

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

TIAGO AGRIZZI

**PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DA PIRÓLISE DE CASCA DE COCO EM
LEITO FIXO**

SÃO MATEUS
2018

TIAGO AGRIZZI

**PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DA PIRÓLISE DE CASCA DE COCO EM
LEITO FIXO**

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

Orientadora: Profa. Dra. Taisa Shimosakai de Lira

Coorientador: Prof. Dr. Thiago Padovani Xavier

SÃO MATEUS

2018

TIAGO AGRIZZI

**PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DA PIRÓLISE DE CASCA DE
COCO EM LEITO FIXO**

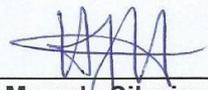
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia.

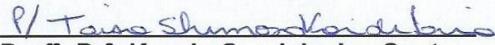
Aprovada em 23 de março de 2018.

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
Coorientador


Prof. Dr. Marcelo Silveira Bachelos
Universidade Federal do Espírito Santo


Prof.^a. Dr.^a. Kassia Graciele dos Santos
Universidade Federal do Triângulo
Mineiro

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

Agrizzi, Tiago, 1991-
A279p Produção de bio-óleo a partir da pirólise de casca de coco em
 leito fixo / Tiago Agrizzi. – 2018.
 95 f. : il.

Orientador: Taisa Shimosakai de Lira.

Coorientador: Thiago Padovani Xavier.

Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal
do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Energia - Fontes alternativas. 2. Biomassa. 3. Pirólise. I.
Lira, Taisa Shimosakai. II. Xavier, Thiago Padovani. III.
Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Universitário
Norte do Espírito Santo. IV. Título.

CDU: 620.9

Dedico este trabalho aos meus pais,
que mesmo sem oportunidade de estudar,
não mediram esforços para apoiar
meus projetos de vida.
A minha noiva, Ligia, pela paciência,
amor e companherismos.
Esta conquista também é de vocês!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre estar comigo, me abençoando e protegendo em todos os momentos e dando forças para alcançar meus objetivos.

Aos meus pais, Idalino e Sônia, meu irmão, Ricardo e minha noiva, Ligia, por todo amor incondicional. Sem a ajuda de vocês esse trabalho não aconteceria.

A minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Taisa Shimosakai de Lira, por sua paciência, confiança, compreensão, disponibilidade, dedicação e transmissão de conhecimento durante a execução deste trabalho.

Ao co-orientador Thiago Padovani Xavier, por toda contribuição nas análises instrumentais desse trabalho. Os avaliadores dessa dissertação, Marcelo Silveira Bachelos e Kassia Graciele do Santos por toda contribuição acadêmica.

Aos meus amigos, pela amizade e carinho, em especial Brunela, Mariana e Letícia, pelo companheirismo e por me ajudarem durante todo este período no suporte da parte técnica e experimental do trabalho.

A aluna de IC, Fernanda, pela contribuição nos experimentos de pirólise no laboratório de eficiência energética da Universidade Federal do Espírito Santo – São Mateus.

A todos vocês, muito obrigado.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao tamanho original”

(Albert Einstein)

RESUMO

A exploração de recursos energéticos é fundamental para o desenvolvimento econômico dos países, pois a matriz energética diversificada garante fornecimento interno e mitiga a dependência de importação de energia. Cerca de 81% da demanda energética mundial é proveniente de combustíveis fósseis, os quais serão uma fonte escassa no futuro, além de sua exploração acarretar em diversos problemas ambientais. Diante disso, a exploração da biomassa como fonte renovável de energia é destacada. Nesse contexto, a pirólise apresenta-se como uma tecnologia com potencial para conversão de biomassa em produtos energéticos. Assim, propôs-se neste trabalho um estudo do comportamento do rendimento dos produtos formados na pirólise convencional da casca de coco verde em um reator de leito fixo a partir de um planejamento fatorial 3^2 . Na primeira etapa, a biomassa foi caracterizada através da composição lignocelulósica, análise imediata, análise elementar, fluorescência de raio X e espectroscopia vibracional por infravermelho. Na segunda etapa, foram avaliados a cinética de degradação térmica da casca de coco a partir das análises termogravimétricas e modelos cinéticos disponíveis na literatura. E por fim, foi realizada a pirólise convencional em reator de leito fixo e a identificação dos compostos no bio-óleo por cromatografia gasosa acoplada a detector de espectrometria de massas. O poder calorífico da casca de coco foi estimado em 17,3-18,01 MJ/kg, evidenciando seu potencial de exploração na geração energia térmica. Os modelos cinéticos isoconversionais de Ozawa, Starink e K-A-S foram representativos para o processo. A energia de ativação encontrada para casca de coco através dos modelos cinéticos foi entre 75,95 e 84,51 kJ/mol. A temperatura e o diâmetro de partícula influenciaram no rendimento dos produtos da pirólise convencional em um reator de leito fixo. A maximização do rendimento do bio-óleo, 49,45%, foi obtido na corrida 7 com temperatura de 773,15K e diâmetro equivalente de partículas igual a 2,394 mm. A caracterização da fração orgânica do bio-óleo apresentou a classe dos fenóis majoritariamente, que podem ser explorados na indústria química e farmacêutica. A pirólise da casca de coco é uma alternativa para exploração desse resíduo agrícola.

Palavras Chaves: Biomassa residual. Reator. Diâmetro de partícula. Temperatura.

ABSTRACT

The exploitation of energy resources is fundamental for the economic development of the countries, as the diversified energy matrix guarantees internal supply and mitigates the dependence on energy imports. About 81% of the world's energy demand comes from fossil fuels, which will be a scarce source in the future, and its exploitation will lead to several environmental problems. In view of this, the exploitation of biomass as a renewable energy source is highlighted. In this context, pyrolysis presents like a technology with potential for the conversion of biomass into energy products. Thus, a study of the behavior of the yield of the products formed in the conventional pyrolysis of the green coconut shell in a fixed-bed reactor was carried out from a factorial design 3². In the first stage, the biomass was characterized by the lignocellulosic composition, of the immediate analysis, elemental analysis, X-ray fluorescence and infrared vibrational spectroscopy. In the second stage, the thermal degradation kinetics of the coconut shell were evaluated from the thermogravimetric analyzes, the kinetic models available in the literature and the conventional pyrolysis was performed in a fixed bed reactor. Finally, the identification of the compounds in the bio-oil from pyrolysis was done by gas chromatography coupled to mass spectrometry detector. The calorific value of coconut husk, of 18.01 MJ/kg, 17.3 MJ/kg and 17.93 MJ/kg, was similar using different methodologies. The coconut shell has exploration potential in the generation of thermal energy. The isoconversion kinetic models of Ozawa, Starink and K-A-S were representative for the process. The activation energy found for coconut shell through kinetic models was between 75.95 and 84.51 kJ/mol. The temperature and particle diameter influenced the yield of conventional pyrolysis products in a fixed bed reactor. The maximization of the yield of the bio-oil, 49.45%, was obtained in run 7 with a temperature of 773.15K and an equivalent particle diameter of 2.394 mm. The characterization of the organic fraction of the bio-oil presented the class of the phenols mainly, that can be explored in the chemical and pharmaceutical industry. Coconut shell pyrolysis is an alternative for the exploitation of this agricultural residue.

Key words: Residual biomass. Reactor. Diameter of the particle. Temperature

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Oferta interna de energia no Brasil em 2015.....	16
Figura 2.1	Principais partes do coco verde.....	19
Figura 2.2	Principais substâncias do bio-óleo da pirólise da celulose.....	27
Figura 2.3	Principais substâncias do bio-óleo da pirólise da hemicelulose...	28
Figura 2.4	Principais substâncias do bio-óleo da pirólise da lignina.....	30
Figura 2.5	Representação do mecanismo de pirólise em uma partícula de biomassa	32
Figura 3.1	Diâmetros médios da casca de coco.....	38
Figura 3.2	Esquema do volume de controle do processo de pirólise de uma amostra submetida ao analisador termogravimétrico	45
Figura 3.3	Esquema da unidade de reações de pirólise convencional em leito fixo.....	49
Figura 4.1	Espectro de infravermelho da casca de coco.....	59
Figura 4.2	Curva experimental da taxa de perda de massa (DTG) em função da temperatura, a diferentes taxas de aquecimento, para a casca de coco	63
Figura 4.3	Curvas do ensaio da casca de coco a uma taxa de 50 K/min.....	63
Figura 4.4	Regressões lineares para os métodos isoconversionais em diferentes conversões: (a) Ozawa (b) Starink, (c) K-A-S.....	65
Figura 4.5	Superfície de resposta para o rendimento da fração do bio-óleo do produto de pirólise em função da temperatura e do diâmetro de partícula.....	72
Figura B.1	Cromatograma dos compostos do bio-óleo referente a temperatura de 673,15 K e diâmetro inferior de peneira 1,18 mm.	93
Figura B.2	Cromatograma dos compostos do bio-óleo referente a temperatura de 673,15 K e diâmetro inferior de peneira 1,18 mm.	93
Figura B.3	Cromatograma dos compostos do bio-óleo referente a temperatura de 773,15 K e diâmetro inferior de peneira 1,18 mm.	94

Figura B.4 Cromatograma dos compostos do bio-óleo referente a temperatura de 773,15 K e diâmetro inferior de peneira 1,70 mm.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Área plantada com coqueiros (milhões de hectares) e quantidade produzida de coco (milhões de toneladas) de 1970 – 2014 no mundo.....	21
Tabela 2.2	Produção de coco, área plantada e produtividade dos principais estados brasileiros produtos em 2015.....	22
Tabela 2.3	Condições típicas de pirólise e os principais produtos obtidos....	33
Tabela 2.4	Principais tipos de reatores utilizados para pirólise de biomassa.....	36
Tabela 3.1	Equações correspondentes aos diferentes métodos isoconversionais.....	48
Tabela 3.2	Variáveis e níveis que serão utilizados nos experimentos.....	51
Tabela 3.3	Matriz do planejamento para reações de pirólise em leito fixo....	51
Tabela 3.4	Condições operacionais do GC-MS.....	53
Tabela 4.1	Resultados da análise da composição lignocelulósica da casca de coco e valores de referências encontrados na literatura.....	54
Tabela 4.2	Resultados da análise elementar da casca de coco verde e valores da literatura.....	55
Tabela 4.3	Resultados da análise imediata da casca de coco e valores de referências encontrados na literatura.....	57
Tabela 4.4	Poder calorífico da casca de coco e valores.....	58
Tabela 4.5	Porcentagem de inorgânicos identificados e quantificados na casca de coco antes da pirólise e valores encontrados na literatura.....	61
Tabela 4.6	Porcentagem de óxidos identificados e quantificados na casca de coco antes da pirólise e valores encontrados na literatura.....	61
Tabela 4.7	Energias de ativação e coeficientes de correlação para os valores de conversão de 20 a 80% calculada pelos métodos Osawa, Starink e K-A-S.....	67
Tabela 4.8	Resultados experimentais da pirólise da casca de coco.....	69
Tabela 4.9	Efeitos das variáveis temperatura e tamanho de partícula sobre o rendimento da fração líquida ($R^2 = 0,95$)	71

Tabela 4.10	Compostos identificados no cromatograma para corrida 1 (T= 673,15K e dp =1,18mm)	73
Tabela 4.11	Compostos identificados no cromatograma para corrida 3 (T= 673,15K e dp =1,70mm)	73
Tabela 4.12	Compostos identificados no cromatograma para corrida 7 (T= 773,15K e dp =1,18mm)	74
Tabela 4.13	Compostos identificados no cromatograma para corrida 9 (T= 773,15K e dp =1,70mm)	74

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO	19
2.1	O COCO.....	19
2.1.1	O Coqueiro e o fruto.....	19
2.1.2	Resíduo de coco	22
2.2	BIOMASSA	24
2.2.1	Aspectos gerais	24
2.2.2	Composição da biomassa lignocelulósica.....	25
2.3	PIRÓLISE.....	31
2.3.1	Definição e classificação	31
2.3.2	Principais parâmetros operacionais	33
2.3.3	Principais tipos de reatores para a pirólise de biomassa.....	34
3	METODOLOGIA	38
3.1	OBTENÇÃO E PREPARO DA AMOSTRA.....	38
3.2	CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA.....	39
3.2.1	Análise Lignocelulósica	39
3.2.2	Análise Elementar.....	41
3.2.3	Análise Imediata	41
3.2.4	Poder Calorífico	43
3.3	ANÁLISE POR ESPECTROFOTOMETRIA DE INFRAVERMELHO	44
3.4	ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX).....	44
3.5	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA	45
3.5.1	Análise Termogravimétrica.....	45
3.5.2	Modelo Cinético de Devolatização	45
3.6	PIRÓLISE EM LEITO FIXO.....	49
3.6.1	Unidade Experimental	49
3.6.2	Procedimento experimental.....	49
3.6.3	Planejamento Experimental	50
3.6.4	Identificação dos componentes do bio-óleo	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA.....	54
4.2	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA	62

4.3	PIRÓLISE EM LEITO FIXO.....	68
5	CONCLUSÕES.....	76
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78
	APÊNDICE A.....	92
	APÊNDICE B.....	93

1 INTRODUÇÃO

A energia é vital para o desenvolvimento econômico de todos países (BILGILI e OZTURKB, 2016). De acordo com o Agência Internacional de Energia (IEA), o consumo energético mundial dobrou de 1970 a 2000 e aumentou cerca de 26% entre 2000 e 2010.

Cerca de 81% da demanda energética mundial é suprida por fontes provenientes de combustíveis fósseis (IEA, 2016). A escassez dessas fontes energéticas é prevista no futuro (BILGILI *et al.*, 2016). A queima do petróleo, gás natural e carvão emite o gás carbônico (CO₂), que é responsável por problemas ambientais, como o aquecimento global e as alterações climáticas (SABOORI e SULAIMAN, 2013; NEJAT *et al.*, 2015).

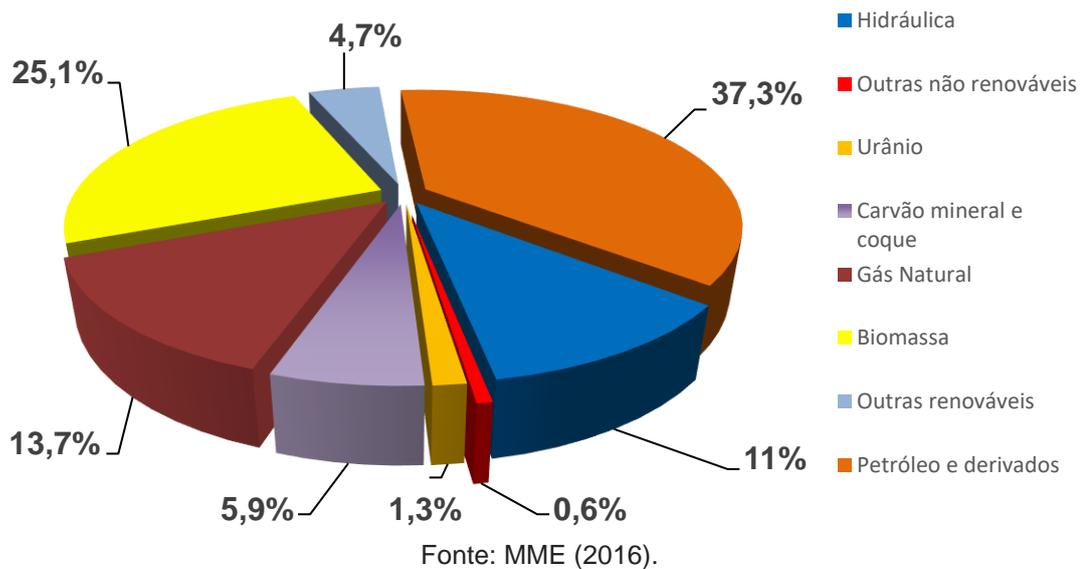
A segurança energética e a poluição ambiental são os principais fatores que sustentam a ideia de exploração de fontes alternativas de energia. Entre todas as fontes energéticas disponíveis, a biomassa apresenta grande potencial de exploração bioenergética (SCHULZE *et al.*, 2012; MITCHELL; HARMON e O'CONNELL, 2012; SCHUELER *et al.*, 2013).

A energia obtida a partir da biomassa apresenta vantagens ambientais, econômicas e políticas como fonte de exploração energética (WANG *et al.*, 2014). Tal fato deve-se a diversidade de fontes de biomassa exploradas no mundo (TESKE *et al.*, 2011), a redução da importação do petróleo de países com instabilidade política (MCCARL; MAUNG e SZULCZYK, 2010) e, conseqüentemente, a redução os déficits comerciais (HOEKMAN, 2009).

Vale salientar que, a exploração da bioenergia a partir da biomassa garante a diversidade da matriz energética, diminuindo a dependência de outras fontes e garantindo a segurança energética nacional (KOPPEJAN e VAN LOO, 2012; BROWN e HUNTINGTON, 2008). Além disso, esta promove o aquecimento da economia da zona rural, principalmente em países em desenvolvimento (DEMIRBAS; BALAT e BALAT, 2009), e também, pode atenuar os problemas ambientais relacionados a exploração de combustíveis fósseis (GEORGESCU; LOBELL e FIELD, 2011).

O Brasil é um grande produtor de biomassa com fins energéticos no mundo (MME, 2016). Na Figura 1.1, pode-se verificar que a oferta de energia a partir de 2015 representou 25,1% da matriz energética brasileira. Os produtos da cana de açúcar corresponderam a 16,9% da matriz, a lenha e o carvão vegetal a 8,2%.

Figura 1.1 - Oferta interna de energia no Brasil em 2015.



Um dos resíduos industriais com potencial para ser explorado como fonte energética no Brasil é a casca de coco verde, principalmente, em função do aumento das áreas de plantio, e crescimento do consumo devido a inclusão de hábitos saudáveis na sociedade (MARTINS; JESUS JR., 2014). O Brasil consumiu 39 milhões de litros de água de coco em 2008, e alcançou em 2012 aproximadamente 116,4 milhões de litros (ABIR, 2011).

A conversão da biomassa e de seus resíduos em fontes energéticas pode ser feita através de processos térmicos, biológicos ou mecânicos. Os processos biológicos formam poucos produtos e com baixo rendimento devido a alta seletividade. Os mecânicos não são considerados exatamente um processo de conversão. Estes não alteram o estado físico da biomassa, porém podem agregar valor na comercialização do material. Os processos térmicos são caracterizados por tempos de reações curtos e com a formação vários produtos, alguns com estruturas complexas, que podem ter a qualidade potencializada com o uso de catalisadores inorgânicos (BRIDGWATER, 2012; BRIDGWATER, 2006).

Dos processos térmicos, a pirólise se mostra economicamente viável para transformação da biomassa em biocombustíveis e produtos químicos com alto valor de mercado (DEMIRBAS, 2011; BAHNG *et al.*, 2009). É considerada um método promissor para exploração energética de biomassa como fonte de energia limpa (BAHNG *et al.*, 2009), pois permite diferentes interações entre as variáveis do processo, e conseqüentemente o direcionamento para a formação de um ou outro produto com alto poder calorífico destinado para diferentes fins (KIM *et al.*, 2013; XAVIER, 2014).

Ainda são escassas as informações científicas sobre a cinética da pirólise da casca de coco para diferentes tipos de reatores, bem como a influência de parâmetros operacionais sobre o rendimento e a composição química dos produtos obtidos (ALI; BAHATHAM e NAEBULHARAM, 2017). Alguns estudos podem ser destacados como Bandyopadhyay, Chowdhury e Biswas (1999), que estudaram a pirólise da casca de coco em um reator tubular com uma taxa de aquecimento de 13 K.min^{-1} , encontrando uma energia de ativação variando entre $58,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $114,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Tsamba, Yang e Blasiak (2006) avaliaram a cinética de degradação pirolítica em um analisador termogravimétrico usando taxas de $5, 10, 20, 40$ e $50^\circ\text{C.min}^{-1}$, encontraram uma energia de ativação variando entre $179,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e 216 kJ.mol^{-1} . Ali, Bahatham e Naibulharam (2017) analisaram a cinética da pirólise da casca de coco em um analisador termogravimétrico usando taxas de $10, 15$ e $20 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ usando os métodos isoconversionais e de reações paralelas independentes (RPI).

Rout *et al.* (2016) estudou a pirólise da casca de coco em um reator semicontínuo, na faixa de temperatura entre 450°C e 600°C , a uma taxa de aquecimento constante de $20^\circ\text{K.min}^{-1}$, para avaliar a influência da temperatura no rendimento de líquido e analisar qualitativamente os componentes orgânicos no produto líquido por meio de espectrometria de infravermelho (FTIR) e quantitativamente por meio da análise cromatográfica (CG-MS).

Ao se fazer um levantamento dos trabalhos que estudaram a pirólise da casca de coco constatou-se a ausência de trabalhos que avaliam a influência do diâmetro de partícula e temperatura de reação em um reator de leito fixo. Assim, o objetivo geral

deste trabalho é estudar o processo de pirólise convencional da casca de coco verde em um reator de leito fixo. De forma específica, o trabalho propõe:

- caracterizar física e quimicamente a casca de coco verde para a determinação do seu potencial energético.
- estimar a energia de ativação da casca de coco verde a partir dos dados da análise termogravimétrica e os principais modelos disponíveis na literatura;
- analisar o efeito da variação do diâmetro da partícula e a temperatura da reação sobre rendimento do bio-óleo e do carvão na pirólise convencional no reator de leito fixo.
- caracterizar quimicamente o produto líquido da pirólise.

