,0661
D4	1,0231	0,9573	0,8852	0,9115	0,8881

O método foi aplicado para o mesmo intervalo de conversão dos modelos cinéticos isoconversionais, de 15 à 65%. Neste intervalo diferentes mecanismos apresentaram os menores valores RMSE, assim, dividiu-se os intervalos de conversão como abaixo e acima de 50% para melhor análise.

Para conversões baixas ($X \leq 50\%$) os mecanismos com comportamento mais próximo dos dados experimentais foram os mesmo em todas as taxas, sendo este o R1 (contração unidimensional) e D1 (difusão unidimensional).

O mecanismo R1 assume que a nucleação ocorre rapidamente na superfície do sólido, na qual a degradação é iniciada em pontos aleatórios que atuam como centros de propagação da reação (Khawam e Flanagan, 2006; Mallick *et al.*, 2018).

Já o mecanismo D1 está associado à reações no estado sólido nas quais a difusão desempenha um papel importante. O processo físico ocorrente pode ser a difusão de calor (a partir de uma fonte externa) através das partículas de biomassa ou difusão de gases quentes provenientes da devolatização da amostra.

De acordo com o progresso da conversão, uma camada do produto é formada em torno da partícula, o que dificulta a transferência de calor para a superfície sólida. Conseqüentemente a taxa de formação do produto reduz proporcionalmente com a espessura da camada do produto (Khawam e Flanagan, 2006).

Em conversões maiores ($X > 50\%$) os perfis dos mecanismos R2 (contração de área) e F3 (3ª ordem) são mais próximos aos dados experimentais. Quanto maior a conversão, mais altas as temperaturas envolvidas no processo de degradação, o que pode promover a ruptura de cadeias maiores, como as de celulose. As cadeias de baixo peso molecular resultantes podem atuar como centros de nucleação aleatória e de crescimento na reação (Khawam e Flanagan, 2006; Mallick *et al.*, 2018).

O mecanismo de contração de área (R2) assume que a partícula possui forma cilíndrica e que a nucleação ocorre aleatoriamente na superfície do sólido, o que resulta em uma degradação mais rápida. Assim, presume-se que em taxas maiores ocorre uma devolatização mais agressiva, o que poderia causar maior contração da partícula, que adquirirá a forma cilíndrica (Khawam e Flanagan, 2006).

A lignina, um dos componentes da biomassa, degrada em maior quantidade nas conversões superiores à 50%, o que explica a compatibilidade dos dados com o

mecanismo F3 (3ª ordem) neste intervalo, já que a mesma possui cinética de 3ª ordem (Sun, Lawther e Banks, 1997; Xie *et al.*, 2013).

Para as taxas de 10 e 20 K/min o mecanismo F3 possui RMSE inferior ao mecanismo R2. Isto ocorre devido à lignina, um componente bastante complexo que, em taxas mais lentas, é capaz de degradar em maiores quantidades (Hu e Gholizadeh, 2019), o que, conseqüentemente, aumenta a compatibilidade da curva experimental com o mecanismo F3, relacionado diretamente à lignina.

4.3.3. Determinação dos parâmetros termodinâmicos da degradação térmica

Os parâmetros termodinâmicos foram calculados a partir das energias de ativação média de cada modelo e das Equações 43, 44 e 45, apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Parâmetros termodinâmicos de acordo com os modelos cinéticos.

Parâmetros (KJ/mol)	Ozawa	Starink	KAS	Kissinger
ΔH	129,52	126,91	126,62	141,47
ΔG	154,46	154,57	154,58	154,03
ΔS	-0,040	-0,044	-0,045	-0,020

Os valores de entalpia (ΔH) encontrados a partir dos modelos variam de 126,62 a 141,47 KJ/mol, uma faixa relativamente próxima. Observa-se que tais valores assemelham-se aos de energia de ativação dos respectivos modelos, apresentando uma diferença inferior à 6 KJ/mol para todos os modelos cinéticos, o que indica que o processo é viável e a formação dos produtos é favorecida nestas condições (Müsellim *et al.*, 2018).

O favorecimento da reação é determinado pela energia livre de Gibbs (ΔG), que assume valores negativos quando tende à formação dos produtos (Kim, Kim e Kim, 2010). Os valores ΔG calculados para todos os modelos foram positivos, evidenciando a não espontaneidade da reação de pirólise, já que necessita do fornecimento de energia para que ocorra, tratando-se de uma reação endotérmica.

Os valores obtidos para a entropia (ΔS) foram todos negativos e próximos à zero. A entropia negativa indica que uma reação tende a não ser espontânea, e quando seus valores são iguais a zero, entende-se que o sistema apresenta equilíbrio (Kim, Kim e

Kim, 2010). Desta forma, percebe-se mais uma vez a confirmação de que a pirólise do carpelo de macadâmia tende a não ser espontânea, conforme esperado.

4.4. Pirólise em leito fixo do carpelo de macadâmia

Executou-se os três planejamentos da pirólise sem catalisador e na presença da clinoptilólita em sua forma natural e ativada, cujos respectivos rendimentos obtidos de sólido, líquido e gás estão dispostos nas Tabelas 15, 16, e 17.

Tabela 15 – Resultados experimentais da pirólise do carpelo de macadâmia.

Corrida	T _p (K)	β (K/min)	Sólido (%)	Líquido (%)	Gás (%)
1	973,15	50	29,9	45,9	24,2
2	773,15	50	37,71	45,77	16,52
3	973,15	10	31,07	45,85	23,08
4	773,15	10	38,3	45,1	16,6
5	873,15	30	29,41	48,16	22,43
6	873,15	30	30,12	48,69	21,18
7	873,15	30	29,71	48,52	21,73

Em que T_p é a temperatura de pirólise e β é a taxa de aquecimento.

Observa-se que, na ausência de catalisador, não houveram grandes variações de rendimento líquido, cuja maior porcentagem foi de 48,69%, em uma temperatura intermediária de 873,15 K e na maior taxa de aquecimento de 50 K/min.

Em taxas e temperaturas maiores, constatou-se um aumento na produção de gás em detrimento do rendimento sólido principalmente, o que pode ser atribuído às reações secundárias que ocorrem em temperaturas mais altas e resultam numa maior produção de gases (Setter *et al.*, 2020). Já em temperaturas menores e taxas lentas a carbonização é favorecida (Khiari *et al.*, 2019), resultando numa maior produção de sólido.

Tabela 16 – Resultados experimentais da pirólise do carpelo de macadâmia com a clinoptilolita natural.

Corrida	Tp (K)	C (%)	β (K/min)	Sólido (%)	Líquido (%)	Gás (%)
1	973,15	20	50	28,65	52,37	18,98
2	773,15	20	50	48,84	44,24	7,02
3	973,15	0	50	29,9	45,9	24,2
4	773,15	0	50	37,71	45,77	16,52
5	973,15	20	10	27,02	50,08	22,9
6	773,15	20	10	44,17	43,92	11,91
7	973,15	0	10	31,07	45,85	23,08
8	773,15	0	10	38,3	45,1	16,6
9	873,15	10	30	27,76	52,09	19,32
10	873,15	10	30	31,17	52,09	16,74
11	873,15	10	30	31,55	51,55	16,91

Em que Tp é a temperatura de pirólise, β é a taxa de aquecimento e C é a concentração do catalisador.

