



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

JANAINNA CHAVES PEREIRA

AVALIAÇÃO DO USO DO RESÍDUO DE SEMENTE DO FRUTO DO GUARANÁ
COMO BIOMASSA PARA GERAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL MEDIANTE
TORREFAÇÃO E PIRÓLISE

CAMPINAS

2017

JANAINNA CHAVES PEREIRA

AVALIAÇÃO DO USO DO RESÍDUO DE SEMENTE DO FRUTO DO GUARANÁ
COMO BIOMASSA PARA GERAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL MEDIANTE
TORREFAÇÃO E PIRÓLISE

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química..

Orientadora: KATIA TANNOUS

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA JANAINNA CHAVES PEREIRA, ORIENTADA PELA PROFA. DRA. KATIA TANNOUS.

CAMPINAS

2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): FAPEAM, 062.00254.2014
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8878-3422>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

P414a Pereira, Janaina Chaves, 1989-
Avaliação do uso do resíduo de semente do fruto do guaraná como biomassa para geração de biocombustível mediante torrefação e pirólise / Janaina Chaves Pereira. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Katia Tannous.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Paullinia. 2. Biomassa. 3. Tratamento térmico. 4. Termogravimetria. I. Tannous, Katia, 1962-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Evaluation of the use of guarana fruit seed residue as biomass for generation of biofuel by torrefaction and pyrolysis

Palavras-chave em inglês:

Paullinia

Biomass

Thermal treatment

Thermogravimetry

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Katia Tannous [Orientador]

Ljubica Tasic

Félix Eliecer Fonseca Felfli

Data de defesa: 21-02-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

FOLHA DE APROVAÇÃO

Dissertação de Mestrado defendida pela aluna Janainna Chaves Pereira e aprovada em 21 de fevereiro de 2017 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Profa. Dra. Katia Tannous – FEQ/Unicamp - Orientadora

Profa. Dra. Ljubica Tasic – IQ/Unicamp

Prof. Dr. Félix Eliecer Fonseca Felfli – FEAU/Unimep

Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

AGRADECIMENTOS

À Deus por toda Graça.

Aos meus pais Ruth, Cosme e Mário pelo amor, zelo, compreensão, educação e apoio em todos os anos da minha vida.

Ao Matheus pelo amor, amizade, motivação e paciência.

Aos amigos que foram como irmãos nessa jornada em Campinas: Fabrícia, Priscila, João, Jane, Banny, Fabián e Rafael.

Aos colegas de laboratório por todo auxílio e apoio durante a elaboração da pesquisa, especialmente Yesid, Laura, Henrique e Fernanda.

À professora Dra. Katia Tannous pela oportunidade e pela orientação concedida neste trabalho que contribuíram para minha formação acadêmica.

Ao professor Dr. Lisboa e à Juliana, por ceder alguns equipamentos do LDPSP/FEQ/Unicamp para a realização dos experimentos de torrefação e análises térmicas.

À professora Dra. Ljubica, Mayra e demais colaboradores do LQB/IQ/Unicamp pelo auxílio na análise composicional da biomassa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) pelo financiamento da bolsa de estudos.

À Agropecuária Jayoro Ltda por fornecer o resíduo de semente de guaraná.

RESUMO

Este trabalho visa avaliar o resíduo da semente de guaraná como biomassa para geração de biocombustível. Para isso, esta pesquisa foi dividida em três etapas: caracterizações da biomassa; torrefação em mufla e análise cinética da decomposição térmica da *in natura* e torrificada a partir da termogravimetria. Na primeira etapa, caracterizações das propriedades físicas da biomassa *in natura* resultaram nas determinações: diâmetro de partícula por peneiramento (259, 2.817 e 4.060 μm), esfericidade através das equações de Massarani e Pecanha e Riley de 0,752 e 0,865, respectivamente; massa específica real 1.444,0 kg/m^3 por picnometria a gás hélio; massa específica aparente 1.354,0 kg/m^3 por porosimetria de mercúrio. Pelos métodos de remoção de extrativos e análise de fibras, determinaram-se para *in natura*, extrativos (17,88%), hemicelulose (59,37%), celulose (7,82%), lignina (13,49%) e cinzas (1,44%). A partir da análise elementar da *in natura*, descontando-se o teor de cinzas, os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio foram iguais a 41,55%, 6,44%, 1,51%, 44,91%, respectivamente, enquanto que para torrificada (240°C, 45min), foram obtidos 48,64%, 6,23%, 1,41% e 41,67%, respectivamente. Da análise imediata, mediante normas ASTM E872-82(2006) e E1755-01(2007), obtiveram-se os teores de voláteis entre 78,34-82,84%, cinzas entre 1,39-5,59%, carbono fixo entre 15,76-16,06%, a depender do diâmetro de partícula. Para biomassas torrificadas, os teores foram: voláteis entre 65,77- 83,23%, cinzas entre 1,42-2,07% e carbono fixo entre 16,21-32,28%, a depender das condições de torrefação. O poder calorífico superior, determinado através de uma bomba calorimétrica, foi entre 17,58-18,51 MJ/kg para biomassa *in natura*, enquanto que para torrificadas, foi entre 18,56-24,04 MJ/kg. O poder calorífico inferior foi obtido pelas equações de Mendeleev e, Bizzo e Sanchez, sendo iguais a 15,37 e 16,17 MJ/kg para *in natura* e 18,37 e 19,38 MJ/kg para torrificada (240°C, 45min), respectivamente. Na segunda etapa, torrefação foi realizada em mufla com variação de temperatura isotérmica de processo entre 195-270 °C e tempo de residência entre 15-60 minutos. Os resultados mostraram que quanto maior a temperatura e o tempo de residência do processo, maiores foram as perdas de massa levando a menores rendimento de matéria sólida. A análise estatística a 95 % de confiança do planejamento experimental com modelo quadrático demonstrou que somente a temperatura do processo foi o parâmetro significativo da torrefação estudada. Na terceira etapa, avaliou-se a decomposição térmica em meio de nitrogênio em 5, 10 e 15 °C/min e entre 25-900 °C para o material *in natura* e torrificado (240 °C, 45 min), a fim de obter os parâmetros cinéticos da pirólise. Considerando uma reação de decomposição global em um único passo, aplicaram-se os métodos isoconversional de Coats-Redfern modificado, integral *master plots* e linearização da taxa de conversão em função do inverso da temperatura, obtendo-se: energia de ativação global de 187,77 e 144,32 kJ/mol, fator pré-exponencial $5,23 \cdot 10^{12}$ e $6,38 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ para *in natura* e torrificada (240°C, 45 min), respectivamente. A função de conversão da *in natura* e torrificada foi definida como difusão tridimensional, porém este resultado não foi conclusivo devido à influência de reações múltiplas. Para múltiplas reações, aplicou-se o esquema de reações paralelas e independentes a partir do qual, obtiveram-se três reações (hemicelulose, celulose e lignina) para a biomassa *in natura* e quatro reações para a torrificada energia de ativação (50-200 kJ/mol), fatores pré-exponenciais (3,50 a $1,89 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$) e ordem de reação 1 e 2. Em geral, os resultados alcançados demonstraram o potencial desta nova biomassa para aplicações em pirólise e torrefação além de contribuir para o desenvolvimento de trabalhos futuros que envolvam processos termoquímicos.

Palavras-chave: *Paullinia cupana*, biomassa, tratamento térmico, termogravimetria

ABSTRACT

This work aims to evaluate the guarana seed residue as biomass for generation of biofuel. This research was divided into three steps: biomass characterization; torrefaction and kinetic analysis of the thermal decomposition reaction of torrefied and non-torrefied biomass. The characterization of the physicochemical properties of the guarana *in natura* residue resulted in the following determinations: mean particle diameter by sieving (259, 2.817 e 4.060 μm), sphericity of 0,752 e 0,865 by Massarani and Peçanha and Riley equations; true density of 1444.0 kg/m^3 using helium gas pycnometer; apparent density of 1354.0 kg/m^3 using mercury porosimetry. Based on compositional analysis of extractive-free fiber it was determined for *in natura* extractives (17,88%), hemicellulose (59.37%), cellulose (7.82%), lignin (13.49%) and ash (1.44%). Based on the ultimate analysis for *in natura*, excluding the ash content, the carbon, hydrogen, nitrogen and oxygen content were 41.55%, 6.43%, 1.51%, 49.11%, respectively whereas torrefied (240°C, 45min) it were obtained 48,64%, 6,23%, 1,41% e 41,67%, respectively. For *in natura*, proximate analysis through ASTM E872-82 (2006) and E1755-01 (2007) standards yielded the volatiles contents between 78.34-82.84%, ash 1.39-5.59%, fixed carbon 15.76-16.06%. For torrefied biomass, the contents were: volatiles 65.77-83.23%, ash 1.42-2.07% and fixed carbon 16.21-32.28%, depending on the torrefaction conditions. The high heating value was determined by calorimetric bomb 17.58-18.51 MJ/kg, depending on the mean particle diameter for *in natura* biomass whereas for torrefied biomasses it was determined 18.56-24.04 MJ/kg. The low heating value was obtained by Mendeleev and, Bizzo and Sanchez equations, being equal to 15.37-16.17 MJ/kg for *in natura* and 18.37-19.38 MJ/kg for torrefied (240°C, 45min), respectively. The torrefaction was performed in a muffle, process temperature ranging 195-280°C and residence time 15-60 minutes. As a result, it was shown that the higher the process temperature and the residence time, the greater were the mass loss, leading to lower yields of solid matter. The statistical analysis, performed with 95 % confidence interval of the experimental design with quadratic model, showed that only process temperature was the significant parameter of the studied torrefaction process. The thermal decomposition was performed in nitrogen atmosphere, 5, 10 and 15 °C/ min and 25-900 °C for *in natura* and torrefied material (240 °C , 45 min) in order to obtain the pyrolysis kinetic parameters. Considering a single-step decomposition global reaction, the modified Coats-Redfern isoconversional methods, integral *master plots*, and linearization of the conversion rate as a function of the inverse of the temperature were applied, obtaining: global activation energy of 187.77 and 144.32 kJ/mol, pre-exponential factor 5.23×10^{12} and $6.38 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ for *in natura* and torrefied (240 ° C, 45 min) respectively. The conversion function of *in natura* and torrefied were defined as three-dimensional diffusion, but this result was not conclusive due to the influence of multiple reactions. For multiple reactions, the parallel and independent reaction scheme was applied with three (hemicellulose, cellulose and lignin) and four reactions for *in natura* biomass and torrefied, respectively, obtaining activation energy (50-200 kJ/mol), pre-exponential factors (between 3.50 and $1.89 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$) and reaction order 1 and 2. In general, all results have demonstrated the potential of this new biomass for pyrolysis and torrefaction application. It is expected that these results can contribute to future works involving thermochemical processes.