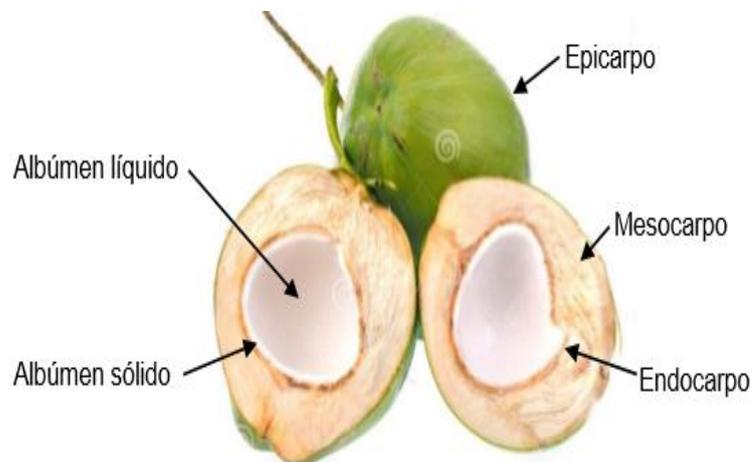
2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 O COCO

2.1.1 O Coqueiro e o fruto

O coqueiro é considerado uma planta multifuncional que se desenvolve em regiões de clima tropical. Apesar desta cultura estar difundida em mais de 200 países e em todos os continentes, cerca de 90 países distribuídos entre a Ásia, África, América Latina e a região do Pacífico concentram a produção e comercialização dessa cultura agrícola. Os solos arenosos, alta incidência solar, boa umidade e índices pluviométricos bem constantes e distribuídos ao longo do ano favorecem o seu desenvolvimento nessas regiões (FOALE; HARRIES, 2009; MARTINS; JESUS JR., 2014). As principais estruturas do coco estão representadas na Figura 2.1.

Figura 2.1 – Principais partes do coco verde



Fonte: BARCELOS, 2016.

As características das estruturas que compõem o coco são destacadas a seguir (FERRI *et al.*, 1981; LAVOYER, 2012; LEÃO, 2012).

- Pericarpo - é constituído pelo epicarpo, mesocarpo e endocarpo. Ele tem a função de envolver a semente.

- Epicarpo – chamado de “casca” do fruto, é uma camada lisa e fina do pericarpo que apresenta uma variação na coloração, entre verde e marrom, de acordo com o estágio de maturação do fruto.
- Mesocarpo – camada grossa intermediária entre o epicarpo e o endocarpo, constituída por fibras e pó. Constitui a parte mais volumosa do fruto.
- Endocarpo – é a camada mais interna do pericarpo, no coco forma uma casca fina, lenhosa e dura entre o mesocarpo e o albúmen.
- Albúmen (endosperma) - é o tecido que contém as substâncias nutritivas da semente, formado pelo albúmen sólido, polpa branca e oleosa com espessura variável, que forma uma cavidade onde deposita-se o albúmen líquido (água de coco). Corresponde a parte de maior exploração econômica do fruto.

Os componentes do pericarpo são considerados como resíduos do fruto, e geralmente, são dispostos em lixões a céu aberto e/ou aterros sanitários (FERREIRA; WARWICK; SIQUEIRA, 1998).

No Brasil, a espécie mais explorada é a *Cocos nucifera L.* pertencente à família das palmáceas. As variedades conhecidas como gigante (*Typicar*) e anã (*Nana*) destacam-se no setor agrônomo, socioeconômico e agroindustrial sendo a região nordeste o principal polo de exploração (FERREIRA; WARWICK; SIQUEIRA, 1998; MARTINS *et al.*, 2011). Contudo, pesquisas sobre uma espécie híbrida tem evoluído a fim de desenvolver frutos com melhores características genéticas e de maior qualidade (MARTINS; JESUS JR., 2014).

A variedade gigante é explorada, principalmente, na produção de copra (albúmen sólido desidratado) óleo e leite de coco, enquanto a anã é indicada para o consumo de água de coco por possuir uma copra de qualidade ruim. O coqueiro gigante caracteriza-se pela sua rusticidade e adaptabilidade a condições de fertilidade de solo tornando-a a variedade mais cultivada. O estudo para o desenvolvimento de uma variedade híbrida busca frutos com potencial de comercialização *in natura* e

exploração industrial quando colhidos seco (SILVEIRA, 2008; MARTINS; JESUS JR., 2014).

O cultivo de coqueiro aumentou consideravelmente nos últimos anos em termos de produção e área de plantio. O aumento da produtividade global ocorre principalmente devido ao desenvolvimento tecnológico dos sistemas de cultivo e variedades melhoradas de coqueiro (MARTINS; JESUS JR., 2014). A Tabela 2.1 representa essa evolução a nível mundial.

Tabela 2.1 – Área plantada com coqueiros (milhões de hectares) e quantidade produzida de coco (milhões de toneladas) de 1970 – 2014 no mundo

	1970	2000	2014
Área plantada	6,7	10	12
Quant. produzida	26	51	60

Fonte: FAO, 2014.

No Brasil, a disseminação do coqueiro iniciou-se na década de 50 na região da Bahia. Em 1990 essa cultura era predominante nas regiões norte e nordeste. Atualmente, quase todos os estados brasileiros cultivam e exploram essa planta (MARTINS; JESUS JR., 2014).

Em termos de produção, o Brasil ocupa a 4^o posição no ranking mundial, estando atrás de Índia, Filipinas e Indonésia, com 2,8 milhões de toneladas de coco, e é o primeiro em produtividade com um rendimento de 11,21 toneladas por hectare. Na América do Sul, a produção brasileira corresponde a mais de 80% do cultivo de coco (MARTINS; JESUS JR., 2014).

A Tabela 2.2 apresenta a produção, área plantada e produtividade do coco nos principais estados brasileiros produtores. Bahia e Sergipe se destacam como os maiores produtores, enquanto Bahia e Ceará lideram o *ranking* de maior área plantada. Contudo, ao analisar a produtividade os estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo se destacam como maior rendimento no cenário nacional.

Tabela 2.2 – Produção de coco, área plantada e produtividade dos principais estados brasileiros produtores em 2015.

Estado	Produção (mil frutos)	Área plantada (ha)	Produtividades (frutos/ha)
Bahia	586.881	76.442	9.434
Sergipe	240.943	38.744	6.355
Pará	205.771	22.622	10.116
Ceará	189.576	40.102	4.976
Espírito Santo	134.162	11.087	13.208
Alagoas	67.844	16.699	4078
Rio Grande do Norte	56.261	16.661	3.381
Rio de Janeiro	44.964	3.379	13.331
Brasil	1.790.736	250.494	7.823

Fonte: IBGE

2.1.2 Resíduo de coco

Na maior parte do mundo o coco é explorado na sua fase final de maturação para produção de óleo e outros produtos, o coco seco. Contudo, no Brasil, destaca-se a exploração na fase verde, imaturo, para aproveitamento da água. Isso gera uma grande quantidade de resíduos sólidos provenientes das cascas (BOURDEIX *et al.*, 2006).

A casca do coco corresponde a maior proporção em massa do fruto, representando cerca de 80 % a 85 % de toda a sua matéria (ROSA *et al.*, 2001). De acordo com o Sindicato Nacional dos Produtores de Coco, Sindcoco, em 2014 foram gerados cerca de 2,2 milhões de toneladas de resíduos de coco dispostos em lixões e aterros sanitários de todo o Brasil (EMBRAPA, 2015).

A disposição desse material orgânico em lixões ou aterros sanitários geram custos com a limpeza pública, emissões de gases do efeito estufa, diminuição da vida útil dos lixões ou aterros, proliferação de alguns tipos de vetores transmissores de doenças e mau cheiro, além de contaminação do solo e corpos hídricos (ROSA *et al.*, 2001; CARRIJO *et al.*, 2002). Assim, a busca por formas alternativas para o uso desse resíduo tem aumentado.

Os resíduos de coco maduro são explorados como combustível para caldeiras ou beneficiamento da casca. A casca seca beneficiada fornece uma parte fibrosa que é utilizada para a confecção de artesanato e o pó utilizado na agricultura como substrato para o cultivo agrícola (ROSA *et al.*, 2001). Além disso, esses resíduos são utilizados em processos de tratamento de efluente e como isolantes térmicos (SILVA *et al.*, 2003; PINO, 2005).

Os resíduos de coco verde também podem ser explorados. A trituração da casca gera um pó muito rico em potássio que pode ser utilizado para substituir a matéria orgânica, conhecida como turfa, cuja exploração afeta o meio ambiente. Ao contrário do coco seco, a utilização das cascas de coco verde é inviável para queima, devido ao seu alto teor de umidade que chega a cerca de 80 a 85% (CARRIJO *et al.*, 2002).

A exploração da casca de coco destaca-se na utilização industrial em virtude de algumas características que esse material possui, como: baixa condutividade ao calor, resistência ao impacto, baixa densidade, ausência de odor, resistência a umidade, resistência ao ataque de roedores e ao crescimento de fungos quando seca (SENHORAS, 2004).

Castilho (2011) descreve inúmeras formas de aproveitamento da casca de coco, entre elas podemos destacar:

- substrato para cultivos agrícolas;
- coco bags, embalagens de fibra de coco;
- adição em concreto não estrutural;
- materiais compósitos;
- mantas e telas de proteção para encostas;
- jardinagem;
- estofamento de automóveis;
- confecção de papel artesanal;
- produção de enzimas;
- biofilme em sistema de tratamento de efluente.

Em virtude da busca por novas fontes energéticas, aumentou-se a discussão em transformar os resíduos de coco verde em energia renovável. Pesquisadores e produtores de coco se reuniram na Embrapa Agroenergia em 2015, buscando formas de transformar a casca de coco verde em uma fonte de energia renovável, mas o principal empecilho ainda é a elevada umidade. Contudo, de acordo com Silvia Belém (EMBRAPA, 2015), a exploração energética desses resíduos pode ser feita por meio de fabricação de briquetes, álcool de segunda geração, biogás a partir do líquido da prensagem da casca e biocombustíveis.

2.2 BIOMASSA

2.2.1 Aspectos gerais

A utilização do termo biomassa é verificado desde 1975 para conceituar todo recurso renovável originado de matéria orgânica, seja ele de origem animal ou vegetal (ANEEL, 2008). As fontes de biomassa energética podem ser classificadas como primárias, que são aquelas provenientes diretamente da natureza, ou secundária quando necessitam de um processo de conversão a partir das fontes primárias (LORA e NOGUEIRA, 2003).

De acordo com o Ministério de Minas e Energia (MME), as fontes de biomassa são os vegetais lenhosos (madeira), não lenhosos (sacarídeos, celulósicos, amiláceos, oleaginosas e aquáticos) e os resíduos orgânicos (agropecuários, urbanos e industriais). O Centro Nacional de Referência em Biomassa (CNBIO) afirma que a origem e a caracterização de cada tipo de biomassa as diferenciam, e devem ser consideradas quando utilizadas em um processo de conversão energética.

De acordo com a CNBIO, os vegetais lenhosos são aqueles que produzem a madeira que pode ser convertida em energia por meio de processos tecnológicos específicos. A madeira pode ser obtida por meio de exploração de florestas nativas ou plantadas. Métodos de extração desse tipo de biomassa, em alguns casos, são feitas de forma não sustentável, ocasionando problemas como esgotamento da madeira, empobrecimento do solo e erosão.

Os vegetais não lenhosos geralmente são originados de culturas anuais. São classificados em sacarídeos, celulósicos, amiláceos, aquáticos e oleaginosos, conforme a principal substância de armazenamento de energia. Necessitam de um processo de conversão em outro produto energético para exploração adequada. (LORA e NOGUEIRA, 2003).

A dificuldade da utilização da biomassa oriunda dos vegetais não lenhosos é pela necessidade do gerenciamento do seu uso concomitantemente com a produção de alimentos, o que impede sua maior participação no setor energético (PFAU *et al.*, 2014; SOLOMON, 2010; TAIT; BARKER, 2011). O aumento da área cultivada para destinar a exploração energética pode aumentar o desmatamento e provocar a extinção de ecossistemas locais (ANDERSON; FERGUSO, 2006; AWUDU; ZHANG, 2012). O ideal seria a utilização dos resíduos da produção de alimentos como matéria prima para fins energéticos (GOLDEMBERG, 2009).

Os resíduos orgânicos consistem dos subprodutos de atividades agroindustriais, urbanas e agropecuárias que podem ser utilizados como combustíveis. A disposição final desses resíduos é de difícil solução, além de ser um problema ambiental. A exploração energética dos resíduos é oportuna, pois reduz o volume e a contaminação ambiental (LORA e NOGUEIRA, 2003). Além disso, é um recurso de baixo custo e com alta disponibilidade no mundo (MONLAU *et al.*, 2015).

2.2.2 Composição da biomassa lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é composta principalmente pela celulose, hemicelulose e lignina, além de pequenas quantidades de outras substâncias, como extrativos e cinzas (MAKENDRY, 2002). Os dados sobre os principais constituintes da biomassa lignocelulósica são variáveis na literatura. Segundo Yang (2007), a celulose, hemicelulose e lignina correspondem, respectivamente, a 40-60, 20-40, e 10-25 % em peso da biomassa lignocelulósica. Di Blasi (2008) propõe a proporção de 28 a 38% de celulose, 20 a 30% de hemicelulose e 10 a 15% de lignina. Enquanto Basu (2010) relata as faixas de 40 a 44% de celulose, 20 a 30% de hemicelulose e 18 a 35% de lignina.

Essa variação na composição da biomassa lignocelulósica garante diferentes energias internas e estabilidade térmicas dependendo do tipo biomassa (YANG, 2006). Além disso, fatores como a espécie vegetal, idade da planta e dos seus tecidos influenciam nas proporções das estruturas lignocelulósicas (BASU, 2010).

- Celulose

A celulose é um homopolissacarídeo formado por moléculas de glicose que compõe parte da estrutura das paredes celulares dos vegetais (YANG *et al.*, 2007). As unidades de glicose que compõem a estrutura da celulose são ligadas por ligações éter do tipo beta (1-4). Duas moléculas de glicose constituem a unidade repetitiva da celulose que é chamada de celobiose (KLEMM *et al.*, 2005).

A molécula de celulose é um polímero natural linear com grande biodisponibilidade e de estrutura semelhante em todos os tipos de biomassa, alterando apenas o grau de polimerização. Nas paredes celulares das plantas elas são encontradas de forma compacta, devido as ligações de hidrogênio intermoleculares (VÀSQUEZ, 2007; CAFFALL e MOHNEN, 2009).

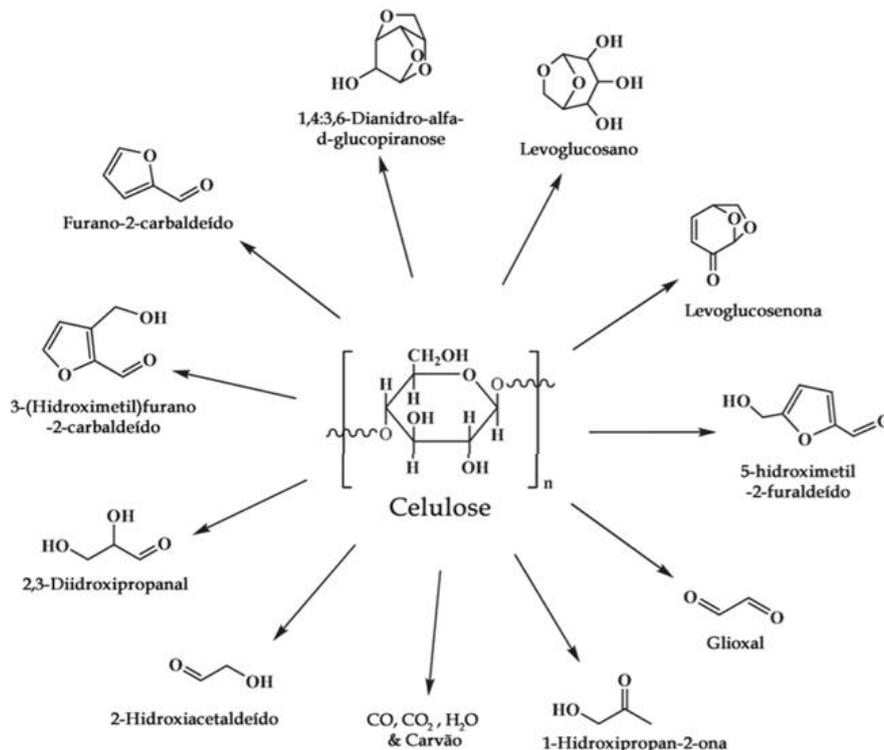
As ligações intramoleculares entre as moléculas de glicose, possibilitam a formação de regiões cristalinas que atribui a molécula de celulose a característica de insolubilidade em água e na maior parte dos solventes orgânicos (VÀSQUEZ, 2007; MOHAN, 2006). Dependendo do grau de degradação e da origem a celulose pode conter de 1000 a 15.000 unidade de glicose (FENGEL e WEGENER, 1983).

No processo de pirólise a degradação da celulose ocorre na faixa de 523 a 653 K. Inicialmente, ocorre a desintegração das ligações glicosídicas das cadeias celulósicas formando os oligossacarídeos, que são moléculas com menor massa molar. Os ácidos carboxílicos gerados durante o processo e provenientes da degradação de outros componentes da biomassa, aceleram o processo de despolimerização chegando a estruturas de celobiose e, por fim, a glicose (CHEN *et al.*, 2013).

Os produtos provenientes da pirólise da celulose são encontrados no ácido pirolenhoso, fase aquosa ácida dos produtos líquidos da pirólise, e no bio-óleo (MESA

– PÉREZ, 2004). Entre os produtos formados destacam-se os compostos fenólicos, o ácido acético e o levoglucosano (1,6-anidro- β -D-glucopiranosse), que é principal produto do processo. Além desses, acetonas, aldeídos e álcoois podem ser formados na pirólise da celulose em menores quantidades (STEFANIDIS *et al.*, 2014). Alguns componentes originados da pirólise da celulose estão resumidos na Figura 2.2 a seguir.

Figura 2.2 - Principais substâncias do bio-óleo da pirólise da celulose.



Fonte: (Adaptado KANAUIA *et al.*, 2014).

- Hemicelulose

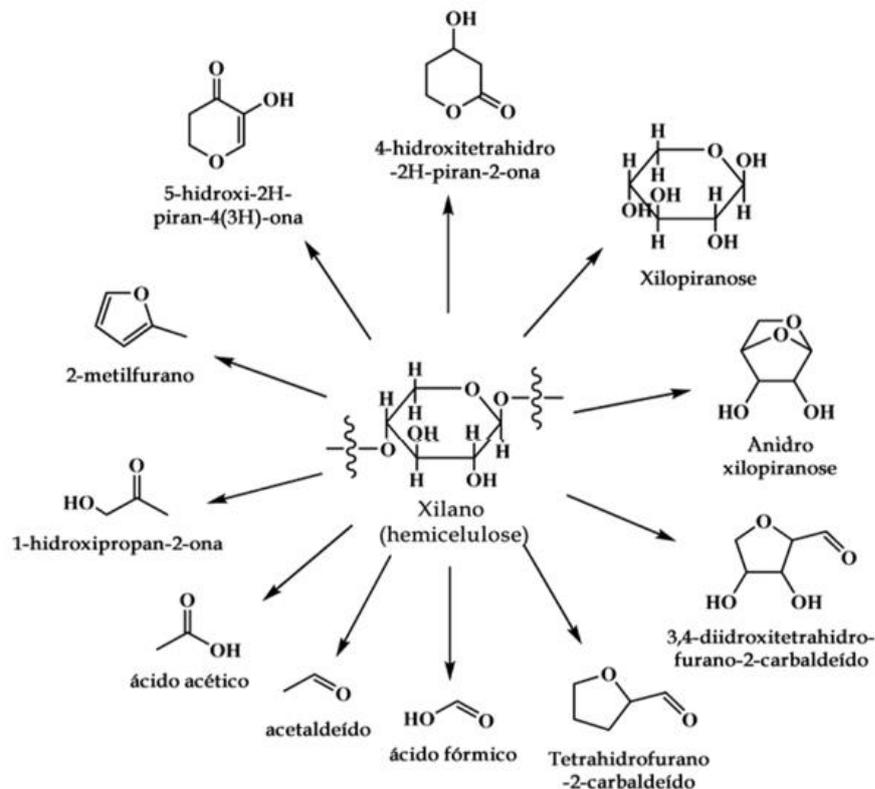
As hemiceluloses são polissacarídeos formados por diferentes tipos de açúcares como as hexoses, pentoses e ácidos urônicos. Estruturalmente, são polímeros com baixo grau de polimerização, ramificados, amorfos e facilmente hidrolisáveis em meio ácido (SCHELLER e ULVSKOV, 2010; BASU 2010; HUBER *et al.*, 2006).

Depois da celulose, a hemicelulose é o polissacarídeo com maior biodisponibilidade na natureza (PENG e WU, 2011). Assim como a celulose, esse polissacarídeo complexo também constitui a parede celular dos vegetais, sendo responsável pelo

crescimento e desenvolvimento da planta (YAMAN, 2004). A complexidade estrutural e suas diferentes conformações são em função dos tipos de unidades monoméricas que a formam, além da variedade de ligações e ramificações (KOOTSTRA *et al.*, 2009).