O maior percentual líquido obtido na presença de 20% de clinoptilolita natural foi 52,37% e ocorreu na temperatura de 973,15 K e na taxa de aquecimento de 50 K/min, os maiores valores analisados para estas condições. O rendimento da mesma corrida na ausência do catalisador foi de 45,9%, o que indica que a clinoptilolita, mesmo em sua forma natural atuou de forma a aumentar a produção de líquido nessas condições.

A menor porção líquida obtida foi de 43,92%, e ocorreu nos menores valores temperatura e taxa analisados (773,15 K e 10 K/min), revelando que nessas condições a produção de sólido é favorecida (44,17%). O comportamento demonstrado foi semelhante ao da reação sem catalisador que nas mesmas condições apresentou o maior rendimento de sólido (38,3%).

Percebe-se também que, de forma geral, a produção de gás diminuiu em relação à pirólise do carpelo na ausência de catalisador, apresentando um rendimento sólido semelhante e uma produção maior de líquido. Este comportamento vai além do esperado de pirólises catalíticas com clinoptilolita natural, cujo rendimento líquido obtido com biomassas convencionais é de aproximadamente 49% (Mohamed *et al.*, 2019).

Os resultados do planejamento com a clinoptilolita (Tabela 17) ativada mostraram que o maior rendimento líquido obtido, de 58,20%, ocorreu nos maiores valores das condições apuradas (973,15 K e 50 K/min), assim como a pirólise com a clinoptilolita natural.

Tabela 17 – Resultados experimentais da pirólise do carpelo de macadâmia com a clinoptilolita ativada.

Corrida	Tp (K)	C (%)	β (K/min)	Sólido (%)	Líquido (%)	Gás (%)
1	973,15	20	50	29,89	58,2	11,91
2	773,15	20	50	34,92	53,33	11,75
3	973,15	0	50	29,9	45,9	24,2
4	773,15	0	50	37,71	45,77	16,52
5	973,15	20	10	22,26	45,77	31,97
6	773,15	20	10	27,65	46,95	25,4
7	973,15	0	10	31,07	45,85	23,08
8	773,15	0	10	38,3	45,1	16,6
9	873,15	10	30	29,17	52,12	18,71
10	873,15	10	30	28,90	50,14	20,96
11	873,15	10	30	28,78	50,84	20,38

Para estas condições, a presença da zeólita ativada provocou um aumento na porção líquida tanto em relação à reação sem catalisador (48,69%) quanto em relação à reação na presença da clinoptilolita natural (52,37%). Este efeito catalítico e sua efetividade em relação à sua forma natural são explicados principalmente pelos fortes sítios ativos formados em sua estrutura cristalina (Salan, Alma e Altuntaş, 2019).

Em todas as corridas a maior porcentagem obtida foi a do produto o líquido. Apesar disso, nas taxas menores, principalmente, houve um favorecimento na produção de gás em relação aos demais planejamentos, enquanto que a proporção de sólidos produzidos manteve-se.

Ambos os catalisadores favoreceram a produção de líquido em relação a pirólise convencional, entretanto, comparando-os entre si, percebe-se que a pirólise catalítica com a zeólita natural favorece também a produção de sólido em detrimento do produto

gasoso. Este comportamento está de acordo com o observado por Mohamed e colaboradores (2017) que utilizaram a zeólita para a produção de carvão.

4.4.1. Análise de efeitos da pirólise sem catalisador

O tratamento dos dados para o rendimento líquido, produto de interesse, da pirólise não catalítica do carpelo de macadâmia na Tabela 18, revelou uma fração média de 45,66% e um ajuste bom, levando em consideração a análise de curvatura.

Tabela 18 – Análise dos efeitos no produto líquido da reação sem catalisador.

Fator	Efeito	Desvio padrão	t (2)	p-valor	-95%	+95%
Média/Interc.	45,66	0,14	337,42	0,00	45,07	46,24
Curvatura	5,60	0,41	13,56	0,01	3,83	7,38
Tp	0,44	0,27	1,63	0,25	-0,72	1,60
β	0,36	0,27	1,33	0,32	-0,80	1,52
Tp: β	-0,31	0,27	-1,15	0,37	-1,47	0,85

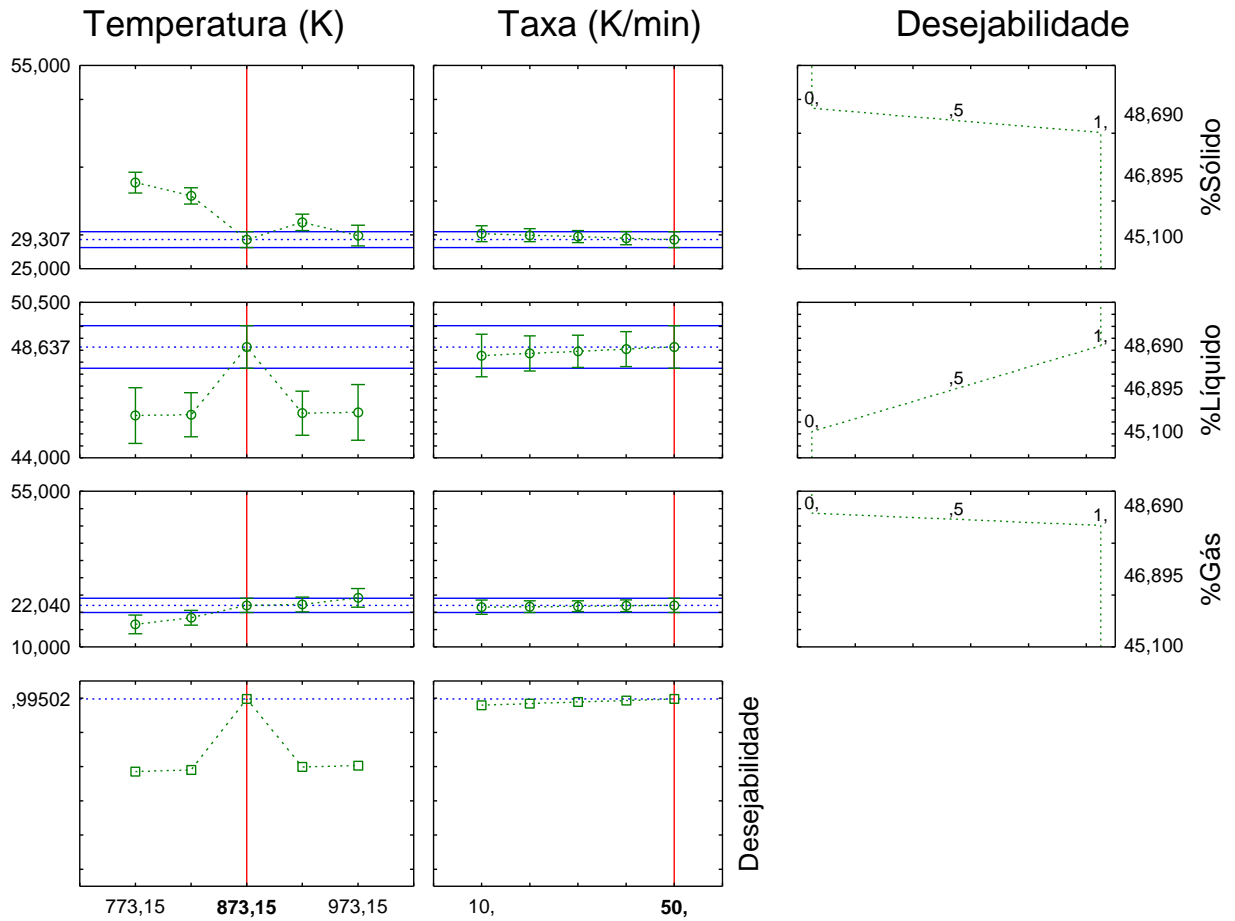
$$R^2 = 0,98955, R^2 \text{ ajustado} = 0,96866.$$

Dentre os fatores analisados (Tp e β) e suas interações (Tp: β), nenhum apresentou efeito significativo estatisticamente, ou seja, não possuem influência significativa sobre o rendimento líquido.