Keywords: *Paullinia cupana*, biomass, thermal treatment, thermogravimetry

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Principais componentes da parede celular	28
Figura 3.2 - Distribuição do tamanho de partículas de miscanthus não torrificada e torrificada em diferentes condições de torrefação comparadas ao carvão mineral de referência HGI	43
Figura 3.3 - Umidade absorvida de madeira torrificada de videiro, álamo, lignina, celulose e xilano a 25 °C durante 5 intervalos de 48 h	44
Figura 3.4 - Diagrama de Van Krevelen	46
Figura 3.5 - Fruto do guaraná e seus componentes	51
Figura 3.6 - Curvas DTG/TG e fluxo de calor (DSC) de uma amostra de pó de guaraná em função da temperatura	53
Figura 3.7 - Resíduo sólido gerado após o processamento das sementes de guaraná	58
Figura 3.8 - Fluxograma geral do processamento industrial de semente de guaraná.....	58
Figura 4.1 - Esquema geral da metodologia adotada	60
Figura 4.2 - Semente de guaraná antes e após o processamento na agroindústria	61
Figura 4.3 - Fração mássica média retida em função do diâmetro médio entre duas peneiras consecutivas do resíduo da semente de guaraná	64
Figura 4.4 - Imagens do resíduo da semente de guaraná em função do diâmetro médio entre duas peneiras consecutivas.....	64
Figura 4.5 - - Imagem das partículas in natura de diâmetro médio de Sauter de 2.817,0 µm processadas pelo software APOGEO	67
Figura 4.6 - Representação de uma partícula irregular.....	67
Figura 4.7 - Etapas da determinação de hemicelulose, celulose e lignina do resíduo da semente de guaraná	72
Figura 4.8 - Remoção dos extrativos solúveis em água	73
Figura 4.9 - Extração contínua em Soxhlet	74
Figura 4.10 - Filtro F57 utilizados no procedimento da análise composicional	76
Figura 4.11 - Forno mufla utilizado para os ensaios de torrefação	86
Figura 4.12 - Períodos cíclicos de oscilação da temperatura da mufla entre 100 e 900°C	87
Figura 4.13 - Recipiente utilizado nos ensaios de torrefação	88
Figura 4.14 - Curvas termogravimétricas das linhas de base aplicando nitrogênio como meio reativo – □ = ---- 5°C/min;10°C/min;—15°C/min.....	93

Figura 4.15 - Esquema da determinação da energia de ativação aparente do modelo de Coats-Redfern modificado.....	95
Figura 5.1 - Distribuição granulométrica obtida para três diâmetros médios de Sauter	106
Figura 5.2 - Distribuição de tamanhos dos poros do resíduo de semente de guaraná.....	108
Figura 5.3 – Espectros de infravermelho com Transformada de Fourier dos extratos condensados removidos por éter (a) e metanol e clorofórmio 1:1 v/v (b)	112
Figura 5.4 - Influência da temperatura e do tempo de residência na coloração do resíduo da semente de guaraná torreficado comparativo a biomassa in natura ($d_p = 2817,0 \mu\text{m}$)....	116
Figura 5.5 - Influência do tempo de residência e temperatura na biomassa torreficada.....	119
Figura 5.6 - Curvas de superfície gerados pelo software STATISTICA: (a) rendimento mássico do produto sólido, (b) razão do PCS e, (c) rendimento energético	122
Figura 5.7 - Diagrama de Van-Krevelen para as razões atômicas H/C e O/C para diferentes biomassas in natura torreficadas	127
Figura 5.8 - Curvas termogravimétricas do resíduo da semente de guaraná: massa normalizada (a) e derivada da massa normalizada (b) em função da temperatura; e, massa normalizada em função do tempo (c).....	129
Figura 5.9 - Curvas termogravimétricas normalizadas de TG (a) e DTG (b) do resíduo da semente de guaraná torreficado e in natura (não torreficado) em atmosfera de nitrogênio ($\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)	132
Figura 5.10 - Curvas termogravimétricas normalizadas de TG (a) e DTG (b) do resíduo da semente de guaraná torreficado a $240 \text{ }^\circ\text{C}$, 45 minutos em atmosfera de nitrogênio.....	134
Figura 5.11 - Linearizações obtidas a partir do modelo de Coats-Redfern modificado para biomassa in natura.....	136
Figura 5.12 - Energia de ativação (E_a) e taxa de conversão experimental ($d\alpha/dt$) em função da conversão da biomassa in natura – ($\blacklozenge E_a$, --- $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $\bullet\bullet\bullet 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, — $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). 137	137
Figura 5.13 - <i>Master plots</i> experimentais e teóricas dos modelos de reação de primeira ordem (F1), contrações de área (R2) e volume (R3) da biomassa <i>in natura</i>	139
Figura 5.14 - <i>Master plots</i> experimentais e teóricas dos modelos de reação de difusão da biomassa in natura.....	139
Figura 5.15 - <i>Master plots</i> experimentais e teóricas dos modelos de reação de nucleação da biomassa in natura.....	140
Figura 5.16 - Linearização da equação da taxa de conversão por função de conversão em função do inverso da temperatura absoluta da reação global de decomposição térmica da biomassa in natura.....	142
Figura 5.17 - Taxa de conversão em função da temperatura da biomassa in natura (não torreficada) nas taxas: $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (a), $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (b) e $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (c)	144

Figura 5.18 - Taxa de conversão (da/dt) em função da temperatura dados pelo esquema de três reações (a) e quatro reações (b) paralelas e independentes ($\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$): da biomassa torrificada a $225 \text{ }^\circ\text{C}$ e 30 min	147
Figura 5.19 - Taxa de conversão (da/dt) em função da temperatura dados pelo esquema de três reações (a) e quatro reações (b) paralelas e independentes ($\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$): da biomassa torrificada a $255 \text{ }^\circ\text{C}$ e 30 min	148
Figura 5.20 - Linearizações obtidas a partir do modelo de Coats-Redfern modificado para biomassa torrificada a $240 \text{ }^\circ\text{C}$ e 45 min	150
Figura 5.21 - Energia de ativação e taxa de conversão experimental em função da conversão da biomassa torrificada a $240 \text{ }^\circ\text{C}$ por 45 min obtida pelo método de Coats-Redfern modificado – ($\bullet E_a$, --- $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, ---- $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, — $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)	151
Figura 5.22 - Master plots experimentais e teóricas dos modelos de reação de primeira ordem (F1), contrações de área (R2) e volume (R3) da biomassa torrificada a $240 \text{ }^\circ\text{C}$ e 45 min	152
Figura 5.23 - Master plots experimentais e teóricas dos modelos de reação de difusão da biomassa torrificada a $240 \text{ }^\circ\text{C}$ e 45 min	153
Figura 5.24 - Master plots experimentais e teóricas dos modelos de reação de nucleação da biomassa torrificada a $240 \text{ }^\circ\text{C}$ e 45 min	153
Figura 5.25 - Linearização da equação da taxa de conversão em função do inverso da temperatura absoluta da reação global de decomposição térmica da biomassa torrificada a 240°C e 45 min.....	156
Figura 5.26 - Taxa de conversão (da/dt) em função da temperatura da biomassa torrificada a $240 \text{ }^\circ\text{C}$ e 45 min para diferentes taxas de aquecimento - esquema de quatro reações paralelas e independentes	158

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Parâmetros cinéticos da pirólise obtidos pelo esquema de reações paralelas e independentes mediante TGA	34
Tabela 3.2 - Equações da forma diferencial e integral para modelos de reação para cinética de estado sólido	37
Tabela 3.3 - Composição química, em base seca, da polpa, da casca, da semente do fruto do guaraná in natura e do guaraná em pó comercial com seus respectivos desvios padrão ..	52
Tabela 3.4 - Produção brasileira de guaraná entre 2006 e 2015	54
Tabela 3.5 - Produção de guaraná no Estado do Amazonas em 2015	55
Tabela 4.1 - Condições experimentais da torrefação do resíduo de semente de guaraná.....	89
Tabela 4.2 - Planejamento experimental de face centrada com triplicata no ponto central	91
Tabela 5.1 - Caracterizações das Propriedades Física, Química e Térmica do Resíduo da Semente de Guaraná.....	105
Tabela 5.2 - Composição química obtida através do método de análise de fibras de outras biomassas vegetais disponíveis na literatura	110
Tabela 5.3 - Extrativos solúveis em água, éter, metanol e clorofórmio (1:1 v/v) e etanol da biomassa com partículas de diâmetro médio de Sauter de 721,6 μm	111
Tabela 5.4 - Resultados experimentais do rendimento mássico do produto sólido (X_s), poder calorífico superior (PCS), razão do PCS ($\text{PCS}_t/\text{PCS}_o$) e rendimento energético (Y_e) do resíduo da semente de guaraná torreficado em mufla ($d_p = 2.817,0 \mu\text{m}$)	118
Tabela 5.5 - Significância das interações e dos efeitos da temperatura e do tempo de residência de torrefação dados pelo programa STATISTICA	121
Tabela 5.6 - Modelos estatísticos lineares de torrefação do resíduo da semente de guaraná em função da temperatura de torrefação	123
Tabela 5.7 - Análise de variância (ANOVA) para os modelos lineares do rendimento mássico do produto sólido, razão do PCS e rendimento energético da biomassa torreficada	123
Tabela 5.8 - Parâmetros de avaliação dos modelos lineares pelo teste F	124
Tabela 5.9 - Resultados das propriedades químicas e térmicas de biomassas torreficadas para o diâmetro médio 2.817,0 μm	126
Tabela 5.10 - Perda de massa da biomassa não torreficada e sólida remanescente para diferentes taxas de aquecimento utilizando a atmosfera de nitrogênio	128
Tabela 5.11 - Perda de massa da biomassa in natura (não torreficada) e torreficada, e sólido remanescente utilizando a atmosfera de nitrogênio ($\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$).....	131
Tabela 5.12 - Perda de massa da biomassa torreficada a 240 $^\circ\text{C}$, 45 min e sólido remanescente em atmosfera de nitrogênio	133

Tabela 5.13 - Conversão, parâmetros de ajuste e energia de ativação obtidos pelo método de Coats-Redfern modificado para biomassa in natura	136
Tabela 5.14 - Soma dos mínimos quadrados (S_{mq}) obtidas para os modelos de reação aplicados para biomassa in natura no master plots (conversão 0,10-0,80)	140
Tabela 5.15 - Soma dos mínimos quadrados (S_{mq}) obtidas para os modelos de reação aplicados para biomassa in natura no master plots para duas faixas de conversão discretizada.....	141
Tabela 5.16 - Parâmetros cinéticos e fração mássica de cada componente principal da biomassa in natura obtidos pelo esquema de três reações paralelas e independentes.....	143
Tabela 5.17 - Parâmetros cinéticos das biomassas torrificadas a 225 °C e 255 °C por 30 minutos obtidos pelo esquema de três e quatro reações paralelas e independentes ($\beta = 15$ °C/min).....	146
Tabela 5.18 - Conversão, parâmetros de ajuste e energia de ativação obtidos pelo método de Coats-Redfern modificado para biomassa torrificada a 240 °C e 45 min.....	150
Tabela 5.19 - Soma dos mínimos quadrados (S_{mq}) obtidas para os modelos de reação aplicados para biomassa torrificada a 240 °C e 45 min no master plots (conversão 0,10-0,90).....	154
Tabela 5.20 - Soma dos mínimos quadrados obtidas para os modelos de reação aplicados para biomassa torrificada a 240 °C e 45 min no master plots para duas faixas de conversão discretizada.....	155
Tabela 5.21 - Resultados dos parâmetros cinéticos e fração mássica de cada componente principal da biomassa torrificada a 240 °C e 45 min obtidos pelo esquema de quatro reações paralelas e independentes	157
Tabela A.1 - Classificação granulométrica do resíduo de semente de guaraná coletado na empresa Agropecuária Jayoro Ltda em 09.07.2014	176
Tabela A.2 - Distribuição granulométrica dos diferentes diâmetros de partículas selecionados para as caracterizações físicas, químicas, térmicas e de termodecomposição (TG)	177
Tabela B.1 - Dados experimentais da distribuição de tamanhos de poros do resíduo de semente de guaraná <i>in natura</i> ($d_p = 4.060 \mu m$).....	178
Tabela B.2 - Dados experimentais da determinação da massa específica aparente (ρ_p) do resíduo de semente de guaraná <i>in natura</i> ($d_p = 4.060 \mu m$)	179
Tabela C.1 - Dados experimentais para a determinação da massa específica real (ρ_s) do resíduo de semente de guaraná <i>in natura</i> ($d_p = 4.060 \mu m$)	180