A junção das moléculas de celulose e hemicelulose é chamada de holocelulose (HUBER *et al.*, 2006; MOHAN *et al.*, 2006). A desintegração da hemicelulose em processo pirolítico ocorre na faixa de 398 a 523 K (CHEN *et al.*, 2013). Os principais produtos formados são cetonas e os fenóis (STEFANIDIS *et al.*, 2014). O furfural, formado durante a pirólise da hemicelulose, é um composto instável que reage com substâncias fenólicas presentes no líquido pirolítico gerando componentes viscosos, escuros e insolúveis em água encontradas no bio-óleo (MESA-PÉREZ 2004). Alguns componentes originados da pirólise da hemicelulose estão resumidos na Figura 2.3.

Figura 2.3 - Principais substâncias do bio-óleo da pirólise da hemicelulose.



Fonte: (Adaptado KANAUIA *et al.*, 2014).

- Lignina

A lignina é uma molécula polimérica tridimensional, amorfa e ramificada que forma um complexo lignocelulósico, junto com a celulose e a hemicelulose, nas paredes celulares dos vegetais (YAMAM, 2004). Sua principal função é ser o agente ligante dos componentes fibrosos e celulósicos das plantas, além de protegê-las dos ataques destrutivos de microrganismos, garantir rigidez e impermeabilidade (HUBER *et al.*, 2006; MOHAN *et al.*, 2006; KANAUIA *et al.*, 2014).

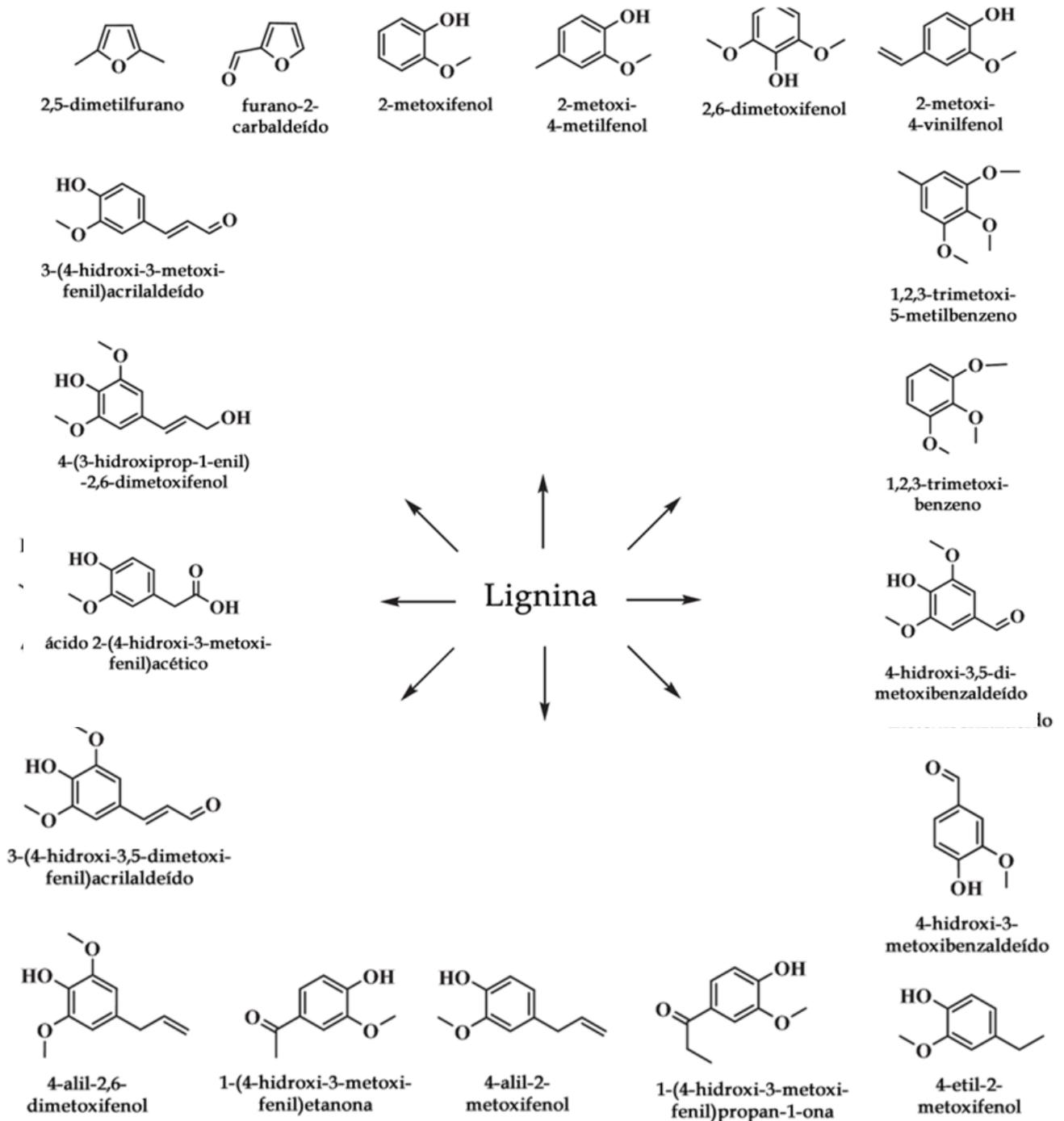
A estrutura da lignina é composta por grupos polifenólicos que estão ligados entre si por ligações do tipo éter e carbono-carbono. Além disso, há ligações covalentes entre a lignina e os polissacarídeos que compõem a parede celular vegetal, aumentando a sua interação com os componentes de celulose e hemicelulose (KANAUIA *et al.*, 2014).

A lignina está presente tanto nas biomassas resinosas quanto nas folhosas representando cerca de 23 a 33% e 16 a 25 %, respectivamente, em massa em cada tipo de biomassa (MAHINPEY *et al.*, 2009).

A fragmentação da lignina durante a pirólise inicia-se em 453 K e continua até temperaturas superiores a 773 K (Chen *et al.*, 2013). O processo pirolítico dessa molécula produz substâncias como o metanol, ácido acético e os fenóis obtidos diretamente da matriz de lignina que compõem quase que exclusivamente todos os produtos provenientes da sua pirólise (STEFANIDIS *et al.*, 2014). Ela também contribui na formação do carvão vegetal (MESA - PÉREZ, 2004).

A lignina é um grande depósito de compostos aromáticos que podem ser utilizados na indústria química, contudo, devido à complexidade da molécula torna-se difícil a sua conversão em outros produtos (PEREIRA *et al.*, 2008). Alguns componentes originados da pirólise da lignina estão resumidos na Figura 2.4 a seguir.

Figura 2.4 - Principais substâncias do bio-óleo da pirólise da lignina.



Fonte: (Adaptado KANAUIA *et al.*, 2014).

- Extrativos e cinzas

Além dos componentes em maior proporção, a biomassa lignocelulósica também tem em sua composição extrativos orgânicos e minerais inorgânicos, presentes nas

cinzas, que são substâncias de baixo peso molecular e que variam em proporções maiores ou menores dependendo do tipo de biomassa (SANTOS *et al.*, 2012).

Os extrativos são compostos da biomassa que não participam da estrutura da parede celular, podendo ser extraídos usando solventes polares ou apolares. Desempenham algumas funções importantes relacionadas a reserva energética e a proteção contra os ataques microbianos e de insetos em biomassas herbáceas. Os principais extrativos orgânicos são os lipídios (gordura, óleos essenciais e cera), açúcares simples, proteínas, saponinas, glicosídeos, amidos, terpenos, resinas, mucilagens, gomas, pectinas, alcalóides e compostos fenólicos (MOHAN *et al.*, 2006).

As cinzas são formadas por compostos inorgânicos da biomassa. Elas compõem menos que 1% em peso na maioria das biomassas (BASU, 2010). Em biomassas de madeira, o teor de cinzas é desprezível, variando de 0,3 a 1% em peso. Porém, em outros resíduos, como bagaço de cana e palha de arroz, chegam a atingir 3% e 23%, respectivamente (ROCHA, 1997). Os principais elementos encontrados nas cinzas são Si, Ca, K, Fe, Ti, Al, Na e Mg (BASU, 2010).

2.3 PIRÓLISE

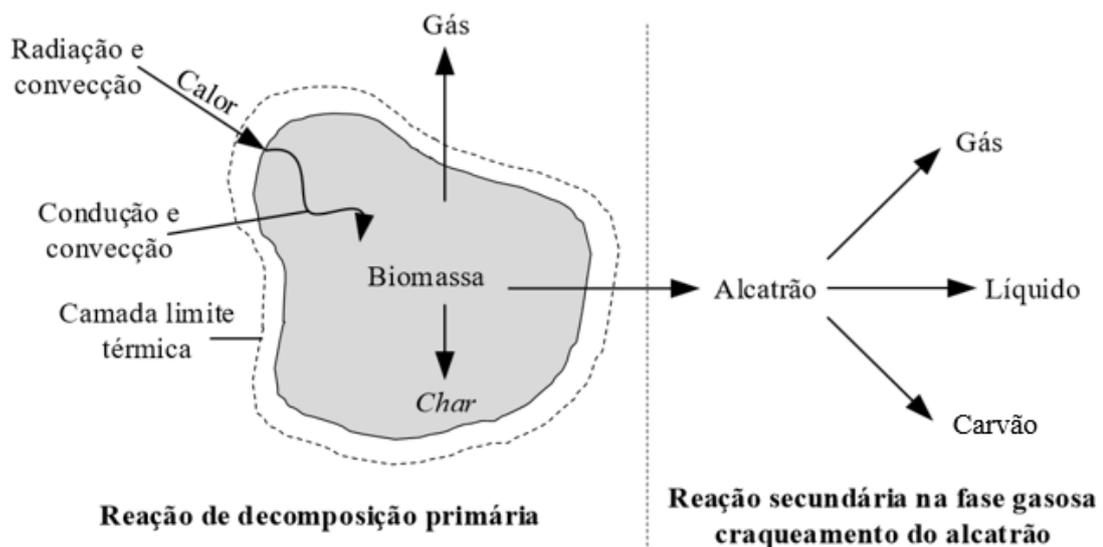
2.3.1 Definição e classificação

A pirólise é um processo de degradação térmica, geralmente entre 573K e 773K, de um sólido orgânico por meio de uma sequência de reações complexas, associadas a processos de transferência de calor e massa, em um ambiente livre de oxigênio e com a presença de um gás inerte (BASU, 2010).

O mecanismo de pirólise em partículas biomassa ocorre por meio de reações primárias e secundárias. Nas reações primárias a biomassa é aquecida e ocorre a quebra de hidrocarbonetos gerando uma fase aquosa com gases não-condensáveis e condensáveis. Esses gases podem reagir entre si, gerando novos compostos, ou serem decompostos em partículas ainda menores. Ao fim do processo primário ocorre a formação de três fases, conforme ilustrado na Figura 2.5. O líquido formado pode

sofrer craqueamento ou polimerização, originando moléculas menores ou produtos sólidos, respectivamente (BASU, 2013).

Figura 2.5 - Representação do mecanismo de pirólise em uma partícula de biomassa.



Fonte: (Adaptado de BASU, 2013)

A formação dos produtos ocorre através da clivagem das ligações carbono-carbono (BRIDGWATER, 2006; KABIR e HAMEED, 2017). No início do processo formam-se o carvão e os gases condensáveis, em seguida esses gases se decompõem originando a fração líquida e os gases não condensáveis (DI BLASI, 2008).

A pirólise dos componentes estruturais da biomassa lignocelulósica originam o produto sólido, líquido e gasoso. O produto sólido é constituído pelo carvão, formado principalmente de carbono, e as cinzas que representam o material inorgânico da biomassa. O líquido é proveniente da condensação dos gases condensáveis, e consiste de uma mistura formada por uma fase aquosa (extrato ácido) e outra orgânica (bio-óleo). O produto gasoso é formado de gases como: CO_2 , H_2O , CO , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_6H_6 , que não se condensam no processo (XAVIER, 2014).

Dependendo das condições na qual a pirólise é executada, ela pode receber diferentes denominações e fornecer diferentes porcentagens de rendimento dos produtos sólidos, líquidos e gasosos. As características dos principais tipos de pirólise

são destacadas na Tabela 2.3 (BRIDGWATER, 2003; HUBER *et al.*, 2006; MOHAN *et al.*, 2006).

Tabela 2.3 - Condições típicas de pirólise e os principais produtos obtidos.

Processo	Temperatura (K)	Tempo de Residência	Taxa de aquecimento (K/min)	Produto principal
Pirólise lenta	573 - 773	horas/dias	Muito baixa	Carvão vegetal
Pirólise convencional	673 - 873	5 a 30 min.	Baixa	Bio-óleo Carvão Gases
Pirólise rápida	673 - 923	0,5 a 5 s	Alta	Bio-óleo
Pirólise Flash				
- Líquidos	673 - 923	< 1 s	Muito alta	Bio-óleo
- Gases	> 673	< 1 s	Muito alta	Químicos Gás comb.

Fonte: adaptada de (BRIDGWATER, 2003; HUBER *et al.*, 2006; MOHAN *et al.*, 2006)

2.3.2 Principais parâmetros operacionais

O rendimento e o tipo de produto gerados na pirólise estão associados ao controle de alguns parâmetros operacionais, tais como a taxa de aquecimento, temperatura granulometria da partícula, tempo de residência, fluxo do gás de arraste e o uso ou não de catalisadores (MESA-PÉREZ., 2004).

A taxa de aquecimento influencia na produção e composição dos produtos da pirólise, contudo, apenas ela não define os produtos formados. A sua influência está diretamente relacionada a temperatura e o tempo de residência. Taxas de aquecimentos mais rápidas, com temperaturas moderadas e tempos de residência baixos favorecem a formação de líquido, enquanto taxas de aquecimento baixas, com temperaturas moderadas e tempos de residência altos favorecem a formação de carvão (BASU, 2010).

A temperatura tem um impacto significativo sobre o processo de pirólise. Temperaturas baixas possibilitam um maior tempo de permanência do vapor no processo favorecendo a produção de carvão. Temperaturas mais altas propiciam um

processo pirolítico mais rápido e favorecem a produção do bio-óleo. (KABIR e HAMEED, 2017). A faixa de temperatura de 723,15 a 823,15° K é viável para superar os limites da transferência de calor e massa e maximizar a produção de bio-óleo (IMAM e CAPAREDA, 2012; YILDIZ *et al.*, 2014).

A granulometria da partícula influencia no processo de pirólise em função da transferência de calor pelo seu diâmetro (ONAY e KOCKAR, 2003). Partículas de biomassa com granulometria maior aquecem lentamente e favorece a um baixo rendimento de bio-óleo e gases de pirólise. As partículas menores se aquecem mais uniformemente e rapidamente, otimizando o tempo de residência e melhorando o rendimento de bio-óleo (KABIR e HAMEED, 2017).

O tempo de residência da biomassa também influencia nos produtos formados. Tempos longos a baixas temperaturas favorecem as reações secundárias de polimerização e uma maior conversão da biomassa em carvão (KABIR e HAMEED, 2017). Tempos longos de residência associados a temperaturas altas favorecem a formação dos gases, enquanto os tempos curtos com temperaturas moderadas favorecem a formação das frações líquidas (BRIDGWATER, 2012).

O tipo de catalisador utilizado pode favorecer uma via de reação na pirólise. Direcionam a qualidade e quantidade dos produtos da biomassa em função do processo pirolítico utilizado. A variação do fluxo de gás de arraste possibilita tempos de residência diferentes para os gases primários produzidos originando produtos diferentes (KABIR e HAMEED, 2017).

2.3.3 Principais tipos de reatores para a pirólise de biomassa

A escolha do tipo de reator é importante no processo de pirólise. Ele é a principal parte de um equipamento de pirólise. É nele que ocorre a conversão termoquímica da biomassa em produtos na fase sólida, líquida e gasosa. O conhecimento de algumas variáveis, como a cinética química, a termodinâmica, a transferência de massa e calor são importantes para a compressão do processo e garantia das melhores condições de funcionamento (FERDINAND *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2012). As tecnologias utilizadas em reatores requerem mais investimentos em pesquisa e inovação, com

objetivo de tornar o processo mais rentável e com produtos de maior qualidade (BRIDGWATER, 2012).

Os tipos de reatores mais utilizados para pirólise de biomassa são o de leito fixo, leito fluidizado, forno aquecido, cone rotativo, ablativo, parafuso e a vácuo (DENG; LIU; CAI, 2008; BRIDGWATER, 2012). A Tabela 2.4 apresenta algumas características desses tipos de reatores, com exceção do reator de leito fixo que será discutido a seguir, pois é o tipo de reator utilizado nesse trabalho, bem como algumas vantagens e desvantagens e características dos produtos obtidos.

O reator de leito fixo é o mais fácil de ser projetado e por isso é o meio mais simples de estudo na escala laboratorial. Ele consiste de uma estrutura tubular formada por quartzo ou aço inox que é aquecido externamente por um forno elétrico (MORAES *et al.*, 2012).

A biomassa compõe a parte estacionária dentro do reator onde um gás inerte, geralmente N₂, é mantido a fluxo constante durante todo o processo para manter uma atmosfera anaeróbica. Os gases e vapores são obtidos durante o processo de pirólise, enquanto o carvão é removido no final do processo (CZAJCZYŃSKA *et al.*, 2017).

Um das vantagens da utilização do reator de leito fixo é a circulação do gás inerte em meio as partículas armazenadas no leito que garante uma descarga eficiente do alcatrão. Além disso, a recuperação da fase gasosa, líquida e sólida é facilitada por poder utilizar uma boa quantidade de biomassa, garantindo um balanço de massa eficiente para análise dos produtos formados. O formato do reator de leito fixo torna preciso os estudos dos mecanismos primários da pirólise por permitir um bom controle dos fenômenos de transferência de calor e massa (LE BRECH *et al.*, 2016).

Ele não é muito aplicável na escala industrial, contudo é um bom instrumento para determinar os parâmetros da pirólise e sua influência nos produtos obtidos (CZAJCZYŃSKA *et al.*, 2017).

Tabela 2.4 – Principais tipos de reatores utilizados para pirólise de biomassa.

Tipo de reator	Partícula de alimentação	Umidade	Vantagens e desvantagens	Características dos produtos
Leito fluidizado borbulhante	<2 mm	<10%	O carvão deve ser removido rapidamente; necessita de uma projeção especial do reator para diminuir a temperatura e o gradiente de concentração; design simples; controle eficiente sobre o tempo de residência; alto custo de construção e operação;	O óleo contém água e elevada quantidade de cinzas e partículas de carvão.
Leito fluidizado circulante	<6 mm	<10%	Forma grande quantidade de cinzas que reduz a quantidade de bio-óleo produzida; têm aceitação para produção em grande escala; design simples; controle eficiente sobre o tempo de residência; alto custo de construção e operação; entre os de leito fluidizado é o com configuração mais complicada, porém apresenta os melhores rendimentos.	O óleo contém água e elevada quantidade de cinzas e partículas de carvão.
Parafuso	5-50 mm	<10%	Temperaturas baixa de processo (400 ° C); problemas verificados com a transferência de calor em grande escala; pode ser construído de forma portátil e compacta sendo utilizado na região com maior disponibilidade de biomassa; reduz os custos com transporte de matéria prima.	O gás produzido pode ser ácido; umidade elevada no gás e óleo caso a biomassa não seja seca antes da pirólise.

Ablativo	<20 mm	<10%	Elevadas taxas de transferência de calor e elevada pressão de partículas de biomassa na parede do reator; remoção rápida de voláteis; pode ser usado com matérias primas de grandes tamanhos para formação de carvão com boas características; problemas de transferência de calor na superfície quente do reator; restrição quanto ao tamanho, morfologia e características do fluxo das partículas.	Presença de água, cinzas e partículas de carvão nos óleos formado.
Forno aquecido	5-50 mm	<10%	Reator de projeção simples; pode ser utilizado com biomassas de várias formas e tamanhos em processos em bateladas ou contínuos; entupimento e encolhimento do sistema de manuseio de gás.	-
Cone rotativo	0,2 - 6mm	<10%	O processo de transferência de calor não foi comprovado em grandes escalas; baixo custo operacional em função da não necessidade de um gás transportador para os vapores.	Presença de água, cinzas e partículas de carvão no óleo.
Vácuo	5-50 mm	<10%	Pode utilizar partículas maiores; não utiliza gás transportador; alto custo de projeção e construção; complexa configuração de operação.	Bio-óleo com pouca contaminação de partículas de carvão.

Fonte: (KAN; STREZOV; EVANS, 2016; BOK *et al.*, 2014; BOUKIS; GYFTOPOULOU; PAPAMICHAEL, 2001; DHYANI; BHASKAR, 2017; OVEREND, 2004, BADGER; FRANSHAM, 2006; BRIDGWATER, 2012; LI *et al.*, 1999).

3 METODOLOGIA

3.1 OBTENÇÃO E PREPARO DA AMOSTRA

As cascas de coco verde, da variedade Anão, foram coletados na cidade de São Mateus – ES e encaminhadas ao Laboratório Experimental de Eficiência Energética II do PPGEN/UFES. Inicialmente, as amostras obtidas *in natura* foram submetidas a um processo de secagem em estufa a $378,15 \pm 3$ K por 24 horas, e em seguida foram moídas em um moinho de facas para a redução do tamanho e utilização nas próximas análises físico-químicas.

O diâmetro médio das partículas (d_{mp}) foi obtido após o processo de moagem. As partículas foram alimentadas em um conjunto de peneiras da marca Bertel, permanecendo sobre vibração por aproximadamente 5 minutos para uma separação eficiente. A abertura das peneiras variou de 2,36 a 1,18 mm (8 a 14 Mesh na escala Tyler). Escolheu-se trabalhar com partículas de diâmetros médios distintos, para verificar sua influência no processo de pirólise

O diâmetro médio foi estimado através da média aritmética entre os limites inferiores e superiores, os valores obtidos foram: 2,03 mm (8 - 10 Mesh), 1,55 mm (10 - 12 Mesh) e 1,29 mm (12 - 14 Mesh) e estão representados na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Diâmetros médios da casca de coco.