A análise da curvatura mostrou-se significativa para este planejamento, cujo p-valor obtido (0,01) foi inferior à 0,05, indicando que o modelo linear não é o mais adequado para a representação dos dados experimentais, apesar de possuir um bom coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado).

O perfil de desejabilidade para a pirólise não catalítica é verificado na Figura 17, na qual estão contidos os valores ótimos de rendimento e dos fatores independentes quando o rendimento líquido é maximizado, indicados por uma linha vermelha.

Figura 17 – Perfil dos valores preditos e desejabilidade para reação sem catalisador.



As respostas encontradas apresentaram desejabilidade de 0,99, muito próxima de 1. Isto indica que os dados experimentais encontrados estão bem próximos dos valores estimados.

De acordo com as predições, a maximização do produto líquido obtido ocorreria numa temperatura de 873,15 K e taxa de 50 K/min, o que resultaria num rendimento líquido ótimo de 48,64%, com quantidades de sólido e gás produzidas de 29,31 e 22,04%, respectivamente.

4.4.2. Análise de efeitos da pirólise com clinoptilolita natural

A pirólise da biomassa com a clinoptilolita em sua forma natural apresentou um rendimento líquido médio de 46,65%, maior do que o da reação sem catalisador, conforme observado na Tabela 19.

Tabela 19 – Análise dos efeitos no produto líquido da reação com o catalisador natural.

Fator	Efeito	Desvio padrão	t(2)	p-valor	-95%	+95%
Média/Interc.	46,65	0,11	423,25	0,00	46,18	47,13
Curvatura	10,51	0,42	24,90	0,00	8,70	12,33
Tp	3,79	0,22	17,20	0,00	2,84	4,74
C	2,00	0,22	9,06	0,01	1,05	2,95
β	0,83	0,22	3,78	0,06	-0,12	1,78
Tp: C	3,35	0,22	15,21	0,00	2,40	4,30
Tp: β	0,34	0,22	1,53	0,27	-0,61	1,29
C: β	0,47	0,22	2,14	0,17	-0,48	1,42

$R^2 = 0,99157$, R^2 ajustado = 0,97192.

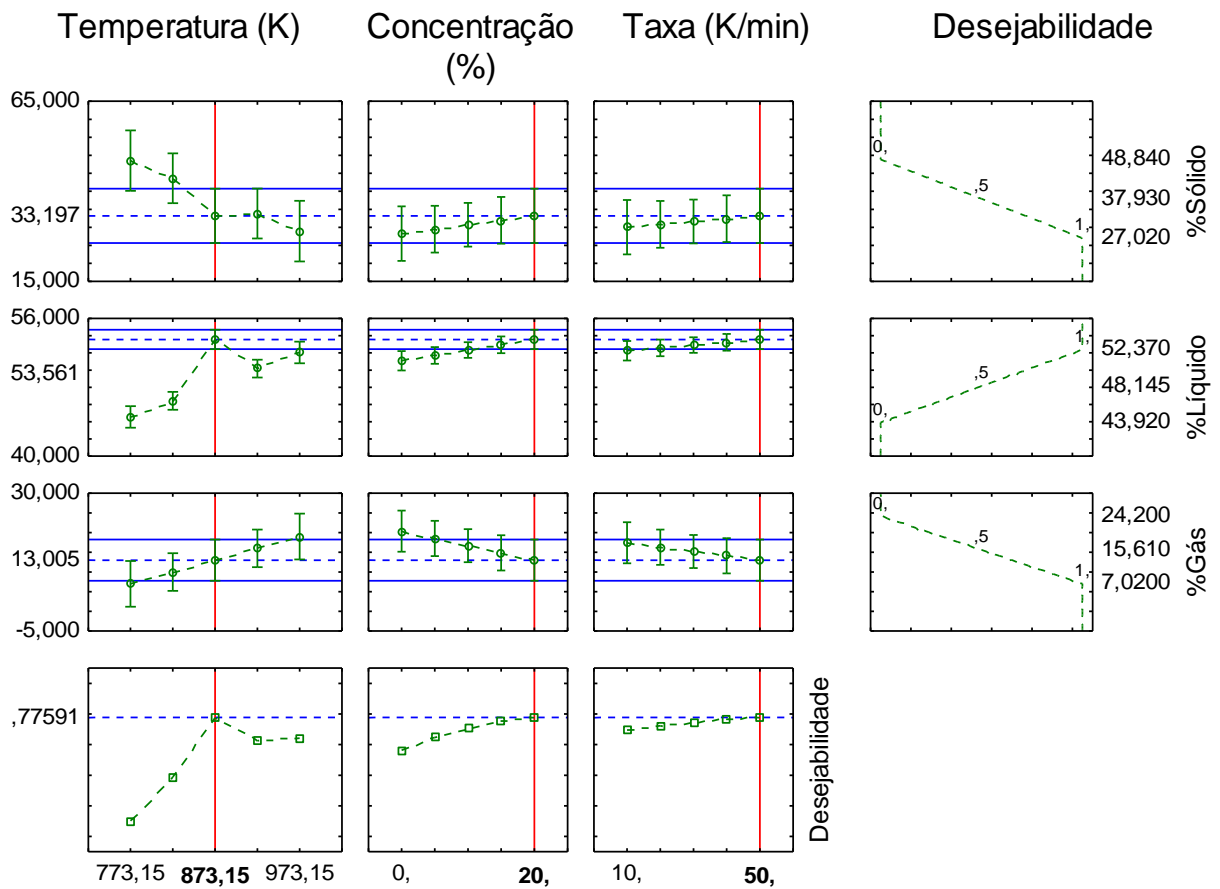
A temperatura e a concentração de catalisador, assim como a interação entre esses fatores (Tp: C) apresentaram efeitos significativos diretamente proporcionais ao aumento do rendimento de líquido.

O efeito da temperatura (3,79) é o maior, seguido pela interação Tp: C (3,35) e pelo efeito da concentração de catalisador (2,00), respectivamente. Este comportamento é esperado, já que, segundo Czernik e Bridgwater (2004), com o aumento da temperatura há maior produção de voláteis, resultando em maiores porcentagens de líquidos e gases. Além disso, a clinoptilolita atua de forma a hidrolisar as moléculas da biomassa, favorecendo a volatilização de uma quantidade maior de moléculas (Imran *et al.*, 2016).

A análise da curvatura foi significativa, ratificando a necessidade de um modelo que não seja linear para representar o comportamento da reação.