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BS	<i>British Standards Institution</i>
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DTG	Termogravimetria derivada
FDA	Fibras em Detergente Catiônico
FDN	Fibras em Detergente Neutro
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
HGI	Índice de Moabilidade Hardgrove (<i>Hardgrove Grindability Index</i>)
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IDAM	Instituto de Desenvolvimento Agropecuário e Florestal Sustentável do Estado do Amazonas
IQ	Instituto de Química
LaProM	Laboratório de Tecnologia de Partículas e Processos Multifásicos
LQB	Laboratório de Química Biológica
LDPSP	Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Sistemas Particulados
LRAC	Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração
NREL	Laboratório Nacional de Energia Renovável
RPI	Reações Paralelas e Independentes
TAPPI	<i>Technical Association of the Pulp and Paper Industry</i>
TG	Termogravimetria
TGA	Análise termogravimétrica
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
USP	Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Fator pré-exponencial	$[s^{-1}]$
A_x	Fator pré-exponencial relacionado ao componente principal	$[s^{-1}]$
b	Coefficiente linear da regressão linear	$[-]$
C_{FDN}	Correção dos filtros de controle em “fibras em detergente neutro”	$[-]$
C_{HA}	Correção dos filtros de controle em “hidrólise ácida”	$[-]$
d_{ei}	Diâmetro da esfera inscrita	$[\mu m]$
d_{ec}	Diâmetro da esfera circunscrita	$[\mu m]$
\bar{d}_p	Diâmetro médio das partículas	$[\mu m]$
d_{pi}	Diâmetro médio entre duas peneiras consecutivas	$[\mu m]$
De	Densidade ou massa específica energética	$[GJ/m^3]$
Di	Diâmetro inferior do recipiente	$[m]$
D_s	Diâmetro superior do recipiente	$[m]$
DP	Desvio padrão amostral	$[-]$
E	Total de extrativos	$[\%]$
E_a	Energia de ativação	$[J/mol]$
E_{ax}	Energia de ativação relacionada a cada componente	$[J/mol]$
$f(\alpha)$	Função de conversão na forma diferencial	$[-]$
$g(\alpha)$	Função de conversão na forma integral	$[-]$
h	Passo de integração do método de Euler	$[-]$
H	Profundidade do recipiente	$[m]$
k	Constante da velocidade da reação	$[s^{-1}]$
m	Coefficiente angular da regressão linear	$[-]$
m_a	Massa da amostra	$[kg]$
$m_{c,i}$	Massa inicial sem voláteis + cadinho sem tampa	$[g]$
$m_{c,f}$	Massa final cinzas + cadinho sem tampa	$[g]$
$m_{c,cad}$	Massa do cadinho sem tampa	$[g]$
$m_{c^*,i}$	Massa inicial da amostra + cadinho sem tampa	$[g]$
$m_{c^*,f}$	Massa cinzas + cadinho sem tampa	$[g]$
$m_{c^*,cad}$	Massa cadinho sem tampa	$[g]$
$m_{Cha,antes}$	Massa do controle antes da hidrólise ácida	$[g]$
$m_{Cha,depois}$	Massa do controle depois da hidrólise ácida	$[g]$
$m_{e,i}$	Massa inicial da biomassa seca antes da extração	$[g]$
$m_{e,f}$	Massa final após cada extração	$[g]$
m_f	Massa final	$[mg]$
m_i	Massa inicial dada na temperatura ambiente	$[mg]$
$m_{rpi,i}$	Massa do início da decomposição térmica no esquema de reações paralelas e independentes	$[mg]$
$m_{tmv,i}$	Massa inicial da amostra + cadinho + tampa	$[g]$
$m_{tmv,f}$	Massa final remanescente + cadinho + tampa	$[g]$
$m_{tmv,cad}$	Massa do cadinho + tampa	$[g]$

$m_{iu,i}$	Massa inicial da amostra + recipiente (placa de Petri)	[g]
$m_{iu,f}$	Massa final da amostra + recipiente (placa de Petri)	[g]
$m_{iu,r}$	Massa do recipiente (placa de Petri)	[g]
m_t	Massa obtida no instante t	[mg]
M_o	Massa inicial da biomassa <i>in natura</i> seca	[g]
M_t	Massa da biomassa torrificada	[g]
$M'i$	Massa inicial biomassa sem extrativos e sem filtro	[g]
M_1	Massa filtro vazio	[g]
M_2	Massa filtro + biomassa depois extração detergente neutro	[g]
M_3	Massa filtro + biomassa após extração detergente catiônico	[g]
M_4	Massa filtro + biomassa após hidrólise ácida	[g]
n	Ordem de reação	[-]
n_x	Ordem de reação relacionada a um componente	[-]
N	Número total de pontos analisados	[-]
OC	Outros componentes	[%]
$p(x)$	Integral da temperatura	[-]
p_1	Pressão de enchimento da amostra	[psig]
p_2	Pressão após a abertura da válvula de expansão da bomba	[psig]
PCI	Poder Calorífico Inferior	[J/kg]
PCS	Poder Calorífico Superior	[J/kg]
PCS_o	Poder Calorífico Superior antes da torrefação	[J/kg]
PCS_t	Poder Calorífico Superior da amostra torrificada	[J/kg]
R	Constante universal dos gases ideais	[J/(mol.K)]
RS	Resíduo sólido	[%]
$R'1$	Fração mássica da hemicelulose	[-]
$R'2$	Fração mássica da celulose	[-]
$R'3$	Fração mássica da lignina	[-]
$R'4$	Fração mássica do sólido na carbonização	[-]
R^2	Coefficiente de determinação	[-]
S_{mq}	Soma dos mínimos quadrados	[variável]
t	Tempo	[s]
T	Temperatura	[K]
TC	Teor de cinzas	[%]
TCF	Teor de Carbono Fixo	[%]
TMV	Teor de Materiais Voláteis	[%]
$T_{desejada}$	Temperatura média desejada para o processo de torrefação	[°C]
$T_{máx}$	Temperatura máxima alcançada pela mufla	[°C]
$T_{média}$	Temperatura média alcançada pela mufla	[°C]
$T_{mín}$	Temperatura mínima alcançada pela mufla	[°C]
T_{mufla}	Temperatura real alcançada pela mufla	[°C]
$T_{set\ point}$	Temperatura <i>set point</i> programada na mufla	[°C]
TU	Teor de Umidade em base úmida	[%]
V_c	Volume da câmara de amostra	[m ³]
V_e	Volume da câmara de expansão	[m ³]

V_s	Volume ocupado pelo sólido	[m ³]
W	Massa normalizada	[-]
W_1	Massa da amostra antes da extração com detergente neutro	[g]
W_2	Massa da amostra após a extração com detergente neutro	[g]
x_i	Fração mássica retida em uma peneira	[-]
X_l	Temperatura linear	[°C]
X_s	Rendimento mássico do produto sólido	[%]
$y_{calculado,j}$	Ponto calculado pelo método em qualquer tempo	[variável]
$y_{experimental,j}$	Ponto experimental dado em qualquer tempo	[variável]
Y_e	Rendimento energético	[%]
z_i	i-ésimo valor da amostra	[-]
\bar{z}	Média aritmética do conjunto de amostras	[-]
Z	Número total de amostras do conjunto	[-]

Letras gregas

α	Conversão	[-]
α_{int}	Conversão dada em um ponto intermediário	[-]
$\alpha_{rpi,exp}$	Conversão experimental para o esquema de reações paralelas e independentes	[-]
α_x	Conversão relacionada a um componente principal	[-]
β	Taxa de aquecimento do processo não linear	[K/min]
ΔH_v	Entalpia de vaporização da água	[kJ/kg]
ε_p	Porosidade da partícula	[-]
ρ_p	Massa específica aparente	[kg/m ³]
ρ_s	Massa específica real	[kg/m ³]
Φ_M	Esfericidade da partícula definida por Riley	[-]
Φ_R	Esfericidade da partícula definida por Massarani e Peçanha	[-]

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	21
CAPÍTULO 2 OBJETIVOS	23
2.1 OBJETIVO GERAL.....	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
CAPÍTULO 3 REVISÃO DE LITERATURA.....	24
3.1 BIOMASSA PARA GERAÇÃO DE ENERGIA.....	24
3.1.1 Resíduos agroindustriais.....	25
3.1.2 Características das propriedades da biomassa lignocelulósica.....	26
3.1.2.1 Composição química	26
3.2 PROCESSO DE PIRÓLISE	30
3.2.1 Cinética de pirólise de biomassa	31
3.2.1.1 Mecanismos de reação de pirólise	31
3.2.1.2 Modelos cinéticos de decomposição térmica primária.....	32
3.2.1.3 Modelos de reação do estado sólido	35
3.3 TORREFAÇÃO PARA APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS ENERGÉTICAS	37
3.3.1 Tipos de torrefação	38
3.3.2 Reações de torrefação	39
3.3.3 Fatores de influência do processo.....	39
3.3.3.1 Efeito do tamanho de partícula.....	39
3.3.3.2 Efeito da atmosfera de reação.....	40
3.3.4 Produtos da torrefação	41
3.3.4.1 Produtos na fase líquida e gasosa	41
3.3.4.2 Produto sólido.....	41
3.3.5 Aplicações da biomassa torrificada	48
3.3.6 Biomassa torrificada em processos de pirólise rápida.....	49
3.4 GUARANÁ	50
3.4.1 Análises físicas, químicas e térmicas de partes do guaraná	51
3.4.2 Produção brasileira de guaraná.....	53
3.4.3 Formas de processamento da semente de guaraná	56
3.4.3.1 Resíduo de semente de guaraná.....	57
CAPÍTULO 4 MATERIAIS E MÉTODOS	60
4.1 BIOMASSA SELECIONADA.....	61
4.2 PREPARO INICIAL DA BIOMASSA.....	62