Fonte: O autor

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

3.2.1 Análise Lignocelulósica

A determinação do percentual de hemicelulose e celulose foi obtida seguindo os procedimentos sugeridos pela Embrapa (MORAES *et al.*, 2010). Os extrativos totais e a lignina foram quantificados seguindo, respectivamente, as normas T204cm-97 e T222 om-02 da *Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI)*.

- **Extrativos Totais**

A determinação da porcentagem de extrativos totais foi executada em três etapas. Na primeira etapa, aproximadamente 6 gramas de casca de coco, livre de umidade, foram alocadas em um sachê de papel filtro e inseridas no sifão do tubo de extração de um extrator Soxhlet. Adicionou-se 750 ml de uma solução de etanol e tolueno, na proporção 1:1 v/v, no balão de fundo chato localizado na extremidade inferior do tubo de extração. O conjunto balão-extrator foi colocado em uma manta aquecedora e conectado ao condensador. A solução entrou em ebulição e subiu até o trocador de calor onde foi condensada e caiu sobre os sachês. Após atingir certo limite do sifão, o líquido desce para o balão, onde é novamente transformado em vapor. O processo de extração ocorreu durante 5 horas. Os extrativos retirados são alojados no balão.

Na segunda etapa, foi desenvolvido o mesmo procedimento da primeira, porém foi utilizado 750 ml de uma solução de etanol em um processo de extração de 4 horas.

Na última etapa, o sachê foi retirado do balão, aberto e seu conteúdo depositado em um béquer com 150 ml de água destilada. O béquer foi levado ao banho Maria em uma temperatura de aproximadamente 371,15 K por uma hora. Após o processo de extração, o conteúdo de cada béquer foi filtrado com um funil de placa porosa nº 4, utilizando um sistema de filtração por bomba a vácuo. Utilizou-se 500 ml de água quente para lavar a amostra e por fim o funil foi levado à estufa por 24 horas a 378,15 K. A massa das partículas livres de extrativos foi obtida pela diferença da massa obtida após a secagem e a massa do funil.

- **Lignina**

Cerca de 1 grama de biomassa, sem umidade e extrativos, foi adicionada a um béquer com 15 ml de solução de ácido sulfúrico 72%(m/m). A amostra foi mantida sob agitação durante 2 horas a temperatura ambiente. Em seguida, a mistura foi adicionada em um balão volumétrico junto com 560 ml de água destilada. O sistema foi colocado sob refluxo a uma temperatura de 373,15 K durante 4 horas. A lignina insolúvel foi filtrada com funil de vidro sinterizado nº 4 e seca em estufa (modelo S250SD, Fabricante Biopar) a 378,15 K até atingir massa constante. O filtrado foi coletado para realizar a análise da lignina Klason solúvel pelo método de Goldschimid (1971), no qual se realiza uma varredura da absorbância de 280 nm a 215 nm.

- **Holocelulose**

Um funil de placa porosa com abertura de poro de 40 µm a 100 µm foi lavado e em seguida seco por pelo menos 2 horas a 378,15 K. Após ser retirado da estufa ele foi colocado em um dessecador até que atingisse a temperatura ambiente para posterior pesagem.

Em um erlenmeyer de 500 ml foi adicionado aproximadamente 3 gramas de biomassa, sem umidade e extrativos, 120 ml de água destilada, 1,0 ml de ácido acético glacial, com pureza $\geq 99,85\%$ e 2,5 gramas de clorito de sódio (NaClO_2) com pureza aproximada de 80%. Para manter a agitação constante foi colocada uma barra magnética no erlenmeyer, que posteriormente foi vedado, para evitar a perda do gás produzido na reação. O erlenmeyer foi levado a uma capela de exaustão e colocado em banho Maria a 70 °C sob agitação por uma hora. Após esse tempo, foram realizadas mais duas novas adições de 2,5 gramas de clorito de sódio e 1,0 ml de ácido acético, entre intervalos de uma hora.

Após 5 horas de reação a amostra foi colocada em um banho de gelo e resfriada até a temperatura de 10°C. Em seguida foi realizada a filtração a vácuo com água destilada até o pH do filtrado ficar próximo ao da água. A amostra foi lavada com cerca de 50 ml de acetona, seguida de mais um enxague com água destilada. O funil, então, foi levado à estufa a 378,15 K até adquirir um peso constante. Após a secagem, o

conjunto funil-holocelulose foi colocado em um dessecador com agente dessecante, por pelo menos 30 minutos, até atingir a temperatura ambiente. O conjunto foi pesado em uma balança analítica.

- **Celulose e Hemicelulose**

Um funil de placa porosa com abertura de poro de 40 µm a 100 µm foi lavado e em seguida seco por pelo menos 2 horas a 378,15 K. Após ser retirado da estufa ele foi colocado em um dessecador até que atingisse a temperatura ambiente para posterior pesagem.

Um grama de holocelulose seca foi adicionada em um almofariz junto com 15 ml de uma solução de NaOH a 17,5%. Depois de dois minutos de contato entre a solução e a celulose, a amostra foi triturada por oito minutos para homogeneizar a solução. Em seguida, 40 ml de água destilada foram adicionadas ao almofariz e toda a mistura foi transferido para o funil para a realização de uma filtração a vácuo com água destilada até o pH do filtrado ficar próximo ao da água. O conjunto funil – alfcelulose foi colocado em um dessecador por cerca de 30 minutos, pesando-o ao final deste período. A diferença entre a holocelulose e a alfacelulose é a quantidade de hemicelulose.

3.2.2 Análise Elementar

A análise elementar da casca de coco foi determinada utilizando o equipamento CHNS/O 2400 da Perkin Elmer, do laboratório Multiusuário do IQ-UFU. Por meio desta análise foi possível obter os teores de oxigênio, carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre contidos na amostra. O teor de oxigênio foi determinado pela diferença de acordo com a Equação 3.1.

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

3.2.3 Análise Imediata

As amostras de casca de coco foram submetidas a análise de teor de umidade, teor de voláteis, teor de cinzas e carbono fixo. Os métodos seguiram as normas da

American Society Testing and Materials (ASTM) E871-82, E872-82, E1534-93 e D3172 respectivamente. Todas as análises foram realizadas em triplicada no Laboratório Experimental de Eficiência Energética II do PPGEN/UFES.

- **Teor de Umidade**

Foi determinado pela perda de massa quando aproximadamente 2 gramas de biomassa foram colocados em uma estufa de convecção natural (S250SD, Biopar) a temperatura de $378,15 \pm 3$ K por 24 horas. Determinou-se a umidade do material *in natura* e após também do material seco (utilizado nas análises termogravimétricas). O teor de umidade foi calculado pela diferença percentual entre a massa da amostra inicial e final após o processo de secagem.

- **Teor de Voláteis**

Foi quantificado levando 1 grama de amostra, padronizada e previamente seca, em um cadinho com tampa a um forno mufla (F2 DM Monofásico Fornitec) a uma temperatura de $1123,15 \pm 20$ K por 7 minutos. O teor de voláteis foi calculado conforme a Equação 3.2.

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

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

- **Teor de Cinzas**

Aproximadamente 2 gramas de biomassa seca foram colocadas em um cadinho com tampa e aquecido em um forno mufla (F2 DM Monofásico Fornitec) a uma temperatura de $853,15 \pm 20$ K por 1 hora ou até o peso (cadinho e amostra) se mantivesse constante. O teor de cinzas foi calculado utilizando a Equação 3.3.

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

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

- **Carbono Fixo**

Foi obtido a partir das análises anteriores por meio da Equação 3.4.

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

3.2.4 Poder Calorífico

- Poder Calorífico Superior a partir da bomba calorimétrica.

O poder calorífero da casca de coco foi determinado em uma bomba calorimétrica IKA C200 situado no Laboratório de Caracterização de Catalisadores da FEQUI/UFU, seguindo o método definido pela NBR 11956 da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

- Poder Calorífico Superior a partir da análise elementar

O poder calorífero superior (PCS) da amostra da casca de coco, estimado a partir da análise elementar, seguiu a correlação de Channiwala e Parikh (2002), conforme a Equação 3.5.

$$PCS(MJ/Kg) = 0,3491C + 1,1783H + 0,1005S - 0,1034O - 0,0151N - 0,0211(TC) \quad (3.5)$$

A Equação 3.5 apresenta um erro absoluto de 1,45%, e é aplicável para uma porcentagem de variação de massa de $0,00\% < C < 92,25\%$, $0,43\% < H < 25,15\%$, $0,00\% < O < 50,00\%$, $0,00\% < N < 5,6\%$, $0,00\% < S < 94,08\%$ e $0,00\% < \text{Cinzas} < 71,40\%$.

- Poder Calorífico Superior a partir da análise imediata.

O poder calorífero superior (PCS) da amostra da casca de coco, estimado a partir da análise imediata, seguiu a correlação de Channiwala, Parikh e Ghosal (2005), conforme a Equação 3.6.

$$PCS(MJ/Kg) = 0,3536(\% CF) + 0,1559(\%TV) - 0,0078 (\%TC). \quad (3.6)$$

A Equação 3.6 apresenta um erro absoluto de 3,74%.

3.3 ANÁLISE POR ESPECTROFOTOMETRIA DE INFRAVERMELHO

As amostras de fibra de coco foram submetidas a análise de espectrometria de infravermelho para a identificação dos grupos funcionais orgânicos. Foi utilizado o equipamento Cary 630 FTIR (*Fourier Transform Infrared*) da *Agilent Technologies*, localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Espírito Santo, Campus São Mateus.

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

3.4 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

A análise foi feita no equipamento *S8 Tiger Sequential X-ray Fluorescence Spectrometer*, da Bruker, localizado no Laboratório Multiusuário II da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Inicialmente foi feita uma mistura mecânica de 4,5 gramas de biomassa *in natura* com 0,5 gramas de cera e formou-se pastilhas com diâmetro de 34 mm, aproximadamente. Em seguida, essas pastilhas foram prensadas,

em uma prensa hidráulica manual com carga de 300 kN, por um tempo de 30 segundos e utilizadas no equipamento para análise.

3.5 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA

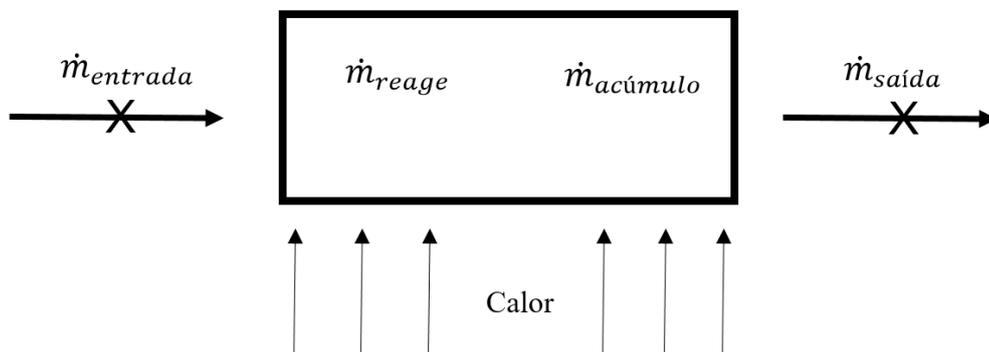
3.5.1 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Preparo de Amostras e Análises Químicas da Universidade Federal do Espírito Santo, Campus São Mateus. Utilizou-se o equipamento Shimadzu DTG-60, (*Shimadzu Thermogravimetric Analyzer*). Utilizou-se amostras com diâmetro de peneira menor que 1mm depositadas em um recipiente de platina. Foi mantida uma atmosfera inerte de nitrogênio através do fluxo contínuo de vazão igual a 50 ml/min. As análises foram realizadas com taxas de aquecimento variando 10, 20, 30, 40, 50 K/min, da temperatura ambiente até a temperatura de 873,15 K.

3.5.2 Modelo Cinético de Devolatização

A Figura 3.2 representa esquematicamente um volume de controle para o processo que ocorre com a amostra no analisador termogravimétrico.

Figura 3.2 - Esquema do volume de controle do processo de pirólise de uma amostra submetida ao analisador termogravimétrico.



Fonte: O autor

A modelagem do processo foi realizada considerando um regime transiente com reação química homogênea e de cinética global de primeira ordem, além da taxa de

aquecimento constante e meio isotrópico. O balanço de massa para o esquema apresentado na Figura 1 pode ser expresso pela Equação 3.7.

$$\dot{m}_{entrada} - \dot{m}_{saída} - \dot{m}_{reage} = \dot{m}_{acúmulo} \quad (3.7)$$

Onde, $\dot{m}_{entrada}$ e $\dot{m}_{saída}$ correspondem às taxas de massa que são introduzidas e retiradas do sistema em função do escoamento; \dot{m}_{reage} é a taxa de massa que se degrada uniformemente no volume de controle e $\dot{m}_{acúmulo}$ é taxa de desaparecimento de massa no volume de controle do sistema. A Equação 3.7 pode ser simplificada a Equação 3.8 em função do sistema não haver entrada e saída de massa.

$$-\dot{m}_{reage} = \dot{m}_{acúmulo} \quad (3.8)$$

A conversão ou volatilização primária do material sólido em gases e voláteis foi calculada de acordo com a Equação 3.9.

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (3.9)$$

Em que X é a conversão, m indica a massa de sólido para cada intervalo de tempo monitorado, m_0 a massa inicial de sólido e m_∞ é a massa residual de sólido.

A partir da definição de volatilização as taxas \dot{m}_{reage} e $\dot{m}_{acúmulo}$ podem ser descritas, respectivamente, por $\dot{m}_{reage} = K.(m_0 - m_\infty).X$ e $\dot{m}_{acúmulo} = \frac{d}{dt}(m_0 - m)$, onde K é a constante cinética, $(m_0 - m_\infty).X$ representa a taxa de massa que volatiliza com o tempo "t", X representa a conversão definida na equação 3.9 e $\frac{d}{dt}(m_0 - m)$ é a taxa de desaparecimento de massa do volume de controle. Considerando estas definições, a Equação 3.8 pode ser escrita como:

$$-(m_0 - m_\infty).X.K(T) = \frac{d}{dt}(m_0 - m) \quad (3.10)$$

onde,

$$(m_0 - m) = (m_0 - m_\infty)X \quad (3.11)$$

Substituindo a Equação 3.11 na Equação 3.10, o balanço de massa em termos de taxa de massa pode ser expressa como:

$$-(m_0 - m_\infty).X.K(T) = (m_0 - m_\infty) \frac{dX}{dt} \quad (3.12)$$

Simplificando a Equação 3.12:

$$\frac{dX}{dt} = K(T)f(X) \quad (3.13)$$

Nos modelos isoconversionais, a taxa de conversão do material sólido analisado é determinada pelo produto de duas funções: $K(T)$ dependente da temperatura e $f(X)$; dependente da conversão, como mostrado na Equação 3.13 (VYAZOVKIN *et al.*, 2011). A função $K(T)$ é a constante da taxa de reação que é dependente da temperatura de acordo com a Equação de Arrhenius:

$$K(T) = k_0 e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (3.14)$$

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

Considerando que degradação térmica do material sólido inicia a temperatura T_0 e é conduzida por termogravimetria com aumento linear de temperatura ($T = T_0 + \beta t$), então a taxa de aquecimento da amostra, β , pode ser definida de acordo com a Equação 3.15:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (3.15)$$

Substituindo as Equações 3.14 e 3.15 na Equação 3.13 e rearranjando a equação, obtém-se:

$$\frac{dX}{f(X)} = \frac{k_0}{\beta} e^{-\frac{Ea}{RT}} dT \quad (3.16)$$

Integrando a equação 3.16 no intervalo de limites $X_0 - X_{máx}$ e $T_0 - T_{máx}$, em que T_0 a temperatura inicial (correspondente a $X_0 = 0$) e $T_{máx}$ a temperatura de inflexão (correspondente a $X_{máx}$), obtém-se a variação do grau de transformação de um sólido em função da temperatura, de acordo com Equação 3.17:

$$g(X) = \int_0^x \frac{dX}{f(X)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (3.17)$$

Devido à complexidade da reação de pirólise a função $f(X)$ pode ser simplificada como apresentado na Equação 3.18, considerando que a reação segue uma cinética de primeira ordem.

$$f(X) = (1 - X) \quad (3.18)$$

Em que $(1 - X)$ representa a fração remanescente de material volátil na amostra. Os modelos isoconversionais propostos para aplicação neste trabalho foram: Ozawa (OZAWA, 1965), Starink (STARINK, 1996) e Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S) (AKAHIRA e SUNOSE, 1971). Os métodos de Ozawa, Starink e K-A-S possuem as mesmas considerações físico-químicas e matemáticas, porém o método de aproximação da integração é diferente. Na Tabela 3.1 estão representadas as equações finais dos métodos isoconversionais após integração da Equação 3.17:

Tabela 3.1 - Equações correspondentes aos diferentes métodos isoconversionais.

Método	Equação
Ozawa	$\ln(\beta) = -1,0518(E_a/RT) + [\ln(k_0 E_a/R) - \ln g(x) - 5,3305]$ (3.19)
Starink	$\ln(\beta/T_x^{1,8}) = -(1,007 - 1,2 \times 10^{-5} E_a)(E_a/RT) + c_2$ (3.20)
K-A-S	$\ln(\beta/T^2) = \ln[(k_0 R)/(E_a g(x))] - (E_a/RT)$ (3.21)

Fonte: autor

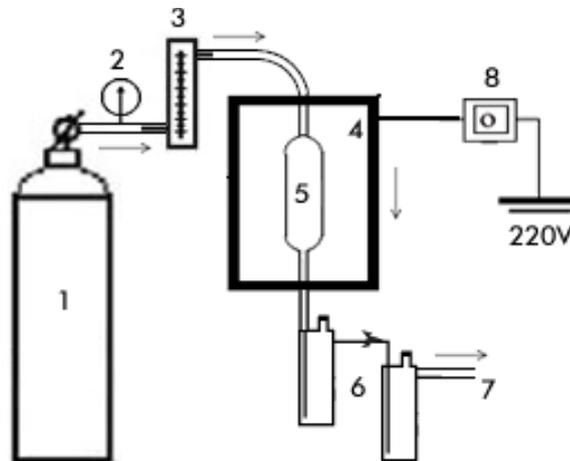
3.6 PIRÓLISE EM LEITO FIXO

3.6.1 Unidade Experimental

A pirólise da casca de coco foi realizada em um reator tubular de quartzo, 3 cm de diâmetro interno (D_r) por 23 cm de comprimento, instalado em um Forno Tubular Bipartido Fortlab modelo FT 1200 H/V. A Figura 3.3 representa o esquema da unidade experimental, instalada no Laboratório Experimental de Eficiência Energética II do PPGEN/UFES.

A unidade experimental de pirólise em leito fixo é composta por um cilindro de N_2 (1), manômetro (2), rotômetro (3), Forno bipartido (4), reator de quartzo (5), zona de recuperação de gases condensáveis em dois estágios refrigerados (6), saída de gases não condensáveis (7) e um controlador micro processado tipo PID (8), conforme ilustrado na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Esquema da unidade de reações de pirólise convencional em leito fixo.



Fonte: O autor

3.6.2 Procedimento experimental

As reações de pirólise da casca de coco em leito fixo foram realizadas com 10 g de amostra no reator de pirólise com fluxo de gás N_2 a uma vazão de aproximadamente 180 ml/min.

Os experimentos foram conduzidos com taxa de aquecimento de 30 K/min e temperaturas de pirólise de 673,15; 723,15 e 773,15 K. Estas temperaturas foram utilizadas em função dos dados encontrados no analisador termogravimétrico que indicou que essa faixa de temperatura corresponde a zona de pirólise ativa. A temperatura de pirólise final foi mantida por 30 minutos.

Os produtos voláteis, provenientes da decomposição térmica, foram condensados e recolhidos em dois frascos Kitassatos, em banho de gelo, denominados de líquido de pirólise. Os gases não condensáveis foram lavados em água e descartados para a atmosfera. Após o término da pirólise, o forno foi desligado e esperou-se o reator esfriar, sob fluxo de nitrogênio até chegar à temperatura inferior a 333,15 K. Os percentuais de rendimento em massa dos produtos sólido, líquido e gases da pirólise foram determinados conforme as Equações 3.22, 3.23 e 3.24, respectivamente.

$$\%Sólido = \left(\frac{m_{sólido}}{m_{bagação}} \right) * 100 \quad (3.22)$$

$$\%Líquido = \left(\frac{m_{líquido}}{m_{bagação}} \right) \quad (3.23)$$

$$\%Gases = 100 - (\%sólidos + \%líquido) \quad (3.24)$$

3.6.3 Planejamento Experimental

Uma matriz de planejamento de experimentos foi montada para investigar o efeito da temperatura e do diâmetro equivalente de partícula (d_{eq}), calculado em função da Equação 3.25, na reação de pirólise, em três níveis de variação, conforme mostra a Tabela 3.2. A Tabela 3.3 apresenta a matriz do planejamento fatorial 3^2 com dois pontos centrais, resultando em 11 experimentos.

$$d_{eq_i} = \left(d_p / \left(\phi_i^{2,785} \exp[2,946(1 - \phi_i)] \right) \right) \quad (3.25)$$

onde,

d_{eq} = diâmetro equivalente.

d_p = diâmetro inferior da peneria.