O perfil de dos valores preditos para este planejamento (Figura 18) apresentou desejabilidade de 0,77, indicando proximidade com os dados experimentais.

Figura 18 – Perfil dos valores preditos e desejabilidade para reação com catalisador natural.



O percentual líquido desejável estimado é 53,56%, obtido nas condições de temperatura de 873,15 K, 20% em massa de clinoptilolita e taxa de aquecimento de 50 K/min. Os valores mínimos desejáveis de sólido e gás produzidos são de 33,19 e 13,01% respectivamente. Como esperado pela desejabilidade, estes valores são semelhantes aos encontrados experimentalmente com rendimento líquido máximo de 52,37%.

4.4.3. Análise de efeitos da pirólise com clinoptilolita ativada

A pirólise do carpelo de macadâmia na presença de clinoptilolita ativada apresentou rendimento líquido médio de 48,36%, o maior em comparação com os demais planejamentos, conforme visualizado na Tabela 20.

Tabela 20 – Análise dos efeitos no produto líquido da reação com o catalisador ativado.

Fator	Efeito	Desvio padrão	t (2)	p-valor	-95%	+95%
Média/Interc.	48,36	0,36	136,23	0,00	46,83	49,89
Curvatura	5,35	1,36	3,94	0,06	-0,50	11,20
Tp	1,14	0,71	1,61	0,25	-1,91	4,20
C	5,41	0,71	7,62	0,02	2,35	8,46
β	4,88	0,71	6,88	0,02	1,83	7,94
Tp: C	0,70	0,71	0,99	0,43	-2,35	3,76
Tp: β	1,36	0,71	1,91	0,20	-1,70	4,41
C: β	4,52	0,71	6,37	0,02	1,47	7,58

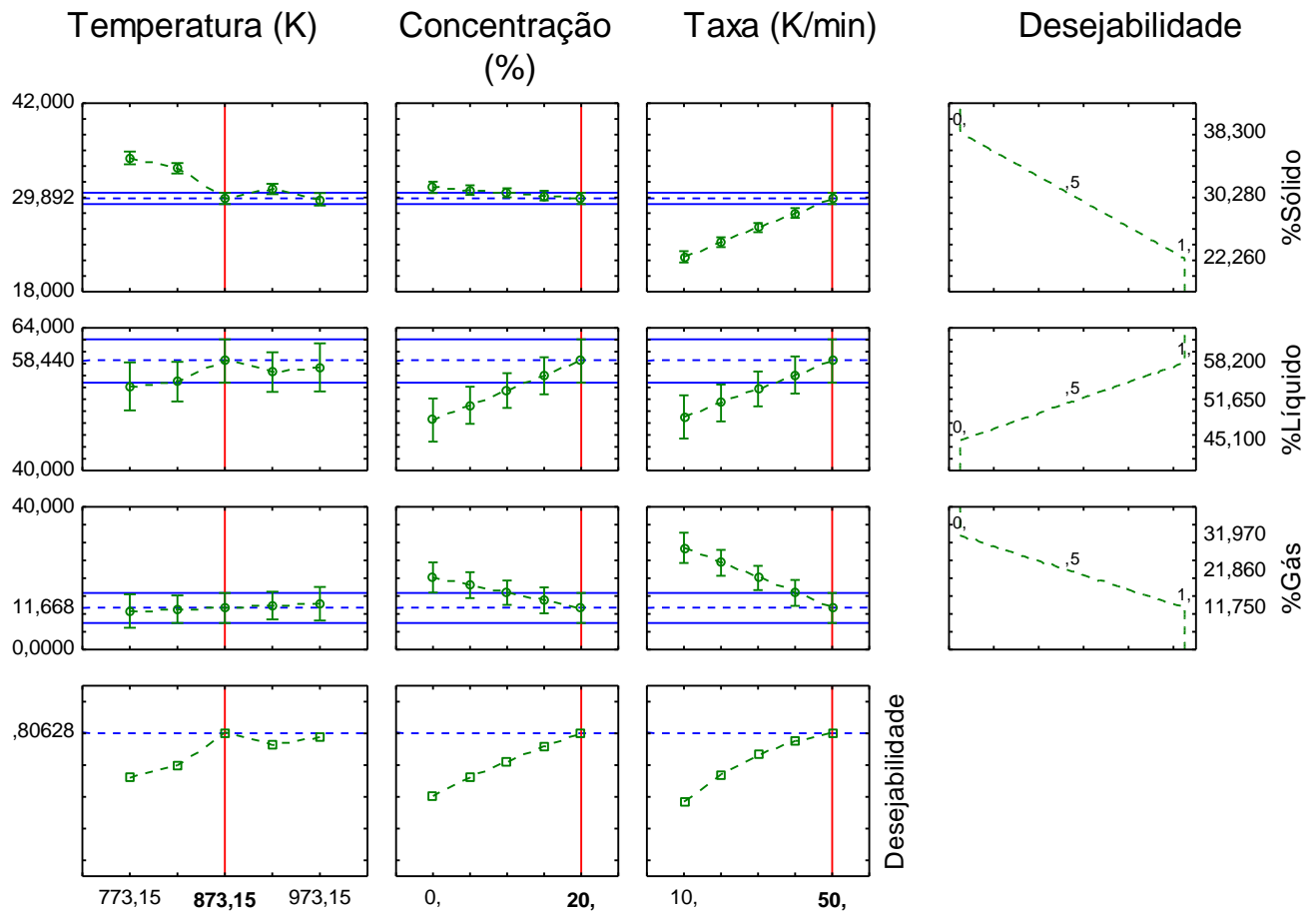
$R^2 = 0,95732$, R^2 ajustado = $0,85773$.

Os efeitos da concentração do catalisador (5,41) e da taxa de aquecimento (4,88) foram significativos, assim como a interação entre os mesmos (4,52), aumentando a porção líquida de maneira diretamente proporcional.

Quando o catalisador é ativado, sua capacidade de hidrolisar a moléculas da biomassa é intensificada, desta forma, supõe-se que a concentração do catalisador passa a ser o principal efeito da reação por este motivo (Ambrozova *et al.*, 2017; Bridgwater, 2012; Zhang *et al.*, 2017).

O modelo linear utilizado foi capaz de representar o comportamento da produção de líquido em função dos fatores, visto que não há efeito significativo da curvatura (p-valor > 0,05).

Figura 19 – Perfil dos valores preditos e desejabilidade para reação com catalisador ativado.



O perfil de desejabilidade estimado é representativo dos dados experimentais, visto a desejabilidade de 0,81. O rendimento líquido ótimo encontrado seria de 58,44%, valor similar ao máximo encontrado experimentalmente (58,20%), com quantidades de sólido e gás de 29,89 e 11,67%, respectivamente. Os valores ótimos para os fatores independentes seriam de 873,15 K, 20% de catalisador modificado e 50K/min.

Observa-se que para todos os planejamentos os valores ótimos estimados de temperatura e taxa de aquecimento foram de 873,15 K e 50 K/min. A concentração de catalisador ótima foi de 20% tanto para a clinoptilolita natural, quanto para a ativada, sendo que os maiores valores de rendimento líquido foram encontrados pelo perfil com a zeólita modificada.

5. CONCLUSÃO

O carpelo de macadâmia foi caracterizado por meio da análise imediata, elementar, no infravermelho e termogravimétrica, o que permitiu a compreensão de sua composição e o comportamento esperado pela degradação térmica.