4.2.1 Secagem natural e forçada.....	62
4.2.2 Amostragem	63
4.3 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS, QUÍMICAS E TÉRMICAS DA BIOMASSA .	65
4.3.1 Distribuição granulométrica e diâmetro médio de partículas	65
4.3.2 Determinação da esfericidade das partículas.....	66
4.3.3 Determinação da massa específica aparente e real	68
4.3.4 Porosidade das partículas.....	69
4.3.5 Distribuição do tamanho dos poros	69
4.3.6 Análise elementar	70
4.3.7 Análise composicional.....	71
4.3.7.1 Remoção de extrativos.....	72
4.3.7.2 Determinação de fibras em detergente neutro	75
4.3.7.3 Extração com detergente catiônico.....	77
4.3.7.4 Hidrólise ácida.....	78
4.3.7.5 Determinação de cinzas da biomassa sem extrativos	80
4.3.8 Análise imediata	81
4.3.9 Poder calorífico superior e inferior.....	83
4.3.10 Determinação da densidade energética.....	85
4.4 ENSAIOS DE TORREFAÇÃO	86
4.4.1 Mufla	86
4.4.2 Procedimento experimental, planejamento experimental e tratamento de dados..	88
4.4.3 Determinação das propriedades da biomassa torrificada	92
4.5 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA BIOMASSA MEDIANTE TERMOGRAVIMETRIA	92
4.5.1 Tratamento de dados da decomposição da biomassa	93
4.6 CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA BIOMASSA	94
4.6.1 Determinação da energia de ativação aparente.....	94
4.6.2 Determinação da função de conversão	96
4.6.3 Determinação do fator pré-exponencial	98
4.6.4 Esquema de reações paralelas e independentes	99
4.7 PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DE MEDIDA	102

4.7.1 Desvio padrão	102
CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	104
5.1 SECAGEM DA BIOMASSA <i>IN NATURA</i>	104
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA BIOMASSA <i>IN NATURA</i> ..	104
5.2.1 Determinação do diâmetro médio de partículas	106
5.2.2 Esfericidade	107
5.2.3 Massa específica aparente e real.....	107
5.2.4 Porosidade das partículas e análise da distribuição de poros	107
5.2.5 Análise elementar e razão atômica	108
5.2.6 Análise composicional da biomassa	109
5.2.6.1 Composição dos extrativos.....	111
5.2.7 Análise imediata	112
5.2.8 Determinação do poder calorífico superior e inferior	113
5.2.9 Determinação da densidade energética da biomassa <i>in natura</i>	114
5.3 ESTUDO DA TORREFAÇÃO DA BIOMASSA	115
5.3.1 Influência do tempo de residência e temperatura na torrefação na biomassa	115
5.3.2 Avaliação estatística das variáveis do processo de torrefação	120
5.3.3 Determinação das propriedades das biomassas torrificadas.....	125
5.4.1 Perfil de decomposição térmica da biomassa <i>in natura</i> em atmosfera de nitrogênio	127
5.4.1.1 Influência da taxa de aquecimento	130
5.4.2 Perfil de decomposição térmica de biomassas torrificadas	130
5.4.2.1 Influência da temperatura de torrefação na reatividade do produto sólido	130
5.4.2.2 Perfil de decomposição térmica da biomassa torrificada a 240 °C por 45 min variando-se a taxa de aquecimento	133
5.5 ANÁLISE CINÉTICA DA BIOMASSA <i>IN NATURA</i>	135
5.5.1 Determinação da energia de ativação aparente pelo método isoconvensional de Coats-Redfern modificado para biomassa <i>in natura</i>	135
5.5.2 Definição da função de conversão da biomassa <i>in natura</i> pela técnica da <i>master plots</i>	138
5.5.3 Definição do fator pré-exponencial da biomassa <i>in natura</i> e obtenção da energia de ativação global	141

5.5.4 Ajuste dos parâmetros cinéticos pelo esquema de três reações paralelas e independentes da biomassa <i>in natura</i>	142
5.6 ANÁLISE CINÉTICA DE BIOMASSAS TORRIFICADAS	145
5.6.1 Esquema de reações paralelas e independentes das biomassas nas condições preliminares (T = 225 °C e 255 °C; t= 30 min).....	145
5.6.2 Análise cinética de biomassa torrificada na melhor condição operacional (T=240 °C; t= 45 min).....	149
5.6.2.1 Modelo global de Coats-Redfern modificado da biomassa torrificada	149
5.6.2.2 Definição da função de conversão da biomassa torrificada a 240 °C e 45 min	151
5.6.2.3 Definição do fator pré-exponencial da biomassa torrificada a 240 °C e 45 min e obtenção da energia de ativação global	155
5.6.2.4 Esquema de quatro reações paralelas e independentes da biomassa torrificada a 240 °C e 45 min.....	156
CAPÍTULO 6 CONCLUSÕES	159
PERSPECTIVAS PARA FUTUROS TRABALHOS.....	162
REFERÊNCIAS	163
APÊNDICES	176
APÊNDICE A - Classificação granulométrica do resíduo de semente de guaraná coletado na empresa Agropecuária Jayoro Ltda.....	176
APÊNDICE B - Resultados da porosimetria de mercúrio do resíduo de semente de guaraná <i>in natura</i>	178
APÊNDICE C - Dados experimentais da picnometria de gás hélio do resíduo de semente de guaraná <i>in natura</i>	180

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

O uso de biomassa para geração de energia tem se mostrado promissor uma vez que há a possibilidade de se obter energia renovável com potencial de substituir progressivamente os combustíveis de origem não renovável (GARCÍA et al., 2012). A partir da aplicação de processos específicos, a biomassa pode ser convertida em energia térmica, em combustível para transporte e produtos químicos (MCKENDRY, 2002).

Entre os processos de conversão de biomassas em biocombustíveis, os processos termoquímicos oferecem alta eficiência de conversão, custos potencialmente competitivos e uma considerável flexibilidade na escala de operação e variedade de produtos químicos. Neste âmbito, a pirólise de biomassa lignocelulósica é atrativa devido à possibilidade de transformar biomassa lignocelulósica em combustíveis na forma líquida (bio-óleo), sólida (carvão vegetal) e gasosa (BRIDGWATER, 2006).

As reações envolvidas no processo de pirólise, por sua vez, são complexas e heterogêneas. Para que o processo de pirólise alcance sua eficiência energética, estudos relacionados à cinética e ao mecanismo da decomposição térmica devem ser realizados como uma etapa inicial para auxiliar no desenvolvimento do processo de utilização de uma biomassa (VÁRHEGYI et al., 1997).

Por outro lado, ainda existem as limitações quanto ao uso de biomassa em larga escala devido à padronização de suas propriedades física, químicas e térmicas. Quando comparados aos combustíveis de origem fóssil, a biomassa tende a apresentar elevado teor de umidade e baixa densidade energética (WANNAPEERA et al., 2011). Além disso, a diversidade de fontes de biomassa e suas sazonalidades podem gerar desafios relacionados à logística e ao suprimento de matéria-prima (HOEKMAN et al., 2011; TUMULURU et al., 2011). Uma alternativa para a melhoria destas propriedades para o uso em processos termoquímicos é a aplicação do processo de torrefação. Como resultado, a biomassa torreficada passa a ter caráter hidrofóbico, maior poder calorífico superior e melhor moabilidade, que facilita seu armazenamento e transporte (ESELTINE et al., 2013; REPELLIN et al., 2010).

Tratando-se de aplicações de biomassas torreficadas em processos de pirólise, estudos tem demonstrado que o bio-óleo produzido pela pirólise rápida apresenta melhorias em sua qualidade quando comparado com o mesmo *in natura*. Dentre as

principais vantagens, os produtos finais apresentam menores índices de oxigênio em sua composição, menores teores de água, bem como maiores índices de poder calorífico (BOATENG; MULLEN, 2013; MENG et al., 2012). Entretanto as vantagens devem ser avaliadas juntamente com as condições do processo de torrefação, tais como temperatura e tempo de residência, que também podem influenciar no rendimento e na composição química dos produtos finais da pirólise (CHEN et al., 2015a; ZHENG et al. 2012).

Neste contexto, esta dissertação tem por objetivo buscar melhorias para uma biomassa amazônica *in natura* e torrificada para fins energéticos.

CAPÍTULO 2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Esta dissertação tem por objetivo geral avaliar o uso do resíduo de semente de guaraná para obtenção de um biocombustível sólido mediante torrefação e do estudo cinético de reação de decomposição.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as propriedades físicas (tamanho médio das partículas, esfericidade, massa específica real e aparente), químicas (análise elementar, composicional) e térmicas (análise imediata, poder calorífico superior e inferior, análise termogravimétrica) da biomassa;
- Realizar ensaios de torrefação em mufla variando o tempo de residência e temperatura do processo;
- Avaliar os efeitos da torrefação através das características físicas (rendimento do sólido), química (análise elementar) e térmicas (análise termogravimétrica e análise imediata e poder calorífico superior e inferior) do biocombustível sólido;
- Realizar um estudo da cinética de reação térmica em meio inerte a partir dos dados da termogravimetria da biomassa torrificada e não torrificada aplicando o modelo cinético de reação global e o esquema reações paralelas e independentes.

CAPÍTULO 3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 BIOMASSA PARA GERAÇÃO DE ENERGIA

Há um crescente interesse do setor energético em ampliar a utilização de fontes renováveis de energia, não só para diminuir a dependência de matéria-prima de origem fóssil, mas também para reduzir a emissão de gases causadores do efeito estufa.

Em 2014, o uso de fontes renováveis representou 19,2 % do consumo de energia global. Deste total, o uso de biomassa tradicional representou 8,9 %, utilizada principalmente para cozimento e aquecimento em áreas rurais de países em desenvolvimento. O uso de energias renováveis modernas (excluindo-se a biomassa de uso tradicional) representou 10,3 % do total e equivale às energias de hidrelétricas (3,9 %), energias eólica, solar, geotérmica e de biomassa, bem como de biocombustíveis (0,8 %) (REN 21, 2016). Em se tratando de biocombustíveis, o Brasil destaca-se como o segundo maior produtor mundial de biocombustíveis devido à produção de etanol e biodiesel, em 2015 (REN 21, 2016).

O termo “Biomassa” é considerado toda matéria orgânica de origem vegetal ou animal que pode ser transformada em energia mecânica, térmica ou elétrica (ANEEL, 2008). No entanto, há pelo menos dois aspectos relacionados ao uso da biomassa para aplicações energéticas. O primeiro reside na necessidade da ampliação e da melhoria dos conhecimentos básicos sobre a composição e propriedades da biomassa. O segundo é aplicar e desenvolver o conhecimento adquirido e utilizá-lo de forma sustentável (VASSILEV et al., 2015), uma vez que há desafios associados à perda na biodiversidade e preservação do meio ambiente, uso de recursos do solo em competição com a produção de alimentos e fibras, uso da água e produtos químicos (GOLDEMBERG, 2009).

Em relação ao tipo de biomassa a ser utilizado para conversão, os resíduos agroindustriais, agrícolas e pecuários apresentam-se como uma fonte de biomassa relevante. No entanto, para avaliá-los em um plano de energia para o Brasil, têm-se a necessidade de se verificar o potencial dos mesmos em relação à oferta, aos usos e à disponibilidade energética além da verificação da viabilidade econômica do aproveitamento destes insumos (BRASIL, 2014).

3.1.1 Resíduos agroindustriais

Os resíduos agroindustriais são os insumos gerados durante o processamento da biomassa para produção de alimentos ou até mesmo para a produção da própria biomassa (BRASIL, 2014). Comparando-se com a matéria-prima agrícola convencional, os resíduos agroindustriais apresentam baixo custo além de exercer um papel importante na produção de biocombustíveis e produtos químicos (FERREIRA-LEITÃO et al., 2010).