Φ = esfericidade (metodologia descrita no Apêndice A).

Tabela 3.2 - Variáveis e níveis que serão utilizados nos experimentos.

Variáveis	Nível Inferior (-1)	Nível Central (0)	Nível Superior (+1)
Temperatura (K)	673,15	723,15	773,15
Diâmetro de Equivalente (mm)	3,011	2,212	2,394

Tabela 3.3 - Matriz do planejamento para as reações de pirólise em leito fixo.

Corrida	Temperatura (K)		Diâmetro Equivalente de Partícula (mm)	
	Valores escalonados	Valores reais	Valores escalonados	Valores reais
1	-1	673,15	-1	3,011
2	-1	673,15	0	2,212
3	-1	673,15	+1	2,394
4	0	723,15	-1	3,011
5	0	723,15	0	2,212
6	0	723,15	+1	2,394
7	+1	773,15	-1	3,011
8	+1	773,15	0	2,212
9	+1	773,15	+1	2,394
10	0	723,15	0	2,212
11	0	723,15	0	2,212

Como variável resposta, foi analisado o rendimento do produto líquido. Para a análise estatística, a determinação dos efeitos significativos foi realizada a partir do teste de hipótese usando a distribuição t-Student com 5% de nível de significância.

3.6.4 Identificação dos componentes do bio-óleo

A fração líquida obtida no processo de pirólise foi submetida a um processo de separação para obtenção da fração ácida e do bio-óleo. Para isso, foram pesados 5 gramas do produto líquido e adicionados, gota a gota, em um tubo de centrífuga de 50 ml com 40 ml água deionizada. A mistura foi centrifugada por 10 minutos a 7500 rotações por minuto (rpm) formando duas fases, uma amarelo-alaranjada, que é a fração ácida solúvel em água, e uma preta, viscosa e insolúvel em água que é o bio-óleo (CHEN *et al.*, 2016).

Com o auxílio de uma seringa e uma balança analítica de precisão foram pesados 0,020 g do bio-óleo e misturado a 20 ml do solvente diclorometano. A solução foi filtrada em um filtro seringa de 0,22 micras, afim de eliminar as possíveis partículas de carvão ainda presentes na amostra que em contato com a coluna do cromatógrafo gasoso (CG) podem danificar o instrumento.

Os componentes do bio-óleo foram analisados usando GC-MS-QP 2010 (Shimadzu) usando o detector de ionização de chama. As condições da cromatografia gasosa, o progresso da temperatura da coluna do forno, a coluna utilizada e as condições da espectrometria de massa são indicadas na Tabela 3.4.

Os dados fornecidos pelo equipamento foram tratados pelo *software* AMDIS_32, versão 2.65, de forma a identificar os produtos, tendo como foco os compostos majoritários (áreas acima de 1%). Os produtos foram identificados utilizando a biblioteca NIST08 para índice de similaridade acima de 80%.

Tabela 3.4 - Condições operacionais do GC-MS

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

Fonte: Adaptado de Kumar 2013.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

O resultado da análise da composição lignocelulósica da casca de coco junto com os valores da literatura estão na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Resultados da análise da composição lignocelulósica da casca de coco verde e valores de referência encontrados na literatura.

Referência	Extrativos (%)	Hemicelulose (%)	Celulose (%)	Lignina (%)
Este trabalho	36,65±0,76	21,65±0,59	10,67±0,35	17,04±0,02
Sojo e Gonzalez (2016)	33,68	-	-	19,47
Barcelos (2016)	8,12±0,14	29,68±0,49	30,32±0,02	30,30±0,04
Do Nascimento <i>et al.</i> (2016)	-	25,5±0,4	31,6±0,4	35,1±2,2
Basu <i>et al.</i> (2015)	-	24,54±0,15	38,44±0,7	31,84±0,48

O teor de extrativos para a casca de coco verde foi próximo ao trabalho de Sojo e Gonzalez (2016) e diferente das outras literaturas que analisaram esses compostos. Essa diferença pode ser atribuída a matéria-prima utilizada pelos outros autores. Os autores mencionados na Tabela 4.1, com exceção de Sojo e Gonçales, utilizaram apenas a fibra de coco, pré-extraída da casca, enquanto nesse trabalho foi utilizado diretamente a casca (mesocarpo e epicarpo).

De acordo com Van Dam *et al.* (2004), a casca de coco é formada por aproximadamente 30% de fibra e 70% de outros tecidos vegetais. Os tecidos parenquimáticos, presentes na casca, apresentam grande quantidade de extrativos, podendo atingir até 45% em peso, de acordo com o grau de maturação do fruto. Isso explica a grande quantidade de extrativos encontrados neste estudo.

O alto teor de extrativos é interessante quando o objetivo é a produção do carvão vegetal. De acordo com Frederico (2009), quantidades de extrativos elevados podem contribuir com o aumento do rendimento de compostos com alto teor de carbono e aumentar o poder calorífico do carvão. A literatura sobre casca de coco verde, como pesquisada neste trabalho, é escassa por isso a comparação com outros estudos que avaliaram materiais diferentes do coco é válida para estabelecer parâmetros referenciais.

Vale destacar o diferente teor de celulose, hemicelulose e lignina nos trabalhos expostos na Tabela 4.1, que pode ser decorrente do material fibroso analisado, dos processos de plantio, manejo produtivo e exploração, além das metodologias utilizadas pelos autores nas análises. As porcentagens desses componentes podem influenciar no poder calorífico da biomassa lignocelulósica.

Por meio da Tabela 4.2 pode se observar os resultados da composição elementar da casca de coco, em termos de porcentagem, de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O) para este trabalho, bem como os valores de referência encontrados na literatura.

Tabela 4.2 – Resultados da análise elementar da casca de coco e valores de referência encontrados na literatura.

	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Enxofre	Oxigênio
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Este trabalho	42,15	6,37	0,48	0,91	48,1
Said <i>et al.</i> (2015)	47,94	6,41	0,1	-	45,56
Liu;					
Balasubramanian (2014)	47,75	5,61	0,9	0,23	45,51
Garcia <i>et al.</i> (2012)	47,93	6,05	0,15	0,24	45,63
Cortez <i>et al.</i> (2009)	42,11	5,35	0,95	0,13	51,46

A análise elementar é um método analítico que estabelece o percentual em massa dos elementos químicos na biomassa, essa verificação é importante para o estabelecimento do poder energético e para possibilitar um desempenho satisfatório em um sistema de conversão de energia. (PARIKH *et.al*, 2007; SHEN *et al.*, 2010).

Os resultados encontrados neste trabalho aproximaram-se da literatura, principalmente com os valores obtidos por Cortez *et.al* (2009), com exceção do enxofre e do nitrogênio. A variação da porcentagem dos elementos entre os diferentes estudos apresentados pode ser atribuída as condições de armazenamento e transporte, o período da colheita, a utilização de produtos agrícolas, que podem influenciar no teor N e S da biomassa, o ciclo de desenvolvimento, que envolvem o clima, solo, disponibilidade hídrica, localização geográfica e poluentes (GABRIELLE *et al.*,2014), além do grau de maturação do coco (CORTEZ *et al.*, 2009).

A queima do S e do N presentes no material fibroso produzem gases poluentes, como o SO₂, SO₃ e o NO_x. Entretanto, o teor de S (0,91%) e o teor de N (0,48%) encontrados na casca de coco são relativamente baixos considerando que as biomassas possuem teores de S entre 0,01 a 2,3 % e teores de N variando de 0,1 a 12% (VARGAS – MORENO *et al.*, 2012). As biomassas lignocelulósicas geralmente apresentam pequenas concentrações de S e N (PATEL; KUMAR, 2016; ZHANG *et al*, 2007; BASU 2010).

Os elementos C, H e O estão em maior porcentagem na casca de coco. Eles influenciam diretamente no poder calorífero (IBRAHIM e HEBRIYAH, 2014). A porcentagem de oxigênio (48,1%) é limiar para utilização da fibra de coco para produção de bio-óleo. Biomassas com teor de oxigênio superior a 50% reduz a densidade energética e a miscibilidade em combustíveis fósseis do bio-óleo produzido na pirólise (ZHANG *et al.*, 2007; YIN *et al.*, 2013).

Através da análise imediata, foram determinados os teores de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo. A Tabela 4.3 apresenta os resultados da análise imediata da casca de coco verde, junto com os valores de referência encontrados na literatura.

Tabela 4.3 – Resultados da análise imediata da casca de coco verde e valores da literatura.

Referências	Umidade (%bs)	Voláteis (%bs)	Cinzas (%bs)	Carbono fixo (%bs)
Este trabalho	8,87±0,7	84,11±1,56	1,99±0,7	13,9±1,44
Said <i>et al.</i> , (2015)	10,7	79,18	0,56	20,26
Liu; Balasubramanian (2014)		80,69	9,05	10,26
Garcia <i>et al.</i> , (2012)	8,6±0,1	79,2±0,6	1,4±0,2	19,4
Cortez <i>et al.</i> , (2009)	-	73,30	3,21	23,49
Vale <i>et al.</i> , (2004)	-	75,12	3,8	21,08

O teor de umidade encontrado na análise da casca de coco está condizente com os outros trabalhos publicados e adequado para a transformação de biomassa em processos termoquímicos como a pirólise. A umidade influencia na quantidade de calor fornecido para o processo de conversão energética (MCKENDRY, 2002; YANG *et al.*, 2004). De acordo com Miranda (2011), um teor de umidade inferior a 15% é necessário para uma pirólise eficiente. O alto teor de umidade reduz a velocidade da volatilização.

O teor de voláteis foi próximo ao encontrado em trabalhos mais recentes da literatura em comparação com os mais antigos. Com relação ao teor de cinzas e carbono fixo, observar-se uma diferença entre os valores deste trabalho e os apresentados na literatura. Essa variação pode ser em função dos fatores externos associados, desde o plantio até a aquisição e forma de armazenamento da biomassa analisada.

Observa-se para este trabalho que a casca de coco apresentou alto teor de voláteis e baixo teor de cinzas. Esses valores são típicos para biomassa de resíduos agrícolas. Os materiais voláteis são constituídos pelas substâncias orgânicas presentes na biomassa. O baixo teor de cinzas indica uma biomassa com poucos contaminantes que podem prejudicar o processo de conversão energética (VASSILEV *et al.*, 2010).

A análise elementar e imediata foram parâmetros para a determinação do poder calorífico. Na Tabela 4.4 está o resultado do poder calorífico superior da casca de coco a partir da bomba calorimétrica, análise elementar e imediata, junto com os resultados encontrados na literatura para casca de coco e outros tipos de biomassa.

Tabela 4.4 – Poder calorífico da casca de coco e valores da literatura.

Biomassa	Referência	Poder Calorífero Superior (MJ/kg)
		17,93±0,18 ^a
	Este trabalho	17,3 ^b
		18,01 ^c
Casca de coco	Said <i>et al.</i> (2015)	17,35
	Garcia <i>et al.</i> (2012)	18,88±0,06
	Cortez <i>et al.</i> (2009)	17,42
Bagaço de cana	Carrier <i>et al.</i> (2013)	17,60
Eucalipto	Carrier <i>et al.</i> (2013)	14,30
Carvão Vegetal	Garcia <i>et al.</i> (2014)	29,71±0,02

^a poder calorífico bomba calorimétrica.

^b poder calorífico análise elementar.

^c poder calorífico análise imediata.

O resultado do poder calorífico superior (PCS) da casca de coco encontrado nas três metodologias adotadas foram bem semelhantes. Destaca-se que o valor encontrado na bomba calorimétrica foi mais próximo ao calculado a partir dos dados da análise imediata em relação a análise elementar.

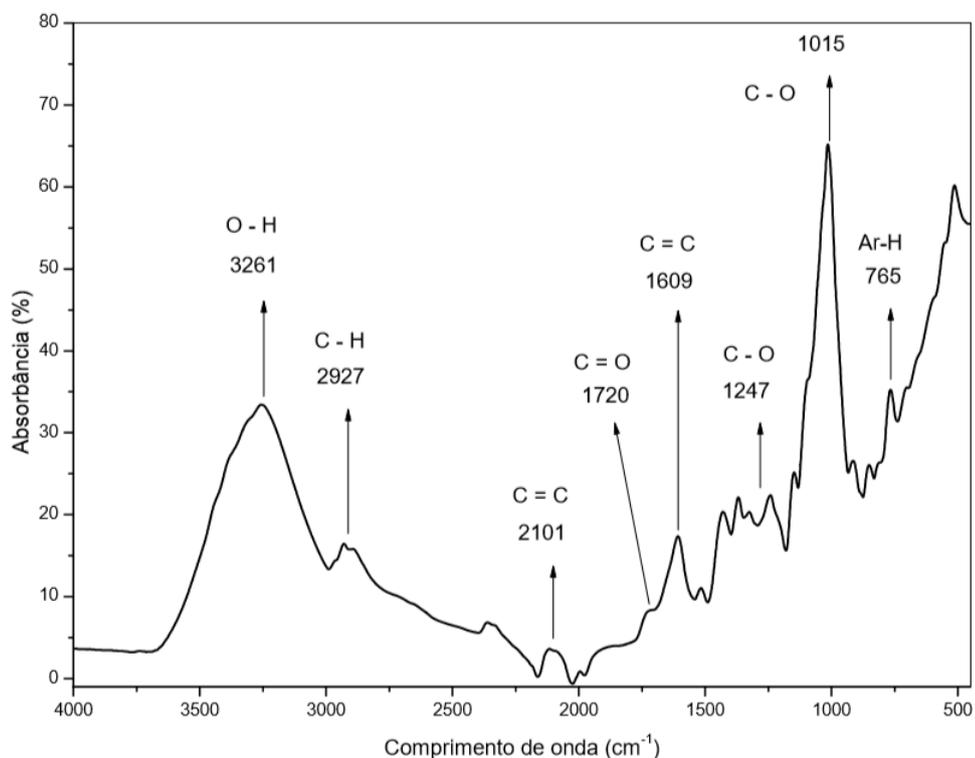
Os resultados deste trabalho estão condizentes aos trabalhos desenvolvidos por outros autores que utilizaram essa biomassa. Uma comparação feita entre os estudos que utilizaram a casca de coco mostra que a maior porcentagem de carbono em sua composição elementar confere um maior PCS. Isto ocorre em virtude das ligações

carbono-carbono serem mais energéticas do que as carbono-oxigênio e carbono-hidrogênio (BASU, 2010; MCKENDRY, 2002).

A casca de coco possui PCS semelhante a outros resíduos de culturas agrícolas como bagaço de cana. Destaca-se que o PCS do coco é consideravelmente maior que a do eucalipto, muito explorado como recurso energético, contudo ainda é bem menor que a do carvão vegetal que é amplamente utilizado como fonte energética.

Uma análise dos grupos funcionais orgânicos presentes no material fibroso foi realizada via espectroscopia de infravermelho. A Figura 4.1 representa espectro da casca de coco *in natura* obtidos neste trabalho, analisado de acordo com as definições de Silverstein *et al.*, (2007).

Figura 4.1 - Espectro de infravermelho da casca de coco.



Pode-se observar a presença de alguns tipos de ligações que permite inferir a presença de grupos funcionais como álcool, fenol, aldeídos, hidrocarbonetos, cetonas, ácidos carboxílicos, éter e ésteres, que são característicos dos principais componentes da biomassa lignocelulósica.

De acordo com o espectro de absorção na região do infravermelho da casca de coco é possível observar um pico mais largo e intenso de aproximadamente 3261 cm^{-1} associado a deformação axial de O–H. Essa primeira banda característica é encontrada em várias biomassas lignocelulósicas (CUNHA, *et al.*, 2011). A hidroxila está associada aos grupos funcionais de álcool e fenol (CHEN, ZHOU e ZHU, 2008) encontrado nas estruturas da celulose, hemicelulose e lignina.

Em 2927 cm^{-1} , o pico pode ser associado à deformação por estiramentos simétricos e assimétricos alifáticos das ligações C–H presentes na estrutura da celulose e hemicelulose e pela deformação axial C–H dos grupos aromáticos na estrutura da lignina (XAVIER, 2016). Esses picos também foram observados por Ebrahimi *et al.*, (2017).

O pico em 2101 cm^{-1} está associado ao estiramento vibracional das ligações C=C. Observado também por Mothé e Miranda (2009). Em 1720 cm^{-1} , há uma deformação axial C=O referente principalmente aos grupos carboxílicos, característico de hemicelulose e lignina (BASU *et al.*, 2015).

O pico de 1609 cm^{-1} indica uma deformação axial C=C no anel aromático, evidenciando a presença da lignina (EBRAHIMI *et al.*, 2017). Os picos apresentados no intervalo de 1015 a 1247 cm^{-1} estão associados a deformação por estiramento C–O relacionado aos álcoois, éter e ésteres presentes na estrutura da celulose hemicelulose e lignina (ROUT *et al.*, 2016). Esses picos também foram observados por Chen, Zhou e Zhu (2008).

Os picos situados no intervalo de 600 cm^{-1} a 915 cm^{-1} estão associados a presença dos hidrocarbonetos aromáticos (ROUT *et al.*, 2016). Essa faixa de absorção é característica de grupamentos aromáticos (GU *et al.*, 2013).

A técnica de fluorescência de raio X foi utilizada com objetivo de identificar e quantificar as espécies inorgânicas e os óxidos presentes na biomassa estudada. As Tabelas 4.5 e 4.6 apresentam a porcentagem dos elementos inorgânicos e de óxidos, respectivamente, em relação ao total dessas substâncias quantificadas na análise da amostra antes do processo de pirólise, junto com os valores encontrados na literatura.

Tabela 4.5 – Porcentagem de inorgânicos identificados e quantificados na casca de coco antes da pirólise e valores encontrados na literatura.

	Este trabalho (%)	Liu; Han (2015)^a (%)	Dhyani; Bhaskar (2017)^b (%)	Miranda (2013)^a (%)
K	38,24	73,97	34,47	54,47
Cl	29,4	-	-	28,34
Na	12,94	5,69	21,81	-
Ca	7,06	15,21	26,33	4,01
Mg	5,29	2,68	6,82	3,11
P	2,36	-	1,65	2,97
S	2,35	-	0,6	2,43
Si	2,35	1,01	4,49	4,16
Outros	< 1	< 1	< 1	< 1

^a análise das cinzas da fibra de coco.

^b análise das cinzas da casca de coco

- não identificado

Tabela 4.6 – Porcentagem de óxidos identificados e quantificados na casca de coco antes da pirólise e valores encontrados na literatura.

Óxidos	Este trabalho (%)	Mothé; Miranda (2009)^a (%)	Miranda (2013)^a (%)
K ₂ O	63,79	71,5	48,74
CaO	15	12,8	13,26
SO ₃	6,97	-	5,48
P ₂ O ₅	4,55	-	4,82
SO	-	1,2	-
Cl ₂ O	-	11,2	-
SiO ₂	3,19	-	11,97
Na ₂ O	3	-	5,64
MgO	2,58	-	6,87
Fe ₂ O ₃	< 1	1,5	1,18
TiO ₂	-	-	1,68
Outros	< 1	< 1	< 1

^a análise das cinzas da fibra de coco.

- não identificado

Observa-se uma diferença considerável entre os resultados obtidos e os dados da literatura. Como já mencionado, inúmeros fatores podem ser responsáveis por essa variação na composição química da biomassa.

Alguns metais podem influenciar na taxa de pirólise de forma significativa. Desta forma, os metais alcalinos, por exemplo, são fundamentais na degradação térmica da biomassa, entretanto os mecanismos ainda não são totalmente conhecidos. Dentre

todos os metais, o potássio é o mais influente no processo de pirólise devido ao seu comportamento catalítico (NOWAKOWSKI *et al.*, 2007; FU *et al.*, 2008; NOWAKOWSKI; JONES, 2008).

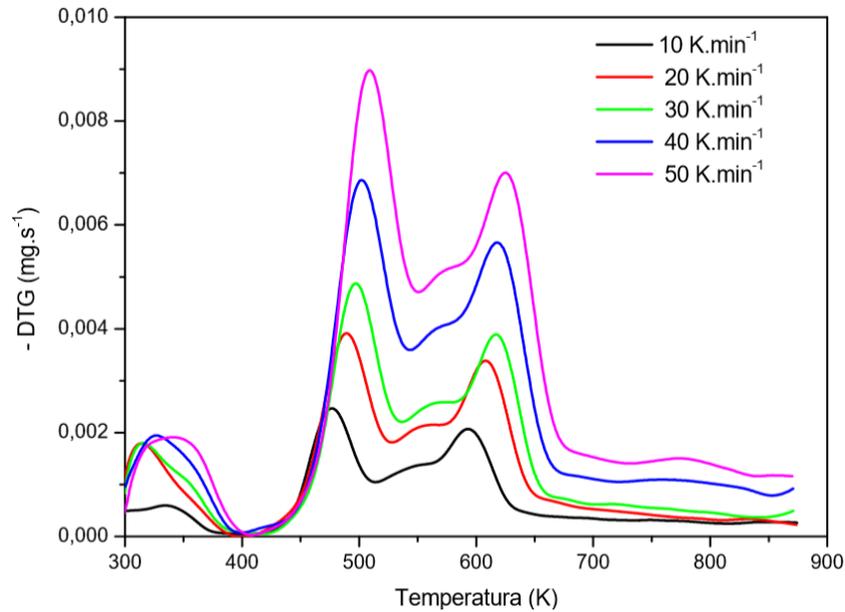
Durante a pirólise rápida da celulose, por exemplo, os metais impedem a formação do levoglucosan (1,6-anidro-beta-D-glicopiranosose ou 1,6-anidro-Dglicose) e favorecem a formação do hidróxi-acetaldeído (SHAFIZADEH, 1982; EVANS; MILNE, 1987; FAHMI *et al.*, 2007). No caso da hemicelulose, os traços metálicos fazem com que os produtos primários da reação sejam os furanos e furanoses. Já na lignina, compostos mono e diaromáticos, com alta composição fenólica e não condensados, são formados (BROWN, 2005).