A clinoptilolita em sua forma natural e após ativação por troca iônica foram devidamente caracterizados, permitindo a verificação da protonação da zeólita assim como a percepção das estruturas e propriedades exibidas por ambos.

As análises termogravimétricas do carpelo de macadâmia proporcionaram a visualização das etapas típicas da pirólise desta biomassa, iniciando com a perda de água (livre e ligada intramolecularmente) e extrativos. Em seguida ocorreu a decomposição da hemicelulose, celulose e lignina por volta de 800 K, caracterizando a etapa de interesse para a produção de líquido. Na terceira etapa houve a degradação do restante de lignina.

As quantidades de cada componente lignocelulósico na amostra foram estimadas pelos gráficos ATG, sendo que a porcentagem majoritária observada foi de 40%, referente a celulose, um indício da potencial utilização desta biomassa para a produção de bio-óleo.

As energias de ativação obtidas a partir dos modelos cinéticos isoconversionais (131,77-146,63 KJ/mol) foram condizentes com os valores da literatura, levando em consideração a influência da composição da biomassa. Tais modelos mostraram-se adequados para a representação da cinética reacional, demonstrando o favorecimento da formação dos produtos, assim como os parâmetros termodinâmicos, que também atestaram a viabilidade do processo.

O método *Master plot* permitiu a identificação dos mecanismos de difusão e nucleação que ocorrem no processo de degradação térmica, assim como a ordem da reação (3ª ordem) para conversões superiores à 50%. Estes mecanismos condizem com a composição lignocelulósica da biomassa.

Os experimentos conduzidos na ausência e presença dos catalisadores mostraram o aumento efetivo de líquido produzido com a utilização da clinoptilolita, que, quando ativada, apresentou os melhores desempenhos.

O tratamento estatístico evidenciou a influência da temperatura na produção líquida, de forma diretamente proporcional. Além disso, a concentração de catalisador também denotou significância, apresentando-se diretamente ligada ao aumento do rendimento líquido.

A partir dos perfis de desejabilidade, estimou-se as condições ótimas de temperatura, taxa de aquecimento e concentração de catalisador para os maiores rendimentos líquidos possíveis. O perfil de maior rendimento líquido foi o do planejamento com a clinoptilolita ativada, com 58,44% de líquido, temperatura de 873,15 K à 50 K/min numa concentração de 20% em massa de catalisador.

Entretanto, o tratamento estatístico revelou significância da curvatura, tornando a estimativa de tais condições mais assertiva apenas com a realização de novos planejamentos.

Desta forma, concluiu-se que a utilização da clinoptilolita ativada na pirólise catalítica do carpelo de macadâmia é capaz de aumentar a produção de um potencial precursor de bio-óleo combustível, apresentando resultados superiores à pirólise convencional da biomassa, assim como em relação à pirólise catalítica com clinoptilolita natural.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar planejamentos em três níveis para melhor definição das condições ótimas das reações catalisadas por clinoptilolita natural e ativada;
- Analisar a composição do bio-óleo produzido por meio de CG-MS e calcular o poder calorífico das amostras, comparando-os com o poder calorífico de combustíveis e biocombustíveis comerciais;
- Caracterizar as amostras de bio-óleo obtidas por meio de análise imediata, elementar e infravermelho, comparando-as entre si;
- Utilizar outros modelos cinéticos, como por exemplo o de Reações Paralelas Independentes (RPI) para avaliar a pirólise convencional e catalítica do carpelo de macadâmia;
- Estudar a viabilidade econômica da reação a partir do custo de matéria-prima e catalisador, custos operacionais e a qualidade e quantidade de bio-óleo produzido.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGHAEI, E.; KARIMZADEH, R.; REZA, H.; GURLO, A.; GORKE, O. Improving the physicochemical properties of Y zeolite for catalytic cracking of heavy oil via sequential steam-alkali-acid treatments. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 294, p. 109854, 2020.

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

AMBROZOVA, P.; KYNICKY, J.; URUBEK, T.; NGUYEN, V. D. Synthesis and modification of clinoptilolite. **Molecules**, v. 22, n. 7, p. 1107–1120, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) D3172-13, Standard practice for proximate analysis of coal and coke, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) D3173/D3173M-17a, Standard test method for moisture in the analysis sample of coal and coke, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) D3174-12(2018), Standard test method for ash in the analysis sample of coal and coke, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) D3175-18, Standard test method for volatile matter in the analysis sample of coal and coke, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.

AMEYAW, B.; YAO, L.; OPPONG, A.; AGYEMAN, J. K. Investigating, forecasting and proposing emission mitigation pathways for CO₂ emissions from fossil fuel combustion only: A case study of selected countries. **Energy Policy**, v. 130, n. 2006, p. 7–21, 2019.

ASIEDU, A.; DAVIS, R.; KUMAR, S. Catalytic transfer hydrogenation and characterization of flash hydrolyzed microalgae into hydrocarbon fuels production (jet fuel). **Fuel**, v. 261, p. 116440, 2020.

BACH, Q.; NGOC, T.; TRAN, K.; BAO, N.; THI, D. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass torrefied in various atmospheres. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 72–78, 2017.

BASSILAKIS, R.; CARANGELO, R. M.; WÓJTOWICZ, M. A. TG-FTIR analysis of biomass pyrolysis. **Fuel**, v. 80, p. 1765–1786, 2001.

BOUMANCHAR, I.; CHHITI, Y.; EZZAHRAE, F.; ALAOUI, M.; EL, A.; SAHIBED-DINE, A.; BENTISS, F.; JAMA, C.; BENSITEL, M. Effect of materials mixture on the higher heating value: Case of biomass, biochar and municipal solid waste. **Waste Management**, v. 61, p. 78–86, 2017.

BRANCA, C.; ALBANO, A.; BLASI, C. DI. Critical evaluation of global mechanisms of wood devolatilization. **Thermochimica Acta**, v. 429, p. 133–141, 2005.

BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation of lignin – a Review. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 44, n. 9, p. 353–363, 2010.

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

BRILLARD, A.; BRILHAC, J. F. Improvements of global models for the determination of the kinetic parameters associated to the thermal degradation of lignocellulosic materials under low heating rates. **Renewable Energy**, v. 146, p. 1498–1509, 2020.

CADOTTE, M. W.; CARDINALE, B. J.; OAKLEY, T. H. Evolutionary history and the effect of biodiversity on plant productivity. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 105, n. 44, p. 17012–17017, 2008.

CAOVILLA, A.; RIGO, R. T.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. Estudo e caracterização da zeólita OFF tipo T empregando diferentes fontes de silício. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1818–1821, 2015.

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.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis. **Energy & Fuels**, v. 18, n. 12, p. 590–598, 2004.

DAI, L.; WANG, L. Y.; YUAN, T. Q.; HE, J. Study on thermal degradation kinetics of cellulose-graft-poly(L-lactic acid) by thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 99, n. 1, p. 233–239, 2014.

DEMIRBAS, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 42, n. 11, p. 1357–1378, 2001.

DEMIRBAS, A. Relationships between lignin contents and fixed carbon contents of biomass samples. **Energy Conversion and Management**, v. 44, p. 1481–1486, 2003.