Na última década, algumas pesquisas foram desenvolvidas com a utilização de resíduos agroindustriais da Região Norte do país para geração de energia a partir de processos de termoconversão, dentre eles: casca de cupuaçu, caroço do fruto de açaí, ouriço da castanha-do-brasil, ouriço da sapucaia e caroço do fruto do tucumã. Em 2004, os projetos “Comparação entre Tecnologias de Gaseificação de Biomassa Existentes no Brasil e no Exterior e Formação de Recursos Humanos na Região Norte - GASEIFAMAZ” e “Nacionalização da Tecnologia de Gaseificação de Biomassa e Formação de Recursos Humanos na Região Norte - GASEIBRAS” teve como principal objetivo o estudo da geração de energia elétrica através da tecnologia de gaseificação de biomassa. Na época, duas comunidades do município de Manacapuru no estado do Amazonas foram selecionadas para implementar a tecnologia com casca de cupuaçu (BRASIL, 2004; COELHO et al., 2006).

O resíduo do caroço do fruto do açaí tem grande potencialidade para obtenção de energia e possui grande disponibilidade principalmente no estado do Pará. Este resíduo tem sido avaliado tanto para gerar eletricidade (CARNEIRO et al., 2013), quanto para servir de insumo energético na geração de calor em fornos de indústrias cerâmicas locais (PADILHA et al., 2005).

No trabalho de Nascimento (2012) foram feitas as caracterizações físicas, químicas e térmicas do ouriço de castanha-do-brasil, ouriço da sapucaia e caroço do fruto do tucumã visando a utilização em processo de termoconversão. Dando continuidade à esta investigação, Baroni (2015) e Tinoco-Navarro (2015) realizaram análises de decomposição térmica por termogravimetria em meio inerte do caroço de tucumã e ouriço da sapucaia, respectivamente, visando a obtenção de parâmetros cinéticos na etapa de pirólise.

3.1.2 Características das propriedades da biomassa lignocelulósica

O emprego da biomassa para fins energéticos exige um conhecimento prévio de suas propriedades físicas e químicas. Isso permite a avaliação dos rendimentos de conversão, economia do processo, qualidade e a aplicação do biocombustível gerado, bem como os diferentes problemas tecnológicos e ambientais (SANCHEZ, 2010; SLUITER et al., 2010; VASSILEV et al., 2015).

Em estudos de conversão termoquímica, as características básicas dos combustíveis frequentemente encontradas estão relacionadas às determinações da granulometria, análise imediata, análise elementar e poder calorífico do combustível (SANCHEZ, 2010). No entanto, a partir de uma seleção do processo tecnológico de conversão mais específico, pode-se ainda precisar de outras investigações relacionadas à caracterização de partículas e à caracterização química dos principais componentes da parede celular da biomassa de origem vegetal. Com respeito a estas caracterizações, percebe-se que pouca ênfase nos trabalhos sobre biomassas.

A caracterização de partículas faz-se necessária principalmente quando se utilizam reatores de leito fixo e fluidizado. As vantagens do uso destas tecnologias residem em uma transferência de calor elevada, temperaturas uniformes e controláveis e favorecimento do contato gás-sólido (LOURENÇO, 2012).

Neste âmbito, a determinação do tamanho da partícula é um dos parâmetros mais importantes e para isso existem diferentes definições que estão associadas também à determinação de sua esfericidade, especialmente para partículas não esféricas. A determinação da massa específica real e aparente também é relevante, pois permite estimar a porosidade da partícula, parâmetro relevante para o processo de torrefação.

Apesar da caracterização química de componentes da parede celular ser mais amplamente explorada em trabalhos que focam na produção de biocombustíveis por bioprocessos, identifica-se uma necessidade da sua utilização em processos de conversão termoquímica uma vez que influenciam as propriedades dos produtos finais e podem direcionar a aplicação energética mais adequada.

3.1.2.1 Composição química

A biomassa de origem vegetal é uma associação de componentes variados, constituída principalmente por celulose, hemicelulose e lignina que formam a parede celular da planta (**Figura 3.1**). A celulose geralmente possui a maior fração na composição de vegetais, representando cerca de 40-50 %-m da biomassa. A proporção de hemicelulose representa 20-40 % da massa do material (MCKENDRY, 2002). De forma simplificada, a celulose é o membro estrutural mais importante da parede celular, enquanto que a lignina é a substância incrustante que é unida à celulose por meio da hemicelulose (CARVALHO, 1999).

Além destes componentes, a biomassa de origem vegetal contém outros compostos de menor fração mássica como materiais inorgânicos (cinzas), proteínas e extrativos. A presença destes componentes pode tornar significativa nos casos de uma aplicação em escala industrial, fazendo-se necessária sua quantificação para o fechamento da massa total de todos os constituintes de uma determinada matéria-prima (SLUITER et al., 2010).

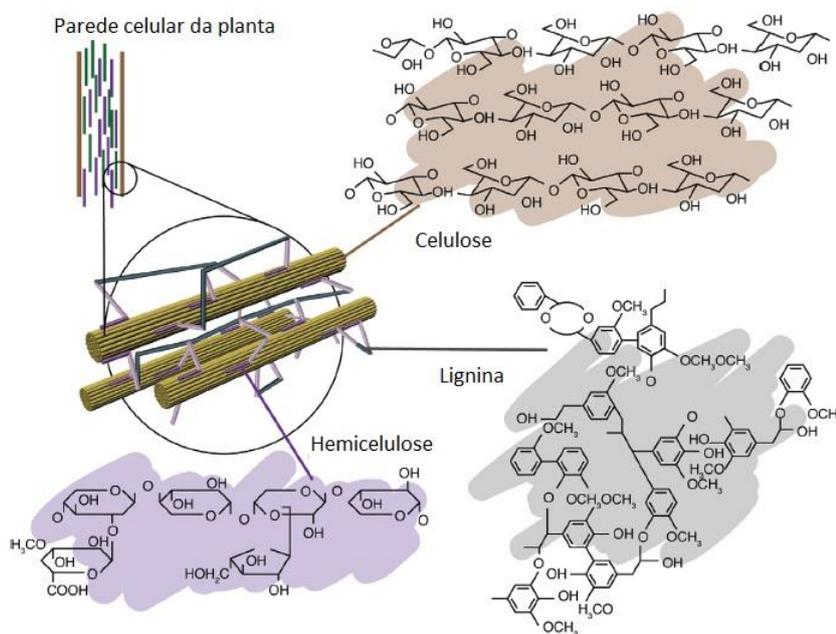
A celulose é um homopolímero de elevado grau de polimerização formada por unidade de anidro-D-glucopiranose. Os grupos hidroxilas residuais da celulose permitem que se formem ligações de hidrogênio com a mesma molécula ou com a molécula vizinha em um mesmo plano, e se unem através de forças de van der Waals entre diferentes planos. A união destas moléculas de celulose origina a estrutura cristalina da planta, que é alternada por regiões amorfas, as quais retêm água de hidratação e água livre (CARVALHO, 1999; TUMULURU et al., 2011).

A hemicelulose constitui um grupo de polissacarídeos não celulósicos compostos por hexoses (D-glucose, D-manose ou D-galactose), por pentoses (D-xilose ou D-arabinose) e ácidos metilglucurônico e galaturônico (CARVALHO, 1999). Em geral, os polissacarídeos que compõem a hemicelulose são heterogêneos e ramificados, ligando-se firmemente à superfície da microfibrila da celulose, mas de forma não covalente (MCKENDRY, 2002). A proporção e o tipo de composto da hemicelulose podem variar de uma espécie a outra, dependendo do tipo de célula e da localização na parede celular (CARVALHO, 1999).

A lignina tem natureza aromática e relativamente hidrofóbica, sendo considerada uma macromolécula fenólica amorfa e altamente ramificada com unidades precursoras de fenilpropano, responsável pelo suporte mecânico, transporte de água e defesa em

plantas vasculares. Além de ser altamente heterogêneo, o teor de lignina é também variável dentro das populações de plantas da mesma espécie (ROCHA et al. 2015). Ao contrário da celulose, a lignina é altamente reticulada sem qualquer ordenação e sem uma unidade de repetição exata (SHARMA et al., 2004). Suas estruturas estão ligadas de forma covalente aos diferentes grupos que compõem a hemicelulose e, assim, formam ligações cruzadas com diferentes polissacarídeos que acaba por conferir maior resistência mecânica à parede celular e, por extensão, para a planta como um todo (TUMULURU et al., 2011).

Figura 3.1 - Principais componentes da parede celular



Fonte: *Adaptado de* Tumuluru et al. (2011)

Extrativos são componentes que podem ser extraídos com o uso de solventes orgânicos que compreendem resinas, ceras, clorofilas, ácidos orgânicos e proteínas (CAPAREDA, 2013), que podem constituir com uma variedade de compostos não estruturais da parede celular vegetal. Desse modo, sua prévia remoção facilita os procedimentos analíticos em diferentes etapas da determinação composicional de biomassas. Devido a sua heterogeneidade e complexidade química, a composição dos extrativos pode ser definida pelo solvente usado para a extração, tal como etanol, benzeno, acetona, etanol ou água (BURKHARDT et al., 2013).

A norma americana ASTM E 1690 *Standard Test Method for Determination of Ethanol Extractives in Biomass* (2008) descreve um procedimento para extrair ceras, gorduras, resinas, taninos, gomas, açúcares, amidos e pigmentos, os quais são solúveis em etanol. Além da extração por etanol, o método analítico elaborado pelo Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL) pertencente ao *Midwest Research Institute* também prevê a remoção de extrativos solúveis em água (SLUITER et al., 2008). Contudo, Sluiter et al. (2008) destacaram que investigações mais apropriadas a cada tipo de biomassa devem ser realizadas para a aplicabilidade do método, indicando ainda a existência de substâncias parcialmente solúveis em etanol.

Um estudo feito por Chen et al. (2010) de caracterização de extrativos solúveis em água de uma planta herbácea apontou a presença de carboidratos (principalmente sacarose, glicose e frutose), alditóis, ácidos orgânicos, íons inorgânicos e a presença de oligômeros, que foram atribuídos a misturas de complexos lignina-carboidratos. As análises composicionais dos extrativos solúveis em água, contudo não fecharam o balanço de massa e foram atribuídos à interferência de cinzas e/ou proteínas.

No caso de madeiras e resíduos florestais, os extrativos são predominantemente compostos lipofílicos, gorduras e ceras, resinas e terpenóides/esteróides (BURKHARDT et al., 2013). A norma ASTM D 1105 *Standard Test Method for Preparation of Extractive-Free Wood* (2013) prevê extrações sucessivas com solventes de diferentes polaridades, a saber mistura de etanol e tolueno, somente etanol, e somente água. Os extrativos previstos incluem ceras, gorduras, algumas resinas, gomas de porções de madeira, taninos, algumas gomas, açúcares, amidos e corantes naturais.

No caso específico de madeiras, a *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* (TAPPI), recomenda solvente para a extração de compostos lipofílicos como o diclorometano e mistura etanol-benzeno. Além destes, relata-se o uso de outros solventes tais como: etanol-tolueno, acetona, acetona-água e também hidrocarbonetos (HOLMBOM, 1999).