4.2 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA

A Figura 4.2 representa as curvas referentes a taxa de perda de massa (DTG) em função da temperatura para a pirólise da casca de coco parametrizada em diferentes taxas de aquecimento. Nela é mostrado o efeito da taxa de aquecimento na degradação térmica. Observa-se que quando a taxa de aquecimento aumenta, a temperatura inicial e final da região de pirólise ativa (degradação da hemicelulose e celulose) e passiva (degradação dos extrativos) também aumentam. O deslocamento dos picos para a direita pode ser atribuído a transferência de calor e a cinética de decomposição pra diferentes taxas (VAMVUKA *et al.*, 2003). Esse comportamento também foi observado por Xavier (2016), no estudo da decomposição térmica da casca de macadâmia.

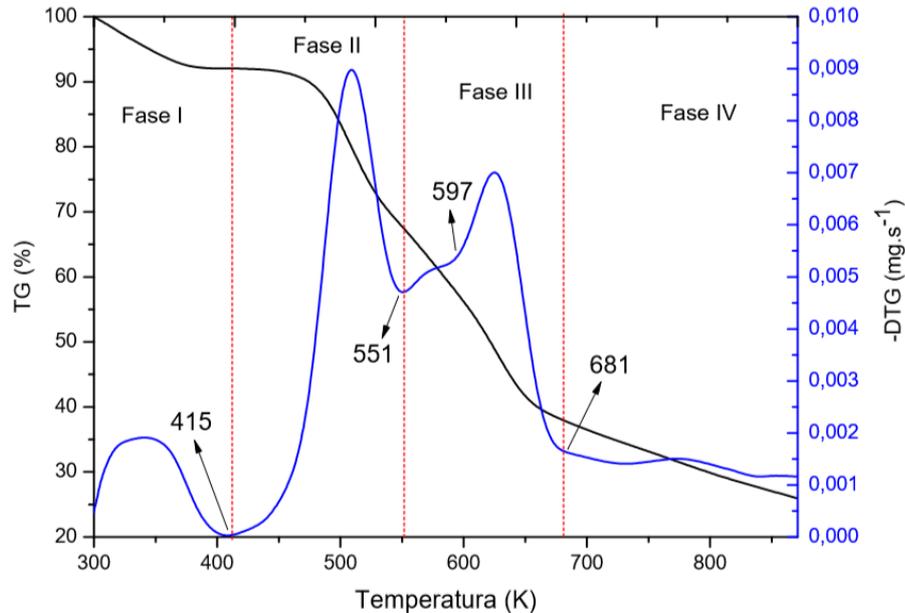
De acordo com Quan, Li e Gao (2009), para baixas taxas de aquecimento a maior parte da energia térmica é fornecida ao sistema, e é necessário um tempo maior para o equilíbrio térmico do conjunto gás, forno e amostra. Na taxa de aquecimento mais alta, para os mesmos tempo e região de temperatura, o tempo de reação é curto, necessitando de uma temperatura maior para a degradação da amostra.

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



A curva de DTG permite analisar as diferentes etapas de decomposição da amostra através dos picos formados. Os resultados de TG e DTG com taxa de aquecimento de 50 K/min para a casca de coco é apresentado na Figura 4.3. Esta curva de DTG apresenta 4 fases no processo de pirólise da casca de coco.

Figura 4.3 - Curvas do ensaio da casca de coco a uma taxa de 50 K/min



Na fase I, da temperatura ambiente até 415 K, corresponde a eliminação da água. A biomassa lignocelulósica contém água livre e água "ligada". A água livre possui menor adesão com a biomassa e é totalmente volatilizada até a temperatura de 373,15 K a

pressão de 1 atm, em seguida inicia-se a evaporação da água “ligada” até aproximadamente 423 K (CHEN *et al.*, 2013).

Na fase II, entre 415 e 551 K, observa-se um grande pico que pode ser associado aos compostos extratíveis presentes na amostra analisada. Esse resultado é condizente com a análise lignocelulósica que revelou um teor de extrativos elevado (36,65% em peso). De acordo com Raveendran *et al.* (1996), o pico que indica a região de degradação térmica dos extrativos pode ser sobreposto pelo pico da hemicelulose. Eles se degradam antes mesmo da hemicelulose. Entretanto, neste trabalho, em função da elevada quantidade de extrativos, a sobreposição pode ter ocorrido inversamente, possibilitando a visualização da faixa de degradação térmica da hemicelulose apenas na fase III.

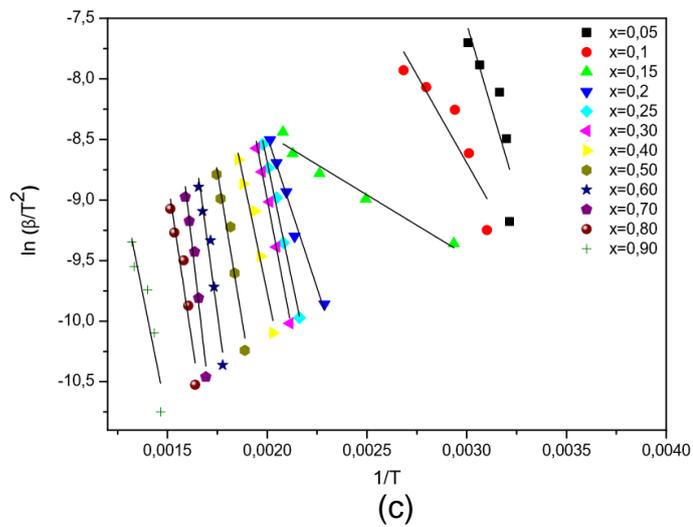
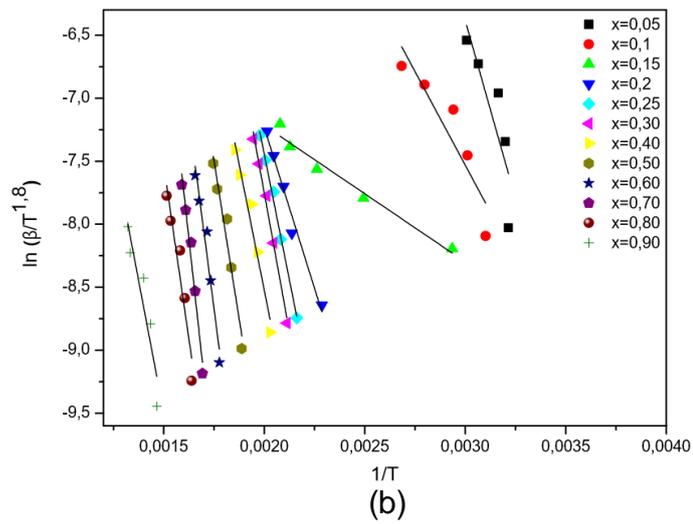
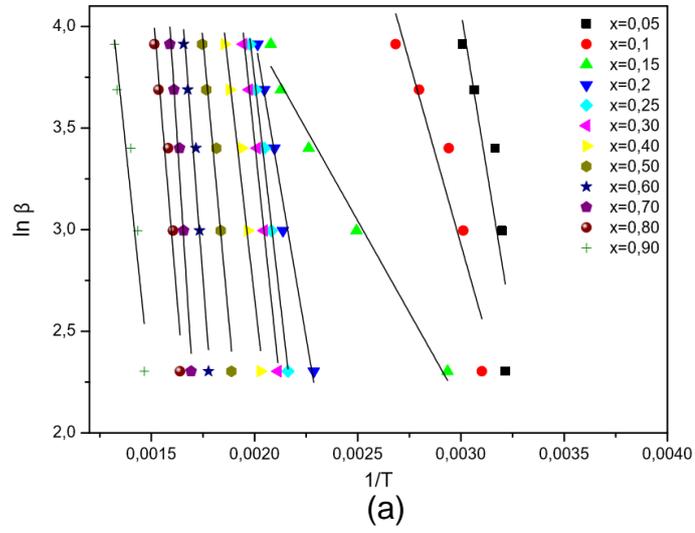
Na fase III observa-se um pico mais largo, entre 551 e 597 K, atribuído a volatilização da hemicelulose. O pico entre 597 e 681 K pode ser associado a degradação térmica da celulose.

Na fase IV, em temperaturas superiores a 681 K, a degradação térmica é atribuída a decomposição da lignina. Esse componente é conhecido por se decompor lentamente em uma ampla faixa de temperatura, 573 a 823 K (RIEGEL *et al.*, 2008), e em temperaturas inferiores seu pico fica sobreposto pelos dos outros componentes da amostra. Esses resultados são semelhantes aos encontrados por Ali *et al.*, (2017), e se enquadram nos estudos de análise termogravimétrica dessas substâncias puras feito por Dorez *et al.*, (2014).

Não foi encontrado na literatura curvas de DTG que apresentam o comportamento inteiramente semelhante as descritas nesse trabalho. Tal fato pode ser explicado em função do teor de extrativos nas amostras serem bem superiores aos encontrados nas análises lignocelulósicas de outros autores.

A Figura 4.4 apresenta as regressões lineares referentes aos métodos de Ozawa (a), Starink (b), Kissinger-Akahira-Sunose, K-A-S (c), para a reação de pirólise da casca de coco. Para esses métodos, as regressões são na faixa de conversão de 5 a 90 %, com intervalos de 5% até a faixa de 30% e de 10% na faixa de 30 a 90%.

Figura 4.4 - Regressões lineares para os métodos isoconversionais em diferentes conversões: (a) Ozawa (b) Starink, (c) K-A-S



Para estimar os parâmetros cinéticos da pirólise da casca de coco foram utilizados dados da análise termogravimétrica, em 5 taxas de aquecimentos diferentes, na faixa de temperatura de aproximadamente 300-870 K. De acordo com Chen, Zheng e Zhou (2013), no mínimo três taxas de aquecimento devem ser utilizadas a fim de obter os valores da energia de ativação representativo para o processo. Na Figura 4.4, observa-se que os modelos de Osawa, Starink e K-A-S apresentaram correlações lineares satisfatórias na faixa de conversão de 20 a 80 % para reação de pirólise da casca de coco.

O paralelismo das linhas obtido na faixa de conversão de 20 a 80% indica que o processo volatilização pode ser representado por esses modelos. É possível inferir que o mecanismo de reação para essa faixa de conversão é o mesmo, ou há uma unificação do mecanismo das reações múltiplas. De acordo com Chen, Zheng e Zhu (2013), todos os modelos cinéticos devem ter um comportamento linear e paralelo nos mesmos níveis de conversão para que a energia de ativação seja representativa para o processo.

Para as taxas de conversão inferiores a 20% e superiores a 80% observa-se que não ocorre o comportamento paralelo. De acordo com Alvarenga *et al.* (2016), isso indica que há diferentes mecanismos de reação o que gera diferentes valores para a energia de ativação.

As energias de ativação para as faixas de conversão inferiores a 20% e superiores a 80% foram desconsideradas para o cálculo da energia de ativação média do processo. De acordo com Chen, Zheng e Zhou (2013), até a conversão de 15% a energia de ativação é referente ao processo físico de evaporação da água e os modelos cinéticos são baseados em processos químicos. As conversões superiores a 80% estão relacionadas a ordem de reação da lignina que é 3, enquanto os métodos isoconversionais tem ordem 1.

Na Tabela 4.7 estão apresentadas as energias de ativação (E_a) calculadas para os valores de conversão na faixa de 20-80% e seus respectivos coeficientes de correlação (R^2), para os modelos Osawa, Starink e K-A-S.

Tabela 4.7 - Energias de ativação e coeficientes de correlação para os valores de conversão (α) de 20 a 80% calculada pelos métodos Osawa, Starink e K-A-S.

Conversão	Osawa		Starink		K-A-S	
	Ea (kJ/mol)	R ²	Ea (kJ/mol)	R ²	Ea (kJ/mol)	R ²
$\alpha=0,20$	46,93	0,98	40,32	0,97	39,59	0,97
$\alpha=0,25$	69,86	0,99	62,99	0,99	62,22	0,99
$\alpha=0,30$	76,55	0,99	69,53	0,99	68,75	0,99
$\alpha=0,40$	70,56	0,96	63,22	0,95	62,41	0,95
$\alpha=0,50$	87,21	0,95	79,37	0,94	78,50	0,94
$\alpha=0,60$	104,15	0,95	95,86	0,94	94,94	0,94
$\alpha=0,70$	124,39	0,97	115,72	0,97	114,75	0,96
$\alpha=0,80$	96,45	0,92	87,41	0,90	86,41	0,90
Média	84,51	0,96	76,80	0,96	75,95	0,96

Os coeficientes de determinação (R^2) encontrados para todos os modelos são adequados para as estimativas de energia de ativação em uma faixa de conversão de 20-80% ($0,90 \leq R^2 \leq 0,99$). Os modelos matemáticos isoconversionais de primeira ordem avaliados nesse trabalho são satisfatórios para explicar a energia de ativação da pirólise da casca de coco.

Observa-se, na Tabela 4.7, que a energia de ativação foi menor até a conversão de 40%. Pela análise dos dados utilizados nos modelos isoconversionais, nessa conversão as temperaturas obtidas variaram de 493 K a 540 K, aproximadamente. Essa faixa de temperatura, corresponde a zona de degradação do extrativos, identificado no DTG. Pode-se inferir que a energia de ativação para degradação térmica dos extrativos é relativamente menor que a dos outros componentes do material fibroso analisado.

O maior valor da energia de ativação entre 60 e 70% está condizente com análise térmica, pois corresponde a região principal de degradação da celulose. Esse componente é o que necessita da maior energia de ativação para iniciar a degradação (CHEN; ZHENG; ZHU, 2013).

A energia de ativação para os modelos isoconversionais variaram de 75,95 a 84,91 kJ/mol. O valor de energia de ativação encontrado na literatura para pirólise de compostos lignocelulósicos é na faixa de 150-200 kJ/mol (RIEGEL *et al.* 2008).

Os valores baixos encontrados nesse trabalho podem ser em função do alto teor de extrativos, que apresentam uma baixa energia de ativação e, conseqüentemente, diminui a energia de ativação do processo, feita em função da média de cada conversão.

É possível inferir também, que o baixo teor de celulose encontrado por meio da análise lignocelulósica (10,67 %) reduza o valor médio da energia de ativação. De acordo com Jeguirim *et al.*, (2014) e Chen; Zheng; Zhu, (2013), biomassas com maior teor de celulose, comparados com a hemicelulose e lignina, apresentam uma maior E_a durante o processo de degradação térmica.

De acordo com Schmal, (2010) a E_a é a quantidade mínima de energia que deve ser fornecida aos reagentes para que a reação se inicie. A E_a baixa descrita nesse trabalho indica que com pouca energia os processos de degradação térmica já ocorrem, ou seja, a velocidade das reações é mais rápida em comparação a processos que exigem maior quantidade de E_a . O conhecimento desse parâmetro é importante pois pode influenciar diretamente no tempo de residência do material no reator de leito fixo em um projeto em grande escala. Além disso, uma E_a menor requer um menor gasto energético com o processo.

4.3 PIRÓLISE EM LEITO FIXO

Os resultados da pirólise da casca de coco obtidos a partir dos experimentos realizados com diferentes temperaturas e tamanho de partículas estão apresentados na Tabela 4.8. É possível observar que o rendimento maior do produto sólido ocorreu na corrida 3, em que a temperatura é menor (673,15 K) e o diâmetro equivalente de partícula maior (3,011 mm). Segundo Akhtar e Amin (2012), a biomassa apresenta dificuldades na condução de calor, logo quanto menor a temperatura de pirólise e maior o tamanho de partícula, menor é a transferência de calor para as superfícies

internas durante o processo de pirólise, diminuindo a volatilização e favorecendo assim a formação de carvão.

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

Corrida	Temperatura (K)	Diâmetro equivalente (mm)	d_p/D_r	% Sólido	% Líquido	% Gás
1	673,15	2,394	0,039	36,26	45,52	18,22
2	673,15	2,212	0,047	36,70	44,80	18,50
3	673,15	3,011	0,057	38,08	46,06	15,86
4	723,15	2,394	0,039	33,44	47,25	19,31
5	723,15	2,212	0,047	34,66	46,65	18,69
6	723,15	3,011	0,057	35,76	46,85	17,39
7	773,15	2,394	0,039	33,27	49,45	17,28
8	773,15	2,212	0,047	33,50	48,30	18,20
9	773,15	3,011	0,057	33,90	47,10	19,00
*10	723,15	2,212	0,047	33,26	45,85	20,89
11	723,15	2,212	0,047	34,76	47,25	17,99

* outlier

A temperatura mais alta favoreceu a diminuição do rendimento do produto sólido e o aumento na produção da fração líquida, como ocorrido nas corridas 7, 8, 9. Este comportamento é explicado por Rout *et al.* (2016) e Akhtar e Amin (2012), que verificaram que em temperaturas mais elevadas ocorre uma melhor transformação da biomassa em consequência das reações primárias de pirólise, maximizando o rendimento de produtos voláteis possíveis de serem condensados.

De acordo com Kan, Strezov e Evans (2016), temperaturas em torno de 400 a 550 °C favorecem a produção do bio-óleo pirolítico. No entanto, temperaturas muito elevadas originam as reações secundárias de pirólise que produzem gases não condensáveis (GUEDES; LUNA; TORRES, 2017).

A maximização do rendimento de bio-óleo, 49,45%, foi obtida na corrida 7, que corresponde a maior temperatura de operação, 773,15K, tamanho equivalente de partícula intermediário, 2,394 mm e a menor razão de diâmetro de partícula por

diâmetro do reator 0,039. As partículas menores possibilitam uma maior superfície de contato com o calor e conseqüentemente maior eficiência do processo. Islam, Parveen e Haniu (2010) verificaram que tamanho de partículas menores são mais eficientes para processos de conversão pois alcançam uma transferência de calor rápida e uniforme.

O diâmetro equivalente para a maximização do processo foi o intermediário, que é bem próximo ao diâmetro equivalente menor. É verificado que a pequena diferença de esfericidade (0,42 para o $d_p = 1,18$ mm, 0,50 para o $d_p = 1,40$ mm e 0,46 para o $d_p = 1,70$ mm) e d_p utilizada na determinação desses diâmetros equivalentes, não afetou consideravelmente o rendimento dos produtos.

Os resultados encontrados neste trabalho aproximaram-se da literatura, principalmente com os valores obtidos por Rout *et al.* (2016), que alcançaram a maximização do bio-óleo, obtido da pirólise da casca de coco, na temperatura de 848,15 K, para uma taxa de aquecimento de 20 K/min. Em temperaturas muito elevadas, os autores também observaram a diminuição da produção da fração líquida e o aumento da produção de gases.

Sundaram e Natarajan (2009) estudaram a pirólise da casca de coco em leito fixo e encontraram as melhores condições para maximização do rendimento do bio-óleo pirolítico: temperatura 823,15 K, diâmetro de partículas em torno de 1,18-1,80mm, taxa de aquecimento 60 K/min e comprimento do reator de 200mm.

Joardder *et al.* (2011) mostraram que o rendimento do produto líquido da pirólise da casca de coco aumentou com o aumento da temperatura, de 673,15 para 723,15 K, e diminuiu quando alcançou a temperatura de 873,15 K, resultados condizentes com o encontrado neste estudo.

Na Tabela 4.9 são apresentados os termos que influenciaram significativamente o rendimento do produto líquido da pirólise da casca de coco, produto de maior interesse neste trabalho.

Tabela 4.9 - Efeitos das variáveis temperatura e tamanho de partícula sobre o rendimento da fração líquida ($R^2 = 0,95$).

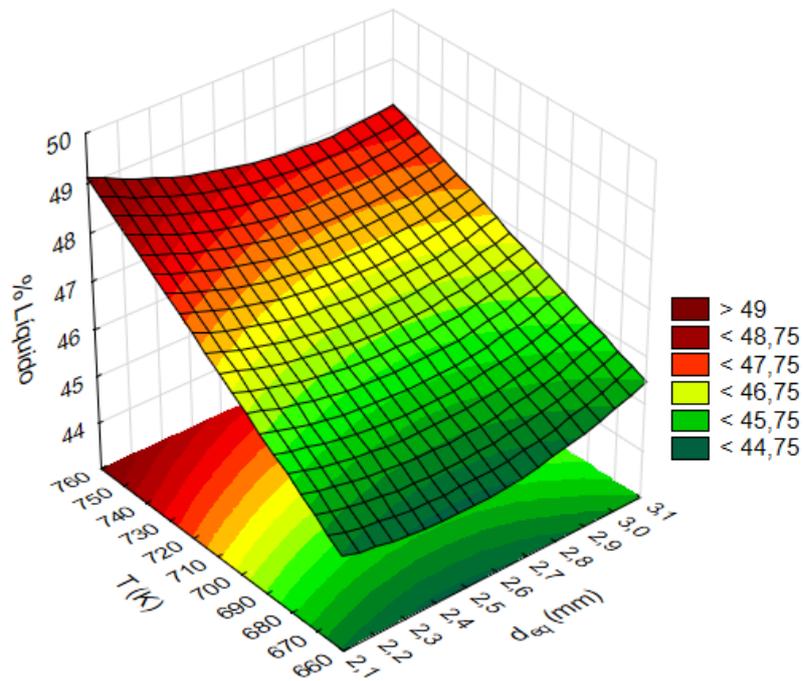
Fator	Efeito	Desvio	p-valor
Média	46,7939	0,1166	< 0,01
d_{eq}^2	0,7147	0,2517	0,03
T	2,5414	0,3009	< 0,01
$d_{eq} \times T$	-1,3396	0,3412	< 0,01

Com base nos dados apresentados na Tabela 4.9, constata-se que os fatores que influenciaram o rendimento da fração líquida foram temperatura linear, diâmetro equivalente quadrático e a interação entre os dois parâmetros, uma vez que os valores do p-valor obtidos são menores que 5%.