_____. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 8, p. 2106–2116, 2008.

DEMIRBAS, A.; DEMIRBAS, A. H. Estimating the calorific values of lignocellulosic fuels. **Energy Exploration & Exploitation**, v. 22, n. 2, p. 135–143, 2004.

EGGERT, H.; GREAGER, M. Promoting second generation biofuels: Does the first generation pave the road? **Energies**, v. 7, n. 7, p. 4430–4445, 2014.

EGUIZÁBAL, A.; LEMUS, J.; PINA, M. P. On the incorporation of protic ionic liquids imbibed in large pore zeolites to polybenzimidazole membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 222, p. 483–492, 2013.

EL-HENDAWY, A.-N. A. Variation in the FTIR spectra of a biomass under impregnation , carbonization and oxidation conditions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 75, p. 159–166, 2006.

GERBENS-LEENES, P. W. Green, blue and grey bioenergy water footprints, a comparison of feedstocks for bioenergy supply in 2040. **Environmental Processes**, v. 5, n. 1, p. 167–180, 2018.

GUEDES, C. L. B.; ADÃO, D. C.; QUESSADA, T. P.; BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; MAURO, E. DI; PÉREZ, J. M. M.; ROCHA, J. D. Evaluation of biofuel derived from lignocellulosic biomass fast pyrolysis bio-oil for use. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 781–786, 2010.

GUO, J.; LUA, A. C. Kinetic study on pyrolytic process of oil-palm solid waste using two-step consecutive reaction model. **Biomass and Bioenergy**, v. 20, n. 3, p. 223–233, 2001.

GUO, Q.; WU, M.; WANG, K.; ZHANG, L.; XU, X. Catalytic hydrodeoxygenation of algae bio-oil over bimetallic Ni-Cu/ZrO₂ catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 3, p. 890–899, 2015.

GUPTA, S.; ALAM, I.; KHAN, T. S.; HAIDER, M. A. Mechanistic approaches toward rational design of a heterogeneous catalyst for ring-opening and deoxygenation of biomass-derived cyclic compounds. **Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, p. 10165–10181, 2019.

GUREVICH MESSINA, L. I.; BONELLI, P. R.; CUKIERMAN, A. L. In-situ catalytic pyrolysis of peanut shells using modified natural zeolite. **Fuel Processing Technology**, v. 159, p. 160–167, 2017.

HAMMER, N. L.; GARRIDO, R. A.; STARCEVICH, J.; COE, C. G.; SATRIO, J. A. Two-step pyrolysis process for producing high quality bio-oils. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 43, p. 10629–10637, 2015.

HARTGERS, W. A.; DAMSTIC, J. S. S.; LEEUW, J. W. DE. Flash pyrolysis of silicon-

bound hydrocarbons. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 20, p. 141–150, 1991.

HAVLÍK, P. *et al.* Global land-use implications of first and second generation biofuel targets. **Energy Policy**, v. 39, n. 10, p. 5690–5702, 2011.

HIRST, E. L. The chemical structure of the hemicelluloses. **The Scientific Journal of IUPAC**, v. 2, n. 2, p. 53–66, 2009.

HU, X.; GHOLIZADEH, M. Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage. **Journal of Energy Chemistry**, v. 39, p. 109–143, 2019.

HUANG, M. R.; LI, X. G. Thermal degradation of cellulose and cellulose esters. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 68, n. 2, p. 293–304, 1998.

HUANG, Y.; LO, S. Predicting heating value of lignocellulosic biomass based on elemental analysis. **Energy**, v. 191, p. 116501, 2020.

IMRAN, A.; BRAMER, E. A.; SESHAN, K.; BREM, G. Catalytic flash pyrolysis of biomass using different types of zeolite and online vapor fractionation. **Energies**, v. 9, n. 3, p. 1–17, 2016.

JENKINS, B. M.; BAXTER, L. L.; MILES, T. R.; MILES, T. R. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 54, n. 1–3, p. 17–46, 1998.

JOURABCHI, S. A.; GAN, S.; KIAT, H. N. Comparison of conventional and fast pyrolysis for the production of *Jatropha curcas* bio-oil. **Applied Thermal Engineering**, v. 99, p. 160–168, 2016.

KHAN, N.; CLARK, I.; SÁNCHEZ-MONEDERO, M. A.; SHEA, S.; MEIER, S.; QI, F.; KOOKANA, R. S.; BOLAN, N. Physical and chemical properties of biochars co-composted with biowastes and incubated with a chicken litter compost. **Chemosphere**, v. 142, p. 14–23, 2016.

KHAWAM, A.; FLANAGAN, D. R. Solid-state kinetic models : Basics and mathematical fundamentals. **Journal of Physical Chemistry**, v. 110, n. 35, p. 17315–17328, 2006.

KHIARI, B.; GHOUA, I.; IBN, A.; AMINE, A.; JELLALI, S. Kenaf stems: Thermal characterization and conversion for biofuel and biochar production. **Fuel**, v. 262, p. 116654, 2019.

KIM, J. R.; KIM, Y. A.; YOON, J. H.; PARK, D. W.; WOO, H. C. Catalytic degradation of polypropylene: Effect of dealumination of clinoptilolite catalyst. **Polymer Degradation and Stability**, v. 75, n. 2, p. 287–294, 2002.

KIM, S. H.; KIM, Y. S.; KIM, Y. S. Investigation of thermodynamic parameters in the thermal decomposition of plastic waste - waste lube oil compounds. **Environmental Science Technology**, v. 44, n. 13, p. 5313–5317, 2010.

KONDO, T.; SAWATARI, C. A Fourier transform infra-red spectroscopic analysis of the character of hydrogen bonds in amorphous cellulose. **Polymer**, v. 37, n. 3, p. 393–399, 1996.

KUMAR, R.; STREZOV, V.; LOVELL, E.; KAN, T.; WELDEKIDAN, H.; HE, J.; DASTJERDI, B.; SCOTT, J. Bio-oil upgrading with catalytic pyrolysis of biomass using Copper/zeolite-Nickel/zeolite and Copper-Nickel/zeolite catalysts. **Bioresource Technology**, v. 279, p. 404–409, 2019.

KWON, S.-M.; JANG, J.-H.; LEE, S.-H.; PARK, S.-B.; KIM, N.-H. Change of heating value , pH and FT-IR spectra of charcoal at different carbonization temperatures. **Journal of the Korean Wood Science and Technology**, v. 41, n. 5, p. 440–446, 2013.

LI, K. Y.; HUANG, X.; FLEISCHMANN, C.; REIN, G.; JI, J. Pyrolysis of medium-density fiberboard: Optimized search for kinetics scheme and parameters via a genetic algorithm driven by Kissinger's method. **Energy and Fuels**, v. 28, n. 9, p. 6130–6139, 2014.

LI, Z.; ZHAO, W.; MENG, B.; LIU, C.; ZHU, Q.; ZHAO, G. Kinetic study of corn straw pyrolysis: Comparison of two different three-pseudocomponent models. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 16, p. 7616–7622, 2008.

LIBARDI, B. P.; XAVIER, T. P.; LIRA, T. S.; BARROZO, M. A. S. Fluid dynamic analysis for pyrolysis of macadamia shell in a conical spouted bed. **Powder Technology**, v. 299, p. 210–216, 2016.