No trabalho de investigação de Barbosa et al. (2005) utilizaram-se diclorometano, acetona e mistura de etanol-tolueno com a finalidade de estudar a composição química de extrativos lipofílicos de uma amostra de madeira de eucalipto. Os resultados obtidos indicaram a presença majoritária de ácidos graxos e esteroides, sendo a acetona considerada o melhor solvente extrator.

3.2 PROCESSO DE PIRÓLISE

A pirólise é um processo de conversão termoquímica que pode ser usada para transformar biomassa em combustíveis na fase gasosa, líquida e sólida. Os produtos da pirólise correspondem a uma variedade de componentes químicos (SADHUKHAN et al., 2008):

- carvão, resíduo não volátil rico em carbono;
- vapores orgânicos condensáveis, com alto peso molecular, em torno da temperatura ambiente, e
- gases, com baixo peso molecular, incluindo monóxido e dióxido de carbono.

Os rendimentos e fração mássica destes produtos dependem de vários parâmetros. O uso da pirólise lenta ou convencional causa uma decomposição térmica principalmente nos componentes orgânicos da biomassa de forma a favorecer maior produção de carvão vegetal, enquanto que a pirólise rápida opera em altas taxas de aquecimento que favorecem maiores rendimentos de compostos voláteis, gases e líquidos, (KLASS, 1998; PÜTÜN et al., 2007). Além da taxa de aquecimento, outras condições de processo influenciam a pirólise, tais como temperatura, tempo de residência, pressão, velocidade do gás, tamanho de partícula, catalisadores e projeto do reator (GUIZANI et al., 2014; LUENGO et al., 2008).

No que diz respeito à pirólise rápida, muitos estudos têm investigado este tipo de processo para obter os chamados bio-óleos (líquido condensado), por ser um combustível de mais fácil transporte, armazenamento, manuseio e comercialização em relação a biomassa original, além de servir como matéria prima para outros processos (PÜTÜN et al., 2007). O bio-óleo da pirólise rápida pode ser obtido em rendimentos de até 80 % m/m em relação à biomassa seca de alimentação do processo, sendo uma mistura miscível de compostos orgânicos polares (de 75 a 80 % m/m) e água (de 20 a 25 % m/m) (BRIDGWATER et al., 1999).

Além das condições do processo e do tipo de tecnologia empregada, a composição lignocelulósica da biomassa desempenha um papel importante nas propriedades físico-químicas dos produtos finais. A hemicelulose e a celulose contribuem grandemente para a formação da fração volátil da biomassa enquanto que a

lignina contribui para a formação de carbono fixo na fração sólida (LUENGO et al., 2008). Portanto, o conhecimento das características de pirólise com respeito aos três componentes principais constitui a base fundamental para melhor compreender a conversão termoquímica da biomassa (YANG et al., 2007).

3.2.1 Cinética de pirólise de biomassa

A modelagem cinética de pirólise de biomassa visa obter equações que representem o comportamento do material lignocelulósico em condições experimentais variadas, proporcionando uma visão mais profunda das reações que ocorrem durante a pirólise (RUEDA-ORDÓÑEZ, 2016). Além disso, a cinética de pirólise, juntamente com a descrição de fenômenos de transporte, auxilia no projeto e na otimização de reatores para a conversão termoquímica de biomassas (DI BLASI, 2008).

Tratando-se de biomassa lignocelulósica, sabe-se que este material se converte para outros produtos através de reações de estado sólido que são inerentemente complexas e desencadeadas a partir de mecanismos de difícil determinação (CONESA; DOMENE, 2011). Por esta razão, muitos modelos cinéticos têm sido propostos para estudar as reações térmicas da pirólise através de modelos matemáticos simplificados.

3.2.1.1 Mecanismos de reação de pirólise

As reações da biomassa podem seguir dois tipos de mecanismos de reação: primárias e secundárias. No mecanismo de reações primárias, a biomassa se decompõe para formar uma mistura de gases, vapores orgânicos condensáveis e um carvão reativo (COLLARD; BLIN, 2014). Neste tipo ainda podem ocorrer a superposição de três reações principais que é a formação do carvão, a despolimerização e a fragmentação da biomassa.

Na formação do carvão, o resíduo remanescente da pirólise é composto de moléculas policíclicas aromáticas acompanhado da evaporação de água e gases não-condensáveis. A despolimerização consiste na quebra das ligações entre as unidades monoméricas dos polímeros que compõem a biomassa até que as moléculas produzidas

são volatilizadas e poderão compor a fração que condensa a temperatura ambiente (produto líquido). Na fragmentação há formação de gases não-condensáveis e compostos orgânicos de menor cadeia que também farão parte da fração condensável (COLLARD; BLIN, 2014).

Se, por outro lado, os voláteis mantiverem contato com o carvão por um tempo suficiente, o processo de volatilização do produto sólido continua promovendo modificações nos produtos com a formação de mais gases e de água (KLASS, 1998), desencadeando as reações de mecanismos secundários.

Os mecanismos secundários podem ser de craqueamento e recombinação (ou recondensação). O craqueamento consiste na quebra de ligações químicas daqueles que compõem a fração volátil para formar compostos de menor massa molecular. Recombinação consiste na combinação de compostos voláteis para se obter uma molécula de massa molecular mais elevada que pode não ser volátil na temperatura do reator. Quando a combinação acontece dentro dos poros do sólido, a reação pode resultar na formação de um carvão secundário (COLLARD; BLIN, 2014).

Dados cinéticos das reações primárias e secundárias podem ser obtidos usando métodos isotérmicos de análise, com a realização de diversos experimentos em reatores de leito fluidizado, leito fixo, tubular entre outras configurações (SANCHÉZ, 2010; WHITE et al., 2011).

Por outro lado, muitos estudiosos têm considerado o uso de métodos não-isotérmicos para a obtenção de dados cinéticos de forma a explorar uma ampla faixa de temperatura (VYAZOVKIN et al., 2011). Para isso, técnicas analíticas com o uso de termobalanças, como é o caso de analisadores termogravimétricos, obtém o registro de perda de massa causado pelo processo de volatilização durante a decomposição térmica da biomassa aplicando taxas de aquecimento a velocidades específicas com monitoramento da temperatura e/ou tempo (WHITE et al., 2011).

3.2.1.2 Modelos cinéticos de decomposição térmica primária

Para decomposição primária, pode-se considerar a biomassa como um combustível que reage em um único estágio, abordado pela literatura como modelos

cinéticos de reação global. Neste, a curva da derivada da perda de massa (DTG) obtida pela termogravimetria é aproximada a um pico que representa a velocidade de reação de decomposição da biomassa como um todo e é comumente usada para estimar a energia de ativação total do processo (SANTOS, 2011).

Dentre os modelos cinéticos de reação global, os isoconversionais integrais e diferenciais são amplamente utilizados para a obtenção da energia de ativação por aproximações matemáticas com dependência da temperatura, sem necessariamente ter um conhecimento prévio a respeito do mecanismo de reação de decomposição ou da ordem de reação (SANTOS, 2011; BARONI et al., 2016).

Uma segunda abordagem descreve a decomposição primária da biomassa como uma resultante da adição dos comportamentos individuais de seus componentes principais (celulose, hemicelulose e lignina) com destaque para os modelos cinéticos de múltiplos passos como os esquemas de reações consecutivas e, reações paralelas e independentes.

O modelo cinético de reações consecutivas considera a decomposição de cada componente principal da biomassa de forma individual e sequencial. Admite-se que a cada intervalo de temperatura há decomposição de um único componente e utiliza-se de técnicas de ajuste não lineares para obter os parâmetros cinéticos (SANTOS, 2011).

O esquema de reações paralelas e independentes, contudo, tem fornecido parâmetros cinéticos consistentes e apresentam melhores ajustes em relação aos dados experimentais das curvas termogravimétricas (SANTOS, 2011). De acordo com este esquema de reação, a decomposição da biomassa pode ser normalmente descrita por três ou mais reações paralelas e independentes de n-ésima ordem, cada uma correspondendo à decomposição dos constituintes da biomassa, os quais serão convertidos a uma fração de resíduo sólido carbonoso denominado carvão e uma fração de voláteis (CONESA; DOMENE, 2011).

É importante ressaltar que para um mesmo constituinte, significativas diferenças nos rendimentos do produto podem ser encontradas devido à variedade na origem do componente e das condições operacionais impostas (COLLARD; BLIN, 2014). Na **Tabela 3.1**, apresenta-se os principais parâmetros cinéticos obtidos pela literatura para diferentes tipos de biomassa.

Tabela 3.1 - Parâmetros cinéticos da pirólise obtidos pelo esquema de reações paralelas e independentes mediante TGA

Biomassa	Condições experimentais		Componente reativo	Fração mássica (-)	Parâmetros cinéticos			Referência
	Taxa de aquecimento (°C/min)	Diâmetro da partícula (µm)			Ea (kJ/mol)	Log A (1/s)	Ordem de reação (-)	
Semente do fruto longan	5	100	Hemicelulose	0,56	124,31	9,67	1	Junpirom et al. (2010)
			Lignina	0,44	33,47	0,46	1,55	
Bagaço de cana	20	< 350	Hemicelulose	0,32	103	7,28	1	Santos et al. (2012)
			Celulose	0,40	199	14,38	1	
			Lignina	0,28	21	-1,94	3	
Palha de cana	1,25; 2,5; 5 e 10	510	Hemicelulose	0,28	142	10,13	1	Rueda-Ordóñez et al. (2015)
			Celulose	0,51	212	14,92	1	
			Lignina	0,21	40	-0,47	1	
Bambu	10	150-250	Hemicelulose	0,28	21	-1,94	3	Yu et al. (2015)
			Celulose	0,415	241,87	7,99	1	
			Lignina	0,290	74,54	4,03	3	

3.2.1.3 Modelos de reação do estado sólido

Os modelos cinéticos de decomposição primária tendem a fazer uso da dependência de Arrhenius com a temperatura. Assume-se que em reações de decomposição a taxa de conversão da biomassa $(d\alpha/dt)_{\text{teórico}}$ é unicamente dependente da constante de velocidade de reação (k) e da função de conversão $f(\alpha)$, conforme Equação 3.1:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{teórico}} = k(T) f(\alpha) \quad (3.1)$$

A constante (k) da reação de decomposição é dependente da temperatura (T). Para descrever tal relação, pode-se utilizar a Lei de Arrhenius (Equação 3.2):

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3.2)$$

A Lei de Arrhenius é dada em termos de duas constantes empíricas: fator de frequência ou fator pré-exponencial (A), energia de ativação (E_a), constante dos gases ideais (R) e a temperatura (T).

Em sistemas homogêneos envolvendo gases, a Lei de Arrhenius pode ser interpretada em termos da teoria de colisão molecular, em que o parâmetro “ E_a ” é considerado, de forma simplificada, como a energia mínima requerida pelo sistema para que a reação ocorra e ultrapasse a barreira energética do movimento translacional relativos dos reagentes (MENZINGER; WOLFGANG, 1969). A constante “ A ”, por sua vez, está relacionada à frequência de colisões efetivas das moléculas dos reagentes com energia suficiente para induzir a reação com sucesso (WHITE et al., 2011).