A temperatura linear é o parâmetro com maior efeito no processo. Como mostrado na Figura 2.5, a volatilização da partícula de biomassa está associada aos processos térmicos de condução, convecção e radiação. Quanto mais calor for fornecido ao meio, maior será a taxa de volatilização das partículas e formação de gases condensáveis, que aumentaram o rendimento do produto líquido. Os diâmetros das partículas influenciam diretamente nos processos de transferência de massa e calor, e conseqüentemente, na velocidade de formação e rendimento dos produtos. Partículas menores favorecem ao melhor aquecimento, e conseqüentemente, um processo de conversão mais rápido para a geração de produto líquido, já as maiores a volatilização é mais lenta favorecendo a formação de carvão.

Obteve-se também o gráfico de superfície de resposta para o rendimento da fração líquida em função da temperatura e diâmetro de partícula, conforme ilustrado na Figura 4.5. É possível constatar que a condição ótima para maximização do bio-óleo pirolítico, 49,45%, ocorre a temperaturas em torno de 773,15 K e um diâmetro equivalente de partícula próximo a 2,1 mm.

Figura 4.5 - Superfície de resposta para o rendimento da fração do bio-óleo do produto de pirólise em função da temperatura e do diâmetro de partícula.



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

$$\%Líquido = 46,7939 - 0,3574d_{eq}^2 + 1,2707T - 0,6698dp \quad (4.1)$$

em que T é a temperatura e d_{eq} é o diâmetro equivalente.

Esta equação é válida para valores de T entre 673,15 e 773,15K, e d_{eq} entre 2,212 e 3,011 mm no real, correspondentes as faixas de temperatura e tamanhos estudados neste trabalho.

A qualidade do modelo matemático pode ser garantida pela proximidade do coeficiente de correlação com um ($R^2 = 0,95$). Este valor indica que aproximadamente 95% da variabilidade dos dados de rendimento de líquido é explicada pela Equação 4.1.

A caracterização do bio-óleo, obtido da pirólise da casca de coco, foi realizada com a corrida 1 (T= 673,15 K dp =1,18 mm), 3 (T= 673,15 K dp =1,70 mm), 7 (T= 773,15 K dp =1,18 mm) e 9 (T= 773,15 K dp =1,70 mm). Essas corridas foram selecionadas para análise, pois correspondem as combinações dos valores extremos das variáveis estudadas.

Nem todos os picos formados na cromatografia podem ser identificados e por isso não há como fazer uma análise quantitativa dos produtos, sendo esta apenas qualitativa. As Figuras B.1 a B.4 (APÊNDICE B) mostram os cromatogramas para identificação dos picos. As Tabelas 4.10 a 4.13 mostram os compostos identificados no cromatograma, o tempo de retenção e a área de cada um.

Tabela 4.10 - Compostos identificados no cromatograma para corrida 1 (T= 673,15 K e dp =1,18 mm).

	Composto	Fórmula	Tempo (min)	Área
1	Fenol	C ₆ H ₆ O	4,5250	16,90
2	4-metil-fenol	C ₇ H ₈ O	5,9850	4,93
3	2-metóxi-fenol	C ₇ H ₈ O ₂	6,2758	5,73
4	2-metóxi-4-metil-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	7,8575	2,69
5	4-etil-2-metóxi-fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	9,1175	3,15
6	5-Acetoximetil-2-furaldeído	C ₈ H ₈ O ₄	9,5100	2,12
7	2,6-dimetóxi-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	10,1242	5,93
8	Eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	11,4383	4,80
9	Ácido 1,2-Benzenodicarboxílico bis(2-metilpropil) éster	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	16,2067	53,75

Tabela 4.11 - Compostos identificados no cromatograma para corrida 3 (T= 673,15 K e dp =1,70 mm).

	Composto	Fórmula	Tempo (min)	Área
1	2-Furanocarboxialdeído-5-metil	C ₆ H ₆ O ₂	4,3533	3,29
2	Fenol	C ₆ H ₆ O	4,5275	19,65
3	4-metil-fenol	C ₇ H ₈ O	5,9892	5,87
4	2-metóxi-fenol	C ₇ H ₈ O ₂	6,2783	5,47
5	2,6-dimetóxi-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	10,1267	5,06
6	Ácido 1,2-Benzenodicarboxílico bis(2-metilpropil) éster	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	16,2067	60,66

Tabela 4.12- Compostos identificados no cromatograma para corrida 7 (T= 773,15 K e dp =1,18 mm).

	Composto	Fórmula	Tempo (min)	Área
1	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	2,6675	17,48
2	2-Furanocarboxialdeído-5-metil	C ₆ H ₆ O ₂	4,34	5,15
3	Fenol	C ₆ H ₆ O	4,5250	19,02
4	4-metil-fenol	C ₇ H ₈ O	5,9850	4,24
5	2-metóxi-fenol	C ₇ H ₈ O ₂	6,2767	6,19
6	2-metóxi-4-metil-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	7,8575	2,25
7	4-etil-2-metóxi-fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	9,1175	2,37
8	5-Acetoximetil-2-furaldeído	C ₈ H ₈ O ₄	9,5083	1,42
9	2,6-dimetóxi-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	10,1242	4,97
10	Ácido 1,2-Benzenodicarboxílico bis(2-metilpropil) éster	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	16,2075	36,91

Tabela 4.13- Compostos identificados no cromatograma para corrida 9 (T= 773,15 K e dp =1,70 mm).

	Composto	Fórmula	Tempo (min)	Área
1	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	2,6733	10,98
2	2-Furanocarboxialdeído-5-metil	C ₆ H ₆ O ₂	4,345	5,24
3	Fenol	C ₆ H ₆ O	4,5267	19,26
4	4-metil-fenol	C ₇ H ₈ O	5,9867	5,03
5	2-metóxi-fenol	C ₇ H ₈ O ₂	6,2775	6,03
6	2-metóxi-4-metil-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	7,8583	2,44
7	4-etil-2-metóxi-fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	9,1183	2,60
8	2,6-dimetóxi-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	10,1258	4,57
9	Ácido 1,2-Benzenodicarboxílico bis(2-metilpropil) éster	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	16,2067	43,85

De acordo com as Tabelas 4.10 a 4.13, é possível observar que a classe de compostos mais representativos presente no bio-óleo analisado é a dos fenóis. Estes compostos são obtidos através da degradação da lignina presente na composição da biomassa (SCHROEDER *et al.*, 2017) e são utilizados na fabricação desinfetantes, pesticidas, explosivos, herbicida, fungicidas, drogas e corantes (ARGESE *et al.*, 2005; KĘDZIERSKI; FLORJAŃCZYK, 2006).

O petróleo é a matéria-prima que fornece os fenóis utilizados na indústria, e o seu custo e fornecimento estão diretamente associados a ele (BU *et al.*, 2016). A substituição dos fenóis derivados do petróleo pelos provenientes dos materiais lignocelulósicos é uma alternativa para diversificar a matriz de fornecimento desta matéria-prima e reduzir a exploração de combustíveis fósseis.

A segunda classe de compostos majoritários encontrados na caracterização do bio-óleo foi a dos aldeídos. A presença destas substâncias é característica da degradação da pentosana, composto encontrado na estrutura da celulose das biomassas agrícolas. O furfural foi identificado nas corridas 7 e 9, que utilizaram as temperaturas máximas, onde há a degradação da hemicelulose e celulose, como demonstrado na Figura 4.3. Este composto é utilizado como matéria-prima na indústria de plásticos, adesivos e lubrificantes (LI *et al.*, 2011).

O ácido, 1,2-Benzenodicarboxílico bis(2-metilpropil) éster, outro composto identificado e comum em todas as corridas analisadas, é proveniente principalmente da degradação térmica da celulose e hemicelulose (LI *et al.*, 2017). Este composto é comum no bio-óleo de biomassas lignocelulósicas, contudo a sua presença é indesejada, pois reduz o pH e aumenta o poder de corrosão do bio-óleo (CHEN *et al.*, 2014).

Resultados semelhantes aos discutidos neste trabalho também foram encontrados por Li *et al.* (2017), Almeida (2013), Rout *et al.* (2016) e Tomasini (2015).

5 CONCLUSÕES

Com base nas análises dos dados obtidos nessa pesquisa, pode-se chegar nas seguintes conclusões:

- A análise lignocelulósica apresentou alto teor de extrativos (36,65%). O teor dos demais componentes, celulose, hemicelulose e lignina apresentaram variações esperadas em comparação com outros trabalhos. O poder calorífico da casca de coco foi de 18,01 MJ/kg a partir da análise imediata, 17,3 MJ/kg a partir da análise elementar e 17,93 MJ/kg medido na bomba calorimétrica. Os valores encontrados, utilizando diferentes metodologias, foram próximos. O poder calorífico da casca de coco apresentou-se superior ao do eucalipto e bagaço de cana, materiais amplamente utilizados na geração de energia térmica, contudo ainda é inferior ao do carvão vegetal.
- A análise do infravermelho apresentou os grupamentos orgânicos característicos das estruturas de celulose, hemicelulose e lignina, que também foram identificados nos compostos do bio-óleo. O elemento químico inorgânico em maior proporção encontrado na análise de FRX da amostra foi o K, enquanto para os óxidos foi o K_2O .
- Os modelos cinéticos isoconversionais de Ozawa, Starink e K-A-S foram representativos para o processo, que sustenta a utilização desses modelos para estimar a energia de ativação das reações de pirólise da casca de coco. A energia de ativação calculada pelos modelos de Ozawa (84,51 kJ/mol), Starink (76,8 kJ/mol) e K-A-S, (75,95 kJ/mol) foram próximos. O teor de extrativos e celulose da amostra possivelmente contribuíram para uma menor energia de ativação para a casca de coco em comparação com os valores da literatura.
- A análise térmica possibilitou a compreensão do comportamento da pirólise da casca de coco e determinação da faixa de temperatura utilizada no planejamento experimental da pirólise em leiro fixo. A temperatura e o diâmetro equivalente de partícula, mostraram efeito sobre o rendimento dos produtos de pirólise da casca de coco. O rendimento da fração sólida (carvão) é beneficiado com temperaturas menores e tamanhos de partículas maiores, já para o líquido são necessárias temperaturas maiores e tamanho de partículas menores e por

fim, temperaturas muito altas e diâmetro de partículas muito pequenos favorecem a produção de gases pirolíticos. A maximização do rendimento do bio-óleo, 49,45%, foi obtido na corrida 7 com temperatura de 773,15K e diâmetro equivalente de partículas próximos a 2,394 mm.

- A caracterização química por meio da CG/MS revelou diferentes compostos, sendo os fenóis majoritários presentes no bio-óleo. Esses compostos são importantes matéria-primas para diversos ramos industriais.
- Por fim, a pirólise da casca de coco em um reator de leito fixo é uma alternativa de exploração de resíduos da casca de coco verde que gera produtos pirolíticos com potencial de exploração energética, além de possibilitar a exploração de compostos que podem ser aplicáveis na indústria química e farmacêutica e contribuir para redução do impacto ambiental provocado pela deposição incorreta desse material em lixões e aterros sanitários.

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

- Caracterizar química e fisicamente as diferentes partes da casca do coco (mesocarpo e endocarpo) e realizar a pirólise dos mesmos separadamente, verificando as diferenças no rendimento dos produtos e composição química do bio-óleo formado;
- Realizar pirólise da casca de coco com a presença de catalisadores visando verificar, comparativamente, a composição dos produtos;
- Avaliar a influência de outros parâmetros como taxa de fluxo de gás inerte e tempo de reação no processo de pirólise da casca de coco;
- Caracterizar o bio-óleo pirolítico com outras técnicas de análise para fins comparativos;
- Estudar a viabilidade da utilização do carvão gerado no processo de pirólise ser utilizado como carvão ativado em processos de adsorção;
- Realizar a análise de viabilidade econômica da pirólise da casca de coco.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

ALI, I.; BAHATHAM, H.; NAEBULHARAM, R. A comprehensive kinetics study of coconut shell waste pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 235, p. 1-11, 2017.

ALMEIDA, T. M. **Caracterização química de bio-óleo obtido da fibra de coco verde**. 2013. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial, Universidade de Tiradentes, Aracaju.

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

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

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

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

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

ANDERSON, G. Q. A.; FERGUSON, M. J. Energy from biomass in the UK: sources, processes and biodiversity implications. **Ibis**, v. 148, n. s1, p. 180-183, 2006.

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

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

ASSOCIAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DE REFRIGERANTES E DE BEBIDAS NÃO ALCOÓLICAS. Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://www.abir.org.br/>>. Acesso em: 17 abr. 2018.

AWUDU, I.; ZHANG, J. Uncertainties and sustainability concepts in biofuel supply chain management: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 2, p. 1359-1368, 2012.

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

BADGER, P. C.; FRANSHAM, P. Use of mobile fast pyrolysis plants to densify biomass and reduce biomass handling costs - A preliminary assessment. **Biomass and bioenergy**, v. 30, n. 4, p. 321-325, 2006.

BAHNG, M-K *et al.* Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 651, n. 2, p. 117-138, 2009.

BANDYOPADHYAY, S; CHOWDHURY, R; BISWAS, G. K. Thermal deactivation studies of coconut shell pyrolysis. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 77, n. 5, p. 1028-1036, 1999.

BARCELOS, K. M. **ANÁLISE DO POTENCIAL DO LEITO DE JORRO COMO REATOR PARA PIRÓLISE DA CASCA DE COCO: ESTUDO EXPERIMENTAL E SIMULAÇÃO VIA CFD**. 2016. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo.

BASU, G. *et al.* Accelerated retting cum softening of coconut fibre. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 66-73, 2015.

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

BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis: practical design and theory**. Oxford: Elsevier, 2010.

BILGILI, F. *et al.* Can biomass energy be an efficient policy tool for sustainable development?. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2016.

BILGILI, F.; OZTURKB, I. Biomass energy and economic growth nexus in G7 countries: Evidence from dynamic panel data. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2016.

BOK, J. P. *et al.* Fast pyrolysis of Douglas fir by using tilted-slide reactor and characteristics of biocrude-oil fractions. **Renewable Energy**, v. 65, p. 7-13, 2014.

BOUKIS, I.; GYFTOPOULOU, M. E.; PAPAMICHAEL, I. Biomass Fast Pyrolysis in an Air-Blown Circulating Fluidized Bed Reactor. **Progress in Thermochemical Biomass Conversion**, p. 1259-1267, 2001.

BOURDEIX, R. *et al.* **Coconut: a guide to traditional and improved varieties**. Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD), 2006.

BRIDGWATER, T. Biomass for energy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, n. 12, p. 1755-1768, 2006.

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

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

BROWN, S. PA; HUNTINGTON, H. G. Energy security and climate change protection: Complementarity or tradeoff?. **Energy Policy**, v. 36, n. 9, p. 3510-3513, 2008.

BROWN, R. C. Biomass Refineries Based on Hybrid Thermochemical-Biological Processing-An Overview. **Biorefineries-Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions**, p. 227-252, 2005.

BU, Q. *et al.* Chapter Two-Catalytic Microwave Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass for Fuels and Chemicals. **Advances in Bioenergy**, v. 1, p. 69-123, 2016.

CAFFALL, K. H.; MOHNEN, D. The structure, function, and biosynthesis of plant cell wall pectic polysaccharides. **Carbohydrate research**, v. 344, n. 14, p. 1879-1900, 2009.

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

CARRIJO, O. A.; LIZ, R. S.; MAKISHIMA, N. Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola. **Horticultura Brasileira**, v. 20, p. 533-535, 2002.

CASTILHO, L. F. F de. **Dossie Técnico** (Aproveitamento da fibra de coco). Instituto de tecnologia do Paraná. 2011.

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

CHEN, B.; ZHOU, D.; ZHU, L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. **Environmental science & technology**, v. 42, n. 14, p. 5137-5143, 2008.

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

CHEN, D. *et al.* Evaluation methods and research progresses in bio-oil storage stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 69-79, 2014.

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

CORTEZ, L. A. B.; PEREZ, J. M. M.; ROCHA, J. D.; JORDAN, R. A.; MESA, H. R. M. Processamento de casca e fibra de coco verde por carbonização para agregação de valor. **BioEng. Campinas**, v. 3, p. 21-30, 2009.

CUNHA, J. A. *et al.* Waste biomass to liquids: Low temperature conversion of sugarcane bagasse to bio-oil. The effect of combined hydrolysis treatments. **Biomass and bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 2106-2116, 2011.

CZAJCZYŃSKA, D. *et al.* Potential of Pyrolysis Processes in the Waste Management Sector. **Thermal Science and Engineering Progress**, 2017.

DEMIRBAS, A. Competitive liquid biofuels from biomass. **Applied Energy**, v. 88, n. 1, p. 17-28, 2011.

DEMIRBAS, M. F.; BALAT, M.; BALAT, H. Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 7, p. 1746-1760, 2009.

DENG, C. J.; LIU, R. H.; CAI, J. M. State of art of biomass fast pyrolysis for bio-oil in China: a review. **Journal of the Energy Institute**, v. 81, n. 4, p. 211-217, 2008.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, 2017.

DI BLASI, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 1, p. 47-90, 2008.

DO NASCIMENTO, D. M. *et al.* A comprehensive approach for obtaining cellulose nanocrystal from coconut fiber. Part I: Proposition of technological pathways. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 66-75, 2016.

DOREZ, G. *et al.* Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 323-331, 2014.

EBRAHIMI, M. *et al.* Evaluation of organosolv pretreatment on the enzymatic digestibility of coconut coir fibers and bioethanol production via simultaneous saccharification and fermentation. **Renewable Energy**, v. 109, p. 41-48, 2017.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Agroenergético**. Brasília, edição nº 63, 2015.

EVANS, R. J.; MILNE, T. A. Molecular-beam, mass-spectrometric studies of wood vapor and model compounds over HZSM-5 catalyst. **Prepr. Pap., Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.:(United States)**, v. 32, n. CONF-870410-, 1987.

FAHMI, R. *et al.* The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of Lolium and Festuca grasses, switchgrass and willow. **Fuel**, v. 86, n. 10, p. 1560-1569, 2007.

FAO 2014. World Production. Disponível em: <www.faostat.org.br>. Acesso em: 14 jan. 2017.

FENGEL, D.; WEGENER, G. (Ed.). **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Walter de Gruyter, 1983.

FERDINAND, F. W. *et al.* Prediction of pyrolysis oils higher heating value with gas chromatography–mass spectrometry. **Fuel**, v. 96, p. 141-145, 2012.

FERREIRA, J. M. S.; WARWICK, D. R. N.; SIQUEIRA, L. A. **A cultura do coqueiro no Brasil**. EMBRAPA-SPI, 1998.

FERREIRA, N. L. **Pirólise de biomassa lignocelulósica utilizando diferentes catalisadores para produção de bio-óleo**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química – Físico Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2014.

FERRI, M.G.; MENEZES, N.L. & MONTEIRO, W.R. **Glossário ilustrado de botânica**. São Paulo: Nobel, 1981. 197p.

FOALE, M.; HARRIES, H. Farm and forestry production and marketing profile for coconut (*Cocos nucifera*). **Specialty Crops for Pacific Island Agroforestry. Holualoa-Hawai. PAR (Permanent Agriculture Resources)**, 2009.

FREDERICO, P. G. U. **Efeito da região e da madeira de eucalipto nas propriedades do carvão vegetal**. 2009. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

FU, Q. *et al.* Understanding the pyrolysis of CCA-treated wood: Part I. Effect of metal ions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 81, n. 1, p. 60-64, 2008.

GABRIELLE, B. *et al.* Paving the way for sustainable bioenergy in Europe: technological options and research avenues for large-scale biomass feedstock supply. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 33, p. 11-25, 2014.

GARCÍA, R. *et al.* Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource technology**, v. 103, n. 1, p. 249-258, 2012.

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

GEORGESCU, M.; LOBELL, D. B.; FIELD, C. B. Direct climate effects of perennial bioenergy crops in the United States. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 108, n. 11, p. 4307-4312, 2011.

GOLDEMBERG, J. Biomass and energy. **Química nova**, v. 32, n. 3, p. 582-587, 2009.

GU, X. *et al.* Pyrolysis of poplar wood sawdust by TG-FTIR and Py–GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 102, p. 16-23, 2013.

GUEDES, R. E.; LUNA, A. S.; TORRES, A. R. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2017.

HOEKMAN, S. K. Biofuels in the US—challenges and opportunities. **Renewable energy**, v. 34, n. 1, p. 14-22, 2009.

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

IBGE. **Levantamento sistemático da produção agrícola**: pesquisa mensal da previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil. Rio de Janeiro, 2015.

IBRAHIM, H.; HEBRIYAH, R. **Fundamentals of torrefaction of biomass and its environmental impacts**. University of Leeds, 2014.

IEA (International Energy Agency). Disponível em: <http://www.iea.org/bookshop/723-World_Energy_Statistics_2016>. Acesso em: 16 marc. 2016.