LISSETH, C. *et al.* Characterization of residual biomasses from the coffee production chain and assessment the potential for energy purposes. **Biomass and Bioenergy**, v. 120, p. 68–76, 2019.

LIU, C.; WANG, H.; KARIM, A. M.; SUN, J.; WANG, Y. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7594–7623, 2014.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001.

MA, J.; LUO, H.; LI, Y.; LIU, Z.; LI, D.; GAI, C.; JIAO, W. Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of the hydrochars derived from co-hydrothermal carbonization of sawdust and sewage sludge using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 282, p. 133–141, 2019.

MA, L.; WANG, T.; LIU, Q.; ZHANG, X.; MA, W.; ZHANG, Q. A review of thermal-chemical conversion of lignocellulosic biomass in China. **Biotechnology Advances**, v. 30, n. 4, p. 859–873, 2012.

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, v. 31, p. 1–10, 2003.

MAIA, C. M. B. DE F.; ARAÚJO, L. F.; MADARI, B. E.; GAIOSO, F. DE L.; GUITOKU, M.; ALHO, C. F. B. V. Casca de macadâmia (*Macadamia integrifolia*) e seu potencial para a produção de biocarvões. **Comunicado Técnico 301**, p. 1–6, 2012.

MALLICK, D.; KUMAR, M.; MAHANTA, P.; MOHOLKAR, V. S. Discernment of synergism in pyrolysis of biomass blends using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 261, p. 294–305, 2018.

MANDAL, S.; THANGARAJAN, R.; BOLAN, N. S.; SARKAR, B.; KHAN, N.; OK, Y. S.; NAIDU, R. Biochar-induced concomitant decrease in ammonia volatilization and increase in nitrogen use efficiency by wheat. **Chemosphere**, v. 142, p. 120–127, 2016.

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

MINATO, J.; KIM, Y. J.; YAMADA, H.; WATANABE, Y.; YOKOYAMA, S.; CHO, S. B.; KOMATSU, Y.; GEOFFREY, W. Alkali-hydrothermal modification of air-classified korean natural zeolite and their ammonium adsorption behaviors. **Separation Science and Technology**, v. 39, n. 16, p. 3739–3751, 2004.

MISKOLCZI, N.; BARTHA, L.; DEÁK, G.; JÓVER, B.; KALLÓ, D. Thermal and thermo-catalytic degradation of high-density polyethylene waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, n. 2, p. 235–242, 2004.

MOHAMED, B. A.; BI, X.; EMAM, A. E.; ELLIS, N.; KIM, C. S. Engineered biochar from microwave-assisted catalytic pyrolysis of switchgrass for increasing water-holding capacity and fertility of sandy soil. **Science of The Total Environment**, v. 566–567, p. 387–397, 2016.

MOHAMED, B. A.; ELLIS, N.; KIM, C. S.; BI, X. The role of tailored biochar in increasing plant growth, and reducing bioavailability, phytotoxicity, and uptake of heavy metals in contaminated soil. **Environmental Pollution**, v. 230, p. 329–338, 2017.

MOHAMED, B. A.; ELLIS, N.; SOO, C.; BI, X. Understanding catalytic effects of bentonite / clinoptilolite on biomass pyrolysis. **Renewable Energy**, v. 142, p. 304–315, 2019.

MOHAMED, B. A.; KIM, C. S.; ELLIS, N.; BI, X. Microwave-assisted catalytic pyrolysis of switchgrass for improving bio-oil and biochar properties. **Bioresource Technology**,

v. 201, p. 121–132, 2016.

MÜSELLIM, E.; TAHIR, M. H.; AHMAD, M. S.; CEYLAN, S. Thermokinetic and TG / DSC-FTIR study of pea waste biomass pyrolysis. **Applied Thermal Engineering**, v. 137, p. 54–61, 2018.

NASIRI-ARDALI, M.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A. A comprehensive study on the kinetics and thermodynamic aspects of batch and column removal of Pb (II) by the clinoptilolite – glycine adsorbent. **Materials Chemistry and Physics**, v. 240, p. 122–142, 2020.

NHUCHHEN, D. R.; SALAM, P. A. Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis : A new approach. **Fuel**, v. 99, p. 55–63, 2012.

NIGAM, P. S.; SINGH, A. Production of liquid biofuels from renewable resources. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, n. 1, p. 52–68, 2011.

NUNES, A. P.; TEIXEIRA, L. F.; GRACIELLY, A.; COLEN, N. Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato**, v. 15, n. 24, p. 105–212, 2014.

OBANDO, D. S.; GUALDRON, M. A.; RENO, M. L. G.; LORA, E. E. S. Techno-economic indicators for the thermochemical and biochemical routes for biofuels production using sugarcane bagasse as feedstock. **Zuckerindustrie**, v. 135, n. 10, p. 601–606, 2010.

ORA, M. D.; JENSEN, P. A.; JENSEN, A. D. Suspension combustion of wood : influence of pyrolysis conditions on char yield , morphology , and reactivity. **Energy and Fuels**, v. 22, n. 8, p. 2955–2962, 2008.

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

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel**, v. 84, p. 487–494, 2005.

PATTIYA, A.; TITILLOYE, J. O.; BRIDGWATER, A. V. Evaluation of catalytic pyrolysis of cassava rhizome by principal component analysis. **Fuel**, v. 89, n. 1, p. 244–253, 2010.

PIMENTEL, L. D.; SANTOS, C. E. M. DOS; WAGNER JÚNIOR, A.; SILVA, V. A.; BRUCKNER, C. H. Estudo de viabilidade econômica na cultura da noz-macadâmia no Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 29, n. 3, p. 500–507, 2008.

PIZA, P. L. B. DE T.; MORIYA, L. M. Cultivo da macadâmia no Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 36, n. 1, p. 39–45, 2014.

aPÜTÜN, E.; UZUN, B. B.; PÜTÜN, A. E. Production of bio-fuels from cottonseed cake by catalytic pyrolysis under steam atmosphere. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 6, p. 592–598, 2006.

aPÜTÜN, E.; UZUN, B. B.; PÜTÜN, A. E. Fixed-bed catalytic pyrolysis of cotton-seed cake: Effects of pyrolysis temperature, natural zeolite content and sweeping gas flow rate. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 5, p. 701–710, 2006.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. **Fuel**, v. 75, n. 8, p. 54–55, 1999.

RIAZA, J.; MASON, P.; JONES, J. M.; GIBBINS, J.; CHALMERS, H. High temperature volatile yield and nitrogen partitioning during pyrolysis of coal and biomass fuels. **Fuel**, v. 248, p. 215–220, 2019.

RODRIGUES, D. A.; FREITAS, R. R. DE; LIRA, T. S. DE; XAVIER, P. Utilização dos resíduos provenientes do beneficiamento da noz macadâmia: uma revisão sistemática. **Brazilian Journal of Production Engineering**, v. 2, n. 3, p. 1–13, 2016.

RODRIGUES, D. A.; FREITAS, R. R. DE; LIRA, T. S. DE; XAVIER, T. P. Analysis of the implementation of a pyrolysis plant of macadamia nutshell. **Brazilian Journal of Production Engineering**, v. 2, p. 1–11, 2016.

ROS, J.; NAGELHOUT, D.; MONTFOORT, J. New environmental policy for system innovation: Casus alternatives for fossil motor fuels. **Applied Energy**, v. 86, n. 2, p. 243–250, 2009.