A relevância dos parâmetros cinéticos de reações de estado sólido obtidos com a Lei de Arrhenius é questionável (BAMFORD; TIPPER, 1980; GALWEY; BROWN, 1998). No entanto, esta equação tem expressado satisfatoriamente a dependência da temperatura com o

comportamento de processos não convencionais e é amplamente usada pela literatura que aborda a cinética de processos termoquímicos (WHITE et al., 2011).

Na Equação 3.1 $f(\alpha)$ é a função que depende da variável conversão (α) a qual está intimamente relacionada com o modelo de reação do estado sólido. Vários estudos têm apresentado expressões matemáticas que podem representar reações de estado sólido de forma físico-geométrica (KHAWAM; FLANAGAN, 2006; VYAZOVKIN et al., 2011). Na **Tabela 3.2** estão reunidas as equações mais relevantes para descrever o comportamento cinético destas reações de biomassa, considerando expressões nas formas diferenciais [$f(\alpha)$] e integrais [$g(\alpha)$] conforme reportado no trabalho de Rueda-Ordóñez e Tannous (2015).

Para verificar qual das expressões listadas na **Tabela 3.2** melhor representa a reação de um sólido específico, *master plots* é o mais recomendado segundo Vyazovkin et al. (2011). Este é um método gráfico que analisa os dados cinéticos de experimentos não-isotérmicos e isotérmicos a partir do conhecimento de uma curva (GOTOR et al., 2000).

Baroni (2015) utilizou o método de *master plots* para determinar o modelo de reação do endocarpo do tucumã. Os dados experimentais foram obtidos em analisador termogravimétrico com o uso de taxas de aquecimento entre 5 e 20 °C/min em atmosfera de nitrogênio. Dentre os modelos cinéticos empregados pelo autor, a energia de ativação igual a 149,02 kJ/mol foi obtida na aplicação do modelo de Coats-Redfern modificado (BRAUN et al., 1991). A partir de então foi possível o uso do método integral de *master plots* com cinco modelos de reação, elegendo a função de n-ésima ordem (F1, **Tabela 3.2**).

No trabalho de Rueda-Ordóñez e Tannous (2015), o método de *master plots* também foi utilizado para definir a função de conversão de decomposição da palha de cana de açúcar. Os dados experimentais de TG/DTG foram obtidos em taxas de aquecimento variando de 1,25 a 10 °C/min em atmosfera inerte de nitrogênio. Aplicando primeiramente o modelo isoconversional de Friedman (1964), os autores obtiveram energia de ativação entre 154,1 e 177,5 kJ/mol correspondente à faixa de temperatura entre 200 a 450 °C de reação de decomposição térmica e em seguida aplicou-se o método integral de *master plots* com 11 modelos de reação. O resultado definiu que a melhor função de conversão foi a do modelo de difusão bidimensional (D2, **Tabela 3.2**).

Tabela 3.2 - Equações da forma diferencial e integral para modelos de reação para cinética de estado sólido

Modelo de reação	Código	Forma diferencial, $f(\alpha)$	Forma integral, $g(\alpha)$
Lei de potência	P1	$4 \alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Lei de potência	P2	$3 \alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Lei de potência	P3	$2 \alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Lei de potência	P4	$2/3 \alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
Fase limite de reação controlada (contração de área)	R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
Fase limite de reação controlada (contração de volume)	R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
Avrami Erofe'ev ($m = 2$)	A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Avrami Erofe'ev ($m = 3$)	A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Avrami Erofe'ev ($m = 4$)	A4	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Primeira ordem	F1	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
N-ésima ordem	Fn	$(1-\alpha)^n$	$[1-(1-\alpha)^{(1-n)}]^{-(1-n)}$
Difusão unidimensional	D1	$1/2 \alpha$	α^2
Difusão bidimensional pela equação de Valensi–Carter	D2	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha$
Difusão tridimensional pela equação de Jander	D3	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{(1/3)}]^2$
Difusão tridimensional pela equação de Ginstling– Brounshtein	D4	$(3/2)[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$(1-2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3}$

Fonte: Adaptado de Rueda-Ordóñez e Tannous (2015)

3.3 TORREFAÇÃO PARA APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS ENERGÉTICAS

A biomassa, em geral, apresenta baixa densidade, elevado teor de umidade e baixo poder calorífico quando comparado a outros combustíveis de origem fóssil, particularmente o carvão mineral (WANNAPEERA et al., 2011). Além disso, a diversidade de fontes e da

sazonalidade de algumas matérias-primas introduzem desafios relacionados à logística que dificultam o uso em uma maior escala (HOEKMAN et al., 2011; TUMULURU et al., 2011).

Na tentativa de resolver esses inconvenientes, há a necessidade de se homogeneizar matérias-primas de forma a produzir um combustível mais denso em energia (YAN et al., 2009). No âmbito de processos de conversão termoquímica, Hoekman et al. (2011) aborda dois tipos de pré-tratamento térmico que visam transformar materiais lignocelulósicos em sólidos com maior densidade energética: torrefação úmida (também chamada de pré-tratamento hidrotérmico ou carbonização hidrotérmica) e torrefação seca.

A torrefação é um processo que submete a matéria-prima a um tratamento térmico a temperaturas relativamente baixas de 200–300 °C na ausência de oxigênio. A torrefação é comumente associada à pirólise incompleta, pirólise lenta e pré-tratamento térmico, variando de acordo com a sua utilização (CHEW; DOSHI, 2011).

3.3.1 Tipos de torrefação

A torrefação úmida submete a biomassa a um ambiente com vapor de água, usando temperaturas de processo entre 180-260 °C. A vantagem deste processo é o uso de um menor tempo de processo, podendo utilizar biomassas com elevado teor de umidade tais como resíduos florestais, resíduos agrícolas úmidos, lodos de esgoto e culturas energéticas aquáticas (BACH et al., 2014). Este tipo de torrefação produz três tipos de produtos, incluindo gases, compostos na fase aquosa (principalmente açúcares) e produto sólido contendo 55-90 % da massa da matéria-prima original (YAN et al., 2009). No entanto, por requerer condições pressurizadas podendo chegar até $4,8 \times 10^6$ Pa (700 psi), a torrefação úmida exige maior custo e tecnologia mais complexa (HOEKMAN et al., 2011; YAN et al., 2009).

A torrefação seca, por sua vez, consiste no aquecimento da biomassa a uma temperatura entre 200 e 300 °C na ausência parcial ou completa de oxigênio, sob pressão igual ou maior que a atmosférica (WANNAPEERA; WORASUWANNARAK, 2012). Alguns pesquisadores também a definem como um processo termoquímico que envolve a secagem e a pirólise incompleta (LUENGO et al., 2008; TUMULURU et al., 2011) no qual é possível obter o produto sólido, o líquido condensado e gases não condensáveis (CHANG et al., 2012).

Neste trabalho, a denominação da torrefação seca a pressão atmosférica será simplesmente torrefação, que é a forma mais usual na literatura.

3.3.2 Reações de torrefação

A decomposição térmica da biomassa inicia-se com a evaporação da água e extrativos até 150 °C. Entre 150 e 200 °C há um lento processo de despolimerização da hemicelulose com emissão de determinados compostos lipofílicos e o material passa a ter uma deformidade estrutural no tecido vegetal (CHEN et al., 2013; TUMULURU et al., 2011).

Entre 200 e 300 °C ocorre a torrefação da biomassa, a qual consiste na volatilização da hemicelulose e a despolimerização e volatilização parcial da lignina e celulose. Além disso, liberam extrativos hidrofílicos como compostos oxigenados, ácidos carboxílicos de mais alto peso molecular, álcoois, aldeídos entre outros gases, com a completa destruição da estrutura celular vegetal que resulta em um material mais quebradiço (TUMULURU et al., 2011). Temperaturas acima dos 300 °C já não são interessantes ao pré-tratamento, devido ao processo de volatilização da biomassa decorrente do início do processo de pirólise (MELKIOR et al., 2012).

3.3.3 Fatores de influência do processo

O tipo de composição química da matéria-prima, teor de umidade e tamanho de partícula devem ser um dos fatores avaliados antecipadamente ao processo de torrefação. Por outro lado, os principais fatores que influenciam no processo de torrefação incluem as variáveis de processo como temperatura de reação, tempo de residência e atmosfera de reação (PRINS et al., 2006; TUMULURU et al., 2011).

3.3.3.1 Efeito do tamanho de partícula

O efeito do tamanho da partícula na torrefação deve ser considerado devido às limitações de transferência de calor e de massa relacionadas ao gradiente de temperatura intrapartícula.

Uemura et al. (2015) realizaram a torrefação da casca da amêndoa do óleo de palma em 220 e 250 °C por 30 minutos em um reator tubular de diâmetro interno de 0,028 m. Para verificar efeitos de transferência de calor e massa, partículas de diâmetro de 0,325 mm e partículas não moídas (diâmetro médio não declarado pelo autor) foram utilizadas. Os dados obtidos em atmosfera de nitrogênio demonstraram que nas temperaturas de processo de 220 e 250 °C, as partículas menores obtiveram maior conversão da fração sólida (10,2 e 22,1 % m/m, respectivamente) em comparação com as partículas não moídas (4,3 e 17,7 % m/m). No entanto, a 300 °C, as partículas menores não apresentaram significativas diferenças em relação a conversão do sólido obtida pelas partículas maiores (menor que 2 % de diferença). Os autores atribuíram o fato à influência das reações exotérmicas de decomposição térmica da hemicelulose e lignina.

3.3.3.2 Efeito da atmosfera de reação

Em escalas de laboratório, verifica-se que os experimentos de torrefação são comumente realizados na ausência completa de oxigênio, estabelecida pelo uso de gases inertes como nitrogênio ou hélio, de forma a evitar combustão espontânea do sólido (ROUSSET et al., 2012). Por outro lado, em escalas maiores de operação, tende-se a encontrar processos de torrefação sendo realizados apenas na ausência parcial de oxigênio (CARRÈRE et al., 2014). Para isso, alguns estudos têm avaliado a possibilidade de se reutilizar gases oriundos de outros processos térmicos, podendo apresentar vantagens econômicas e ambientais.

Eseltine et al. (2013), Rousset et al. (2012) e Uemura et al. (2015) verificaram que a influência de reações oxidantes na torrefação, na presença de O₂ e CO₂, poderia ser minimizada através do uso de temperaturas mais baixas (240 °C para madeira *Mesquite* e *Juniper*, 250 °C para casca de óleo de palma e 240 °C para *Eucalyptus grandis*), não afetando o rendimento mássico do sólido torreficado em comparação com o material obtido em atmosfera inerte. Contudo, para o uso de altas temperaturas (> 250 °C) há um aumento da conversão do sólido e diminuição do rendimento energético sob atmosferas não inertes.

3.3.4 Produtos da torrefação

3.3.4.1 Produtos na fase líquida e gasosa

O produto condensado, em geral, é composto de água produzida durante as reações de desidratação térmica e vaporização de umidade livre, compostos orgânicos produzidos nas reações de volatilização e carbonização dos principais constituintes da biomassa vegetal, como ácidos orgânicos e menores proporções de fenóis. Já os gases não-condensáveis são compostos principalmente CO_2 , CO e pequenas quantidades de CH_4 e H_2 (SABIL et al., 2013).