IMAM, T.; CAPAREDA, S. Characterization of bio-oil, syn-gas and bio-char from switchgrass pyrolysis at various temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 93, p. 170-177, 2012.

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

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

JOARDDER, M. U. H. *et al.* Pyrolysis of coconut shell for bio-oil. 2011.

KABIR, G.; HAMEED, B. H. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2017.

KAN, T; STREZOV, V; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126-1140, 2016.

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

KANAUJIA, P. K. *et al.* Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 55-74, 2014.

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

KLEMM, D. et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005.

KOPPEJAN, J.; VAN LOO, S. (Ed.). **The handbook of biomass combustion and co-firing**. Routledge, 2012.

KOOTSTRA, A. M. J. et al. Optimization of the dilute maleic acid pretreatment of wheat straw. **Biotechnology for Biofuels**, v. 2, n. 1, p. 31, 2009.

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

LAVOYER, F. C. G. **Estudo da secagem de polpa de coco verde em leito de jorro e viabilidade de sua utilização na indústria**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Programa de Pós Graduação de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São José do Rio Preto.

LE BRECH, Y. et al. Mechanisms of biomass pyrolysis studied by combining a fixed bed reactor with advanced gas analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 117, p. 334-346, 2016.

LEÃO, R. M. **Tratamento superficial de fibra de coco e aplicação em materiais compósitos como reforço do polipropileno**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

LI, A. M. et al. Pyrolysis of solid waste in a rotary kiln: influence of final pyrolysis temperature on the pyrolysis products. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 50, n. 2, p. 149-162, 1999.

LI, Q; LAM, L.K. M; XUN, L. Cupriavidus necator JMP134 rapidly reduces furfural with a Zn-dependent alcohol dehydrogenase. **Biodegradation**, v. 22, n. 6, p. 1215, 2011.

LI, K. et al. Comparative study on pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. **Bioresource Technology**, v. 234, p. 48-52, 2017.

LIRA, T. S. et al. The use of nonlinearity measures in the estimation of kinetic parameters of sugarcane bagasse pyrolysis. **Chemical Engineering Technology**, v. 33, p. 1699-1705, 2010.

LIU, Z.; BALASUBRAMANIAN, R. A comparative study of nitrogen conversion during pyrolysis of coconut fiber, its corresponding biochar and their blends with lignite. **Bioresource technology**, v. 151, p. 85-90, 2014.

LIU, Z.; HAN, G. Production of solid fuel biochar from waste biomass by low temperature pyrolysis. **Fuel**, v. 158, p. 159-165, 2015.

LOBATO, F. S. **Otimização multi-objetivo para o projeto de sistemas de engenharia**, 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.

LORA, E. E. S.; NOGUEIRA, L. A. H. Dendroenergia. **Fundamentos e Aplicações. 2nd ed. Rio de Janeiro**, 2003.

MAHINPEY, N. *et al.* Analysis of bio-oil, biogas, and biochar from pressurized pyrolysis of wheat straw using a tubular reactor. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 5, p. 2736-2742, 2009.

MARTINS, C. R.; JESUS JÚNIOR, L. A. Produção e comercialização de coco no Brasil frente ao comércio internacional: panorama 2014. **Embrapa Tabuleiros Costeiros- Documentos (INFOTECA-E)**, Aracaju, 2014.

MARTINS, C. R. *et al.* Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internacional: panorama 2010. **Embrapa Tabuleiros Costeiros. Documentos**, 2011.

MCCARL, B. A.; MAUNG, T.; SZULCZYK, K. R. Could bioenergy be used to harvest the greenhouse: an economic investigation of bioenergy and climate change?. In: **Handbook of Bioenergy Economics and Policy**. Springer New York, 2010. p. 195-218.

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

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource technology**, v. 83, n. 1, p. 47-54, 2002.

MEJÍA-PIÑA, K. G.; HUERTA-DIAZ, M. A.; GONZÁLEZ-YAJIMOVICH, O. Calibration of handheld X-ray fluorescence (XRF) equipment for optimum determination of elemental concentrations in sediment samples. **Talanta**, v. 161, p. 359-367, 2016.

MESA-PÉREZ, J. M. **Testes em uma Planta de Pirólise Rápida de Biomassa em Leito Fluidizado: Critérios para sua Otimização**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola), Universidade Federal de Campinas, Campinas, SP, 2004.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Balanço Energético Nacional. Biomassa, Biocombustíveis, Bioenergia. Brasília: MME, 2016.

MIRANDA, M. R. S. **Bagaço do sorgo: estimativa de parâmetros cinéticos e pirólise analítica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2011.

MIRANDA, I. C. de. **Estudo dos parâmetros cinéticos de decomposição térmica de resíduos lignocelulósicos e caracterização por TA, FTIR e EDXRF**. Rio de

Janeiro, 2013. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

MITCHELL, S. R.; HARMON, M. E.; O'CONNELL, K. EB. Carbon debt and carbon sequestration parity in forest bioenergy production. **Gcb Bioenergy**, v. 4, n. 6, p. 818-827, 2012.

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

MONLAU, F. *et al.* New opportunities for agricultural digestate valorization: current situation and perspectives. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 9, p. 2600-2621, 2015.

MORAES, J. P. S.; ROSA, M. F.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos para análise lignocelulósica. Campina Grande: **Embrapa Algodão**, 2010.

MORAES, M. S. A. *et al.* Analysis of products from pyrolysis of Brazilian sugar cane straw. **Fuel processing technology**, v. 101, p. 35-43, 2012.

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

NEJAT, P. *et al.* A global review of energy consumption, CO₂ emissions and policy in the residential sector (with an overview of the top ten CO₂ emitting countries). **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 43, p. 843-862, 2015.

NOWAKOWSKI, D. J. *et al.* Potassium catalysis in the pyrolysis behaviour of short rotation willow coppice. **Fuel**, v. 86, n. 15, p. 2389-2402, 2007.

NOWAKOWSKI, D. J.; JONES, J. M. Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 83, n. 1, p. 12-25, 2008.

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

OVEREND, R. P. Thermochemical conversion of biomass. **Renewable Energy Sources Charged with Energy from the Sun and Originated from Earth-Moon Interaction**, Evald E. Shpilrain ed., in **Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)**, developed under the Auspices of the UNESCO. Eolss Publishers, Oxford, 2004.

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

PARIKH, J., CHANNIWALA, S. A., GHOSAL, G. K., 2005, "A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels", **Fuel**, nº 84, p. 487-494.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. **Fuel**, v. 86, n. 12, p. 1710-1719, 2007.

PATEL, M.; KUMAR, A. Production of renewable diesel through the hydroprocessing of lignocellulosic biomass-derived bio-oil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1293-1307, 2016.

PENG, Y.; WU, S. Fast pyrolysis characteristics of sugarcane bagasse hemicellulose. **Cellulose chemistry and technology**, v. 45, n. 9, p. 605, 2011.

PEREIRA JR, Nei; COUTO, M. A. P. G.; SANTA ANNA, Lídia Maria Melo. Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production and the context of biorefinery. **Series on Biotechnology**, v. 2, p. 2-45, 2008.

PFAU, S. F. *et al.* Visions of sustainability in bioeconomy research. **Sustainability**, v. 6, n. 3, p. 1222-1249, 2014.

PINO, G. A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (cocos nucifera)**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005.

QUAN, C.; LI, A.; GAO, N. Thermogravimetric analysis and kinetic study on large particles of printed circuit board wastes. **Waste management**, v. 29, n. 8, p. 2353-2360, 2009.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. **Fuel**, v. 75, n. 8, p. 987-998, 1996.

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

ROCHA, J.D; **Bio-óleo por Hidropirólise de Biomassa como Precursor de Materiais Carbonosos**. Tese, Universidade de São Paulo (USP, SP). 1997.

ROSA, M. de F. *et al.* Processo agroindustrial: obtenção de pó de casca de coco verde. **Embrapa Agroindústria Tropical. Comunicado Técnico**, 2001.

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

SABOORI, B.; SULAIMAN, J. Environmental degradation, economic growth and energy consumption: Evidence of the environmental Kuznets curve in Malaysia. **Energy Policy**, v. 60, p. 892-905, 2013.

SAID, M. *et al.* The study of kinetic properties and analytical pyrolysis of coconut shells. **Journal of Renewable Energy**, v. 2015, 2015.

SANTOS, F. A. *et al.* Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SHELLER, H. V.; ULVSKOV, P. Hemicelluloses. **Annual review of plant biology**, v. 61, p. 263-289, 2010.

SCHMAL, Martin. Cinética e reatores: aplicação na engenharia química: teoria e exercícios. **Rio de Janeiro: Editora Synergia**, 2010.

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

SCHULZE, E. D. *et al.* Large-scale bioenergy from additional harvest of forest biomass is neither sustainable nor greenhouse gas neutral. **Gcb Bioenergy**, v. 4, n. 6, p. 611-616, 2012.

SCHUELER, V. *et al.* Global biomass potentials under sustainability restrictions defined by the European Renewable Energy Directive 2009/28/EC. **Gcb Bioenergy**, v. 5, n. 6, p. 652-663, 2013.

SENHORAS, E. M. Oportunidades da cadeia agroindustrial do coco verde: do coco verde nada se perde, tudo se desfruta. **Revista Urutágua, Maringá**, n. 5, p. 08-11, 2004.

SHAFIZADEH, F. Introduction to pyrolysis of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 3, n. 4, p. 283-305, 1982.

SHEN, J. *et al.* The prediction of elemental composition of biomass based on proximate analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 5, p. 983-987, 2010.

SILVA, O. S. O.; SILVA, R. M. L.; VIANNA, F. M. A.; COSTA, W. M.; GUEDES, C. **Aceitabilidade de produtos para a construção civil produzidos a base de fibra de coco na visão de especialistas do setor: um estudo de caso para a cidade de Natal**. Mestrado em Engenharia de produção, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2003.

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

SILVEIRA, M. S. **Aproveitamento das cascas de coco verde para produção de briquete em salvador – BA**. 2008. Dissertação (Mestrado em Produção Limpa) - Programa de Pós-graduação em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

SOJO C. M.; GONÇALEZ, J. C. APROVEITAMENTO DA CASCA DO COCO-VERDE (Cocos nucifera L.) PARA PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA. **Ciência Florestal**, v. 26, n. 1, 2016.

SOLOMON, B. D. Biofuels and sustainability. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 1185, n. 1, p. 119-134, 2010.

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

STEFANIDIS, S. D. *et al.* A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 143-150, 2014.

SUNDARAM, E. G.; NATARAJAN, E. Pyrolysis of coconut shell: An experimental investigation. **The Journal of Engineering Research [TJER]**, v. 6, n. 2, p. 33-39, 2009.

TAIT, J.; BARKER, G. Global food security and the governance of modern biotechnologies. **EMBO reports**, v. 12, n. 8, p. 763-768, 2011.

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

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

TESKE, S. *et al.* Energy [R] evolution 2010—a sustainable world energy outlook. **Energy Efficiency**, v. 4, n. 3, p. 409-433, 2011.

TOMASINI, D. **Caracterização dos produtos líquidos obtidos por pirólise de biomassas utilizando técnicas cromatográficas bidimensionais abrangentes**. 2015. Tese (Doutorado em química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

TSAMBA, Alberto J.; YANG, Weihong; BLASIAK, Wlodzimierz. Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 6, p. 523-530, 2006.

VALE, A. T.; BARROSO, R. A.; QUIRINO, W. F. Caracterização da biomassa e do carvão vegetal do coco-da-baía (cocos nucifera L.) para uso energético. **Biomassa & Energia**, v. 1, p. 365-370, 2004.

VAMVUKA, D. *et al.* Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. **Fuel**, v. 82, n. 15, p. 1949-1960, 2003.

VAN DAM, J. E. *et al.* Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk: Part 1: Lignin as intrinsic thermosetting binder resin. **Industrial Crops and Products**, v. 19, n. 3, p. 207-216, 2004.

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

VÁRHEGYI, G. *et al.* Tobacco pyrolysis: kinetic evaluation of thermogravimetric-mass spectrometric experiments. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, p. 310-322, 2009.

VÁSQUEZ, M. P. *et al.* Enzymatic hydrolysis optimization to ethanol production by simultaneous saccharification and fermentation. In: **Applied Biochemistry and Biotechnology**. Humana Press, 2007. p. 141-153.

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

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

WANG, S. *et al.* The potential for bioenergy crops to contribute to meeting GB heat and electricity demands. **Gcb Bioenergy**, v. 6, n. 2, p. 136-141, 2014.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy conversion and management**, v. 45, n. 5, p. 651-671, 2004.

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

YANG, H. *et al.* In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 1, p. 388-393, 2006.

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

YILDIZ, G. *et al.* Catalytic fast pyrolysis of pine wood: effect of successive catalyst regeneration. **Energy & fuels**, v. 28, n. 7, p. 4560-4572, 2014.

YIN, R. *et al.* Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers. **Fuel**, v. 112, p. 96-104, 2013.

XAVIER, T. P. *et al.* ESTUDO DA CINÉTICA DA PIRÓLISE DA CASCA DE MACADÂMIA: DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO GLOBAL USANDO MODELOS ISOCONVERSIONAIS. **CEP**, v. 29932, p. 540, 2014.

XAVIER, T. P. **Contribuições para a pirólise da casca de macadâmia em leito de jorro cônico**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – UFU, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2016.

ZHANG, F.; JOHNSON, D. M.; JOHNSON, M. A. Development of a simulation model of biomass supply chain for biofuel production. **Renewable Energy**, v. 44, p. 380-391, 2012.

ZHANG, Q. *et al.* Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy conversion and management**, v. 48, n. 1, p. 87-92, 2007.

APÊNDICE A

- Determinação da Esfericidade

As partículas de fibra de coco foram alocadas sobre um papel branco e fotografadas com uma câmera de 8 MP. Para garantir imagens representativas e com resolução e contraste adequados, foram obtidas várias fotografias para cada intervalo de diâmetro médio de partícula para análise.

As imagens foram tratadas no software ImageJ, desenvolvido no National Institute of Health dos EUA. Passaram por um pré tratamento, por meio de ajuste de contraste, nitidez, alinhamento e corte. Então fez-se a calibração da foto no programa, e por fim, as esfericidades das partículas para cada diâmetro médio foram determinadas.

As esfericidades encontradas foram de 0,42 para o $d_p = 1,18$ mm, 0,50 para o $d_p = 1,40$ mm e 0,46 para o $d_p = 1,70$ mm.

APÊNDICE B

Figura B.1 - Cromatograma dos compostos do bio-óleo referente a temperatura de 673,15 K e diâmetro inferior de peneira 1,18 mm.

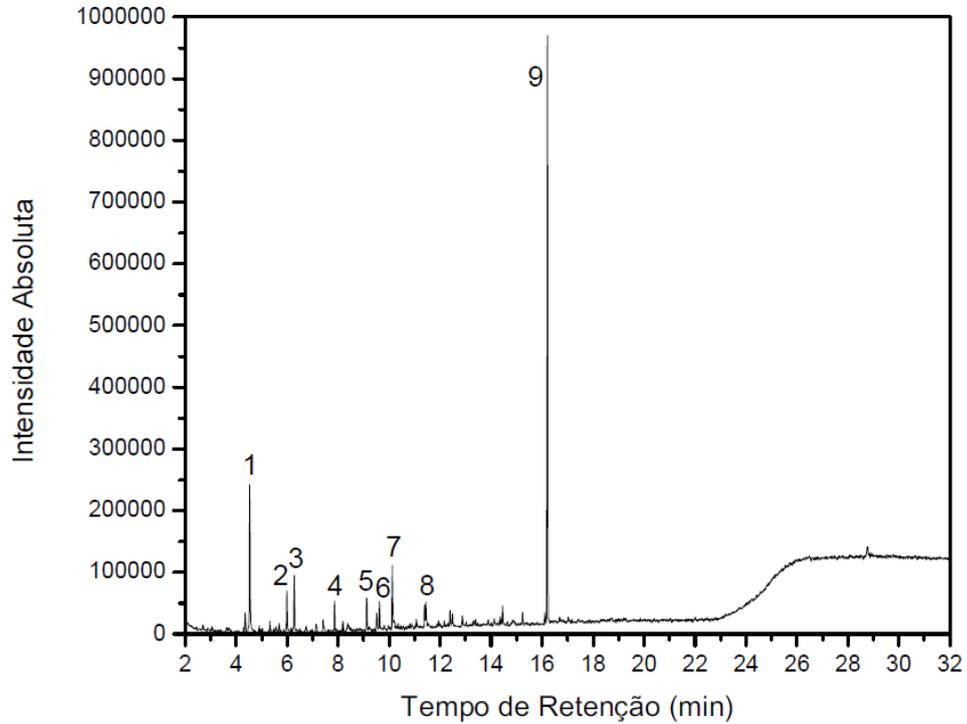


Figura B.2 - Cromatograma dos compostos do bio-óleo referente a temperatura de 673,15 K e diâmetro inferior de peneira 1,18 mm.

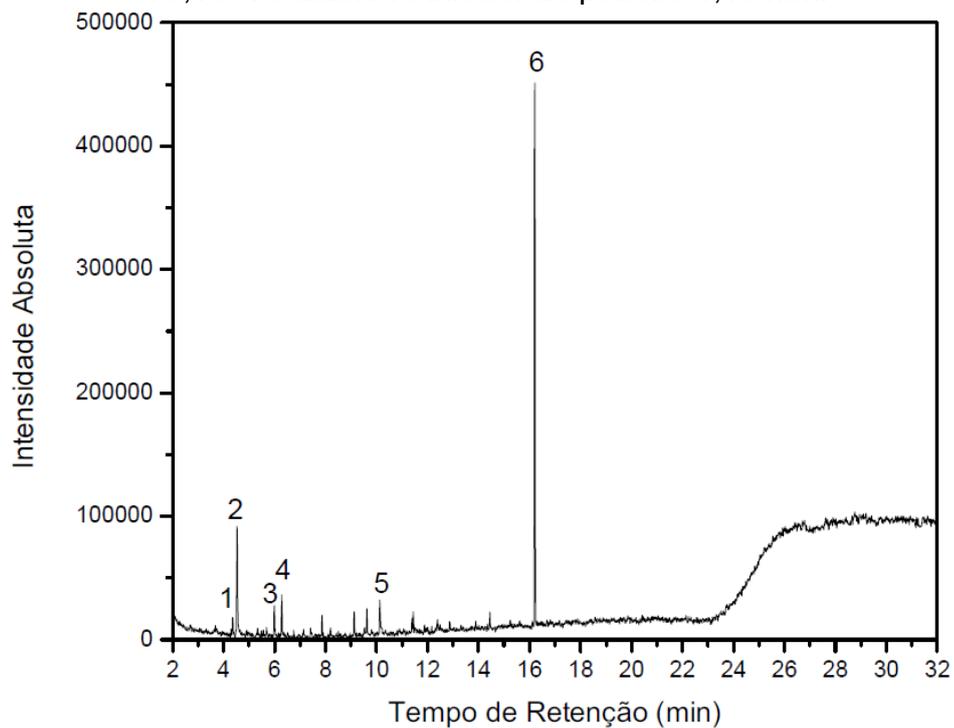


Figura B.3 - Cromatograma dos compostos do bio-óleo referente a temperatura de 773,15 K e diâmetro inferior de peneira 1,18 mm.

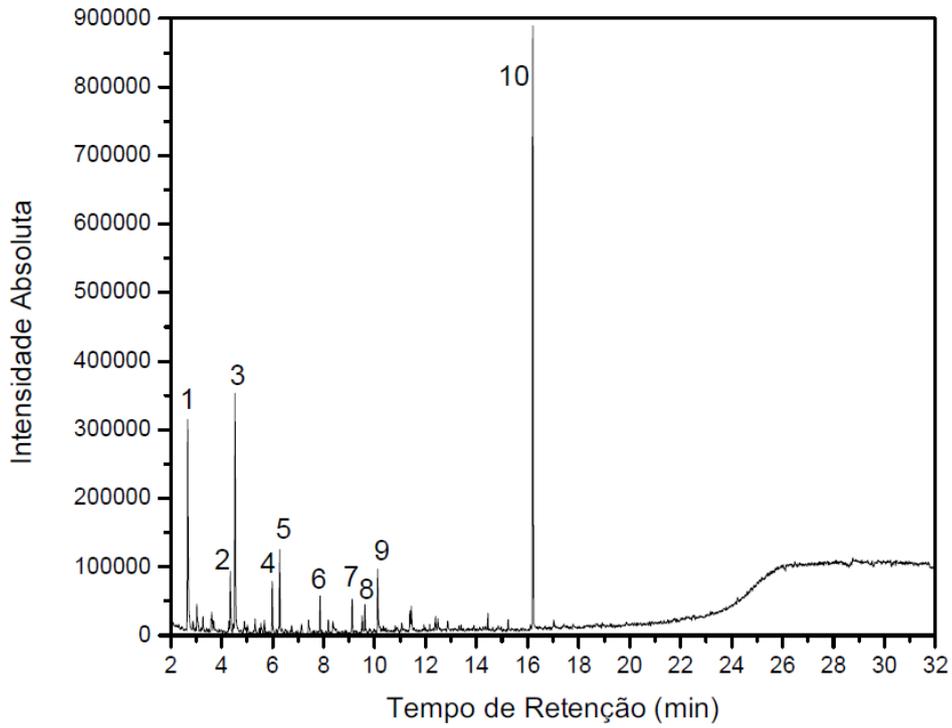


Figura B.4 - Cromatograma dos compostos do bio-óleo referente a temperatura de 773,15 K e diâmetro inferior de peneira 1,70 mm.