ROTSATCHAKUL, P. R.; CHAISERI, S. I.; CADWALLADER, K. E. R. Identification of characteristic aroma components of thai fried chili paste. **Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 528–536, 2008.

SALAN, T.; ALMA, M. H.; ALTUNTAŞ, E. The fuel properties of pyrolytic oils obtained from catalytic pyrolysis of non-recyclable pulper rejects using activated natural minerals. **Energy Sources**, v. 41, n. 12, p. 1460–1473, 2019.

SANTOS, K. G.; LOBATO, F. S.; LIRA, T. S.; MURATA, V. V.; BARROZO, M. A. S. Sensitivity analysis applied to independent parallel reaction model for pyrolysis of bagasse. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 11, p. 1989–1996, 2012.

SENCHENYA, I. N.; KAZANSKII, V. B.; BERAN, S. Quantum chemical study of the effect of the structural characteristics of zeolites on the properties of their bridging hydroxyl groups. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 26, n. 2, p. 31–36, 1984.

SETTER, C.; SILVA, F. T. M.; ASSIS, M. R.; ATAÍDE, C. H.; TRUGILHO, P. F.; OLIVEIRA, T. J. P. Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the

solid and liquid fractions. **Fuel**, v. 261, p. 116420–116431, 2020.

SHAFIEE, S.; TOPAL, E. When will fossil fuel reserves be diminished? **Energy Policy**, v. 37, n. 1, p. 181–189, 2009.

SHAO, S.; ZHANG, X.; HU, C.; CAI, Y.; DONG, L.; ZHANG, J.; LI, X. Catalytic upgrading of pyrolysis vapor from rape straw in a vacuum pyrolysis system over La/HZSM-5 with hierarchical structure. **Bioresource Technology**, v. 259, p. 191–197, 2018.

SHEN, D.; ZHANG, L.; XUE, J.; GUAN, S.; LIU, Q.; XIAO, R. Thermal degradation of xylan-based hemicellulose under oxidative atmosphere. **Carbohydrate Polymers**, v. 127, p. 363–371, 2015.

SHENG, C.; AZEVEDO, J. L. T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, p. 499–507, 2005.

SHINZATO, M. C.; MONTANHEIRO, T. J.; JANASI, V. D. A.; NEGRI, F. D. A.; YAMAMOTO, J. K.; ANDRADE, S. Caracterização tecnológica das zeólitas naturais associadas às rochas eruptivas da Formação Serra Geral, na região de Piraju-Ourinhos (SP). **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38, n. 3, p. 525–532, 2008.

SHRESTHA, D. S.; STAAB, B. D.; DUFFIELD, J. A. Biofuel impact on food prices index and land use change. **Biomass and Bioenergy**, v. 124, p. 43–53, 2019.

SHUKRY, N.; ISHAK, F.; SEFAIN, Z. DTA study of thermal-degradation of bagasse and rice straw hemicelluloses. **Journal of Thermal Analysis**, v. 37, n. 5, p. 915–926, 1991.

SILVA, E. T.; SPACINO, K. R.; SILVA, L. R. C.; ROMAGNOLI, É. S.; ANGILELLI, K. G.; BORSATO, D. Modelling of relative protection factor of antioxidants TBHQ, BHT and BHA in mixture with biodiesel. **Acta Scientiarum Technology**, v. 40, p. 1807–8664, 2018.

SILVA, J. E.; CALIXTO, G. Q.; ALMEIDA, C. C. DE; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; FREITAS, J. C. O.; BRAGA, R. M. Energy potential and thermogravimetric study of pyrolysis kinetics of biomass wastes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 137, n. 5, p. 1635–1643, 2019.

SILVA, R. A.; VIANA, M. M.; MOHALLEM, N. D. S. Caracterização textural, morfológica e estrutural de catalisadores automotivos novos e usados. **Cerâmica**, v. 55, p. 170–176, 2009.

STREZOV, V.; PATTERSON, M.; ZYMLA, V.; FISHER, K.; EVANS, T. J.; NELSON, P. F. Fundamental aspects of biomass carbonisation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, n. 2, p. 91–100, 2007.

SUN, R.; LAWTHOR, J. M.; BANKS, W. B. A tentative chemical structure of wheat straw lignin. **Industrial Crops and Products**, v. 6, n. 1, p. 1–8, 1997.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808–818, 2001.

THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; ADHIKARI, S.; CHATTANATHAN, S. A.; GUPTA, R. B. Catalytic pyrolysis of green algae for hydrocarbon production using H +ZSM-5 catalyst. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 150–157, 2012.

THIPKHUNTHOD, P.; MEEYOO, V.; RANGSUNVIGIT, P.; KITIYANAN, B.; SIEMANOND, K.; RIRKSOMBOON, T. Predicting the heating value of sewage sludges in Thailand from proximate and ultimate analyses. **Fuel**, v. 84, p. 849–857, 2005.

TREACY, M. . M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites** Princeton, New JerseyElsevier, , 2001. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases/>>

VARHEGYI, G.; SZABO, P.; TILL, F.; ZELEI, B.; ANTAL, M. J.; DAI, X. TG, TG-MS and FTIR characterization of high-yield biomass charcoals. **Energy & Fuels**, v. 12, n. 6, p. 969–974, 1998.

VASQUEZ, M. P.; SILVA, J. N. C. DA; SOUZA JR., M. B. DE; PEREIRA JR., N. Enzymatic hydrolysis optimization to ethanol production by simultaneous saccharification and fermentation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 136, n. 12, p. 141–153, 2007.

WARD, R. L.; MCKAGUET, H. L. Clinoptilolite and Heulandite structural differences as revealed by multinuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 4, p. 1232–1237, 1994.

WISOKINSKA, Z. Sustainable development in the european union and world economy-main selected aspects. **Comparative Economic Research**, v. 14, n. 3, p. 25–53, 2011.

WU, W.; MEI, Y.; ZHANG, L.; LIU, R.; CAI, J. Effective activation energies of lignocellulosic biomass pyrolysis. **Energy and Fuels**, v. 28, n. 6, p. 3916–3923, 2014.

XIE, H.; YU, Q.; DUAN, W.; WANG, K.; LI, X.; SHI, X. Pyrolysis characteristics and kinetics of lignin derived from three agricultural wastes. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 5, n. 6, p. 1–11, 2013.

XU, Y.; CHEN, B. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 485–493, 2013.

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

ZABANIOTOU, A.; IOANNIDOU, O.; SKOULOU, V. Rapeseed residues utilization for energy and 2nd generation biofuels. **Fuel**, v. 87, n. 8, p. 1492–1502, 2008.

ZHANG, H.; SHAO, S.; LUO, M.; XIAO, R. The comparison of chemical liquid deposition and acid dealumination modified ZSM-5 for catalytic pyrolysis of pinewood using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. **Bioresource Technology**, v. 244, p. 726–732, 2017.

ZHANG, W.; HUANG, S.; WU, S.; WU, Y.; GAO, J. Ash fusion characteristics and gasification activity during biomasses co-gasification process. **Renewable Energy**, v. 147, p. 1584–1594, 2020.

ZHENG, M.; LI, X.; NIE, F.; GUO, L. Investigation of overall pyrolysis stages for liulin bituminous coal by large-scale reaxFF molecular dynamics. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 4, p. 3675–3683, 2017.