Nocquet et al. (2014) realizaram um processo de torrefação de madeira de faia nas temperaturas de 250, 280 e 300 °C. O experimento se deu em uma termobalança de escala laboratorial projetada para a quantificação da matéria volátil. Os resultados obtidos indicaram que cerca de 70 % dos voláteis produzidos pela torrefação da biomassa incluíram água, formaldeído, dióxido de carbono e ácido acético, além de quantidades significantes de ácido fórmico, metanol, monóxido de carbono e alguns vestígios de furfural. Os gases detectados em baixa proporção (próximo a zero) indicaram a presença de metano e gás hidrogênio.

No trabalho de Zheng et al. (2012) foram realizados experimentos de torrefação de cavacos de pinheiro nas temperaturas de 240, 260, 280, 300 e 320 °C e tempo de residência de 40 minutos em um reator tipo “Auger”. A composição do produto líquido da torrefação foi analisada pela técnica de cromatografia em fase gasosa, sendo definida por componentes oriundos da decomposição térmica da hemicelulose e da celulose, como ácido acético, 1-hidroxi-2-propanona e furfural. Os compostos fenólicos presentes no produto líquido foram atribuídos à decomposição parcial da lignina, os quais tiveram um aumento em seu teor proporcional ao aumento da temperatura de processo.

3.3.4.2 Produto sólido

O produto sólido da torrefação permanece com cerca de 60-80 % da massa original e possui características intermediárias entre a biomassa *in natura* e o carvão vegetal (FELFLI et al., 2005; VAN DER STELT et al., 2011; YAN et al., 2009). Este produto tende a apresentar

cor escura, resultado de uma estrutura caótica de reações dos açúcares originais e do produto (TUMULURU et al., 2011).

A liberação de voláteis durante o tratamento combinada com outras alterações na estrutura física e química resultam em um biocombustível com maior poder calorífico, resistente ao ataque microbiano, hidrofóbico e requer menos energia para moagem (TUMULURU et al., 2011). A seguir são apresentados estudos acerca destas características principais.

a) Moabilidade

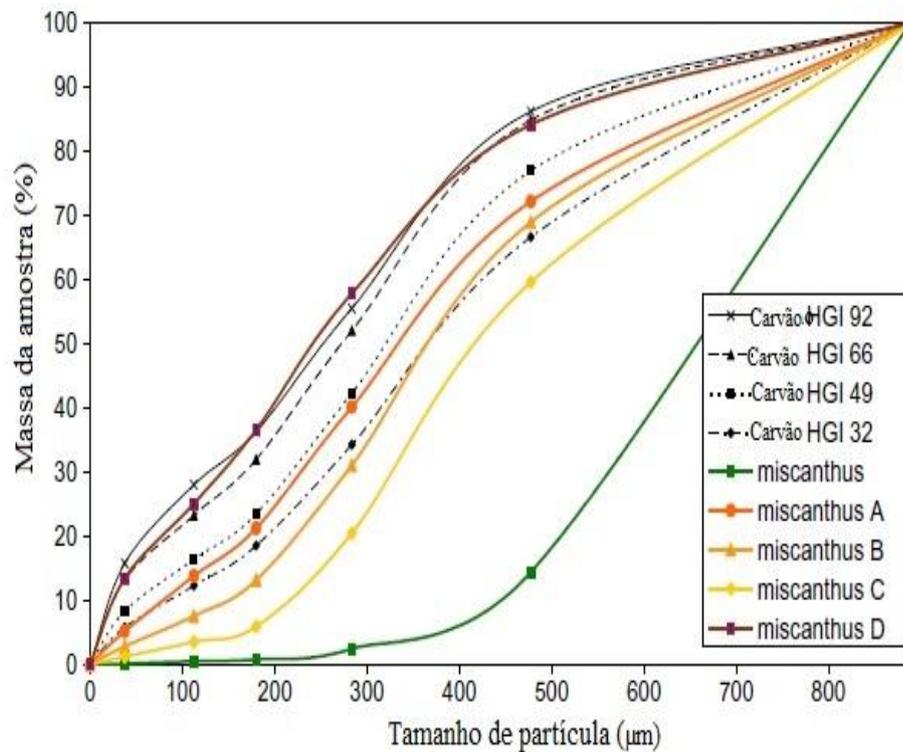
A moabilidade está associada com a facilidade do material de ser triturado ou cominuído. Esta propriedade é um parâmetro de qualidade utilizado comumente para minérios, coque e carvão para estimar rendimentos e energia gasta com processos de moagem.

A moabilidade de biomassa torrificada pode ser avaliada de maneira qualitativa através da moagem seguida do peneiramento e distribuição granulométrica. Este tipo de análise foi feito por Arias et al. (2008) ao submeter madeira de eucalipto a temperaturas de 240, 260 e 280 °C em tempo de residência de até três horas. Ao final do processo, realizou-se a moagem do material seguida de uma separação granulométrica em quatro tamanhos. Foi demonstrado que as amostras torrificadas apresentaram maiores frações mássicas de partículas pequenas. Método e resultados similares foram encontrados no trabalho de Carrère et al. (2014) com cavacos de madeira, caroço de azeitona e casca de pinheiro, todos torificados.

Quantitativamente a moabilidade de biomassas pode ser determinada pelo uso do índice de moabilidade Hardgrove (em inglês, *Hardgrove Grindability Index-HGI*) com adaptações, sendo que para menores valores de HGI, maior a energia requerida para moer o material. Bridgeman et al. (2010) utilizou um método adaptado da norma britânica BS 1016-112 de 1995 *Determination of Hardgrove Grindability Index of hard coal* para quantificar a moabilidade de *miscanthus* torrificadas. As condições de torrefação foram: temperatura de 240 e 290 °C, 10 e 60 minutos de tempo de residência e partículas de tamanho inicial menor de 4 mm e tamanhos maiores de 10 mm.

Como pode ser visto na **Figura 3.2**, *miscanthus* não torreficada apresentou um perfil com apenas uma pequena fração mássica de amostra reduzida em menor tamanho de partícula. No entanto, as amostras torreficadas demonstraram significativa alteração na distribuição de tamanho, mesmo na condição de torrefação mais branda (*miscanthus C*, 240 °C, 10 minutos, até 4 mm de tamanho inicial), sendo que todas as biomassas torreficadas demonstraram maior facilidade de serem moídas.

Figura 3.2 - Distribuição do tamanho de partículas de *miscanthus* não torreficada e torreficada em diferentes condições de torrefação comparadas ao carvão mineral de referência HGI



Fonte: Adaptado de Bridgeman et al. (2010)

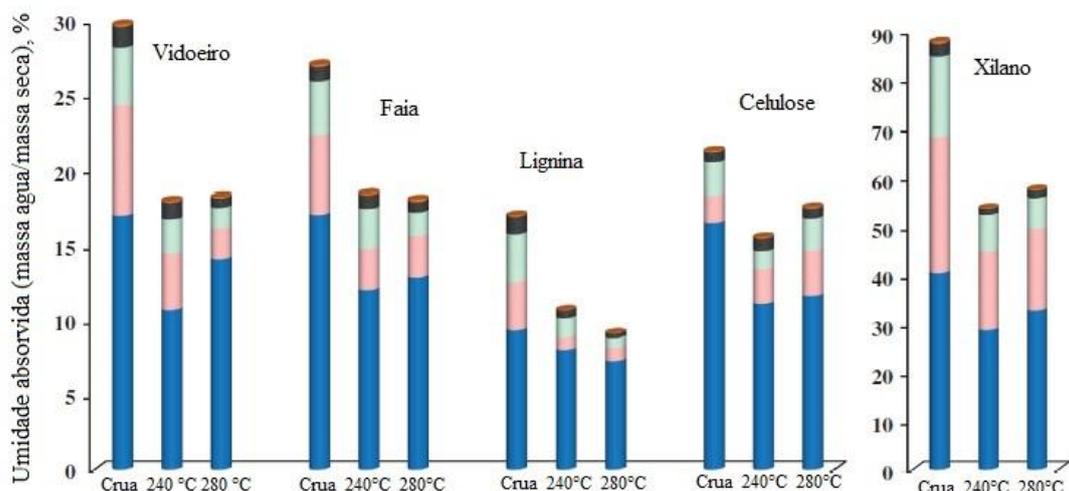
b) Hidrofobicidade

A torrefação elimina grupos hidroxilas e carboxilas presentes na biomassa e faz com que o sólido passe a ter características mais hidrofóbicas, perdendo a capacidade de formar ligações de hidrogênio. A vantagem deste rearranjo químico permite a preservação do material contra degradação biológica e a possibilidade de armazená-lo por longos períodos

(TUMULURU et al., 2011). Na literatura avalia-se a hidrofobicidade do material torreficado ao aplicar métodos experimentais que determinam a umidade de equilíbrio da biomassa torreficada.

Sarvaramini et al. (2013) investigaram o conteúdo de umidade de equilíbrio de partículas de até 0,500 mm de madeira de álamo e videiro. A torrefação ocorreu nas temperaturas de 240 e 280 °C por 15 e 60 minutos em um reator tubular de 0,034 m de diâmetro interno e comprimento 0,70 m. Após o processo térmico, as amostras torreficadas foram secas em estufa a 110 °C para remover a umidade pré-existente por uma noite e após esse período foram colocadas em um ambiente controlado de vapor saturado a 25 °C. O peso das amostras analisadas foi obtido após dez dias, tempo considerado suficiente para alcançar a absorção da umidade de equilíbrio. Os mesmos experimentos foram realizados com amostras de celulose, lignina e xilano, torreficadas e não torreficadas (**Figura 3.3**).

Figura 3.3 - Umidade absorvida de madeira torreficada de videiro, álamo, lignina, celulose e xilano a 25 °C durante 5 intervalos de 48 h



Fonte: Adaptado de Sarvaramini et al. (2013)

Após a torrefação, as amostras de videiro e álamo não torreficadas (cruas) absorveram 30 e 26 % de umidade enquanto suas amostras torreficadas absorveram ao redor de 17 %, respectivamente.

Dentre os componentes individuais da biomassa, a hemicelulose apresentou a maior absorção das amostras cruas por apresentar em sua estrutura química amorfa grupos polares

como hidroxilas e carboxilas que estimulam mais absorção de água quando comparada à celulose. Após a torrefação a 240 e 280 °C, os respectivos xilanos absorveram 38 e 35 % a menos que a amostra não torrificada. A lignina foi o componente individual que menos absorveu água e suas amostras torrificadas alcançaram uma redução de absorção de quase 40 %.

Acharjee et al. (2011) utilizou a técnica de dessecador estático para determinar o conteúdo da umidade de equilíbrio. O procedimento consistiu em expor as amostras torrificadas e não torrificadas de pinheiro *loblolly* (*Pinus taeda*) a uma umidade constante mantidas por soluções salinas, por um período entre 9 e 15 dias, a 30 °C. Os autores utilizaram amostras torrificadas a 300 °C por 80 minutos produzidas por Yan et al. (2009) e verificaram que o produto sólido apresentou características mais hidrofóbicas que a biomassa não torrificada, tendo a capacidade de adsorção de água diminuída em até 8,7 %.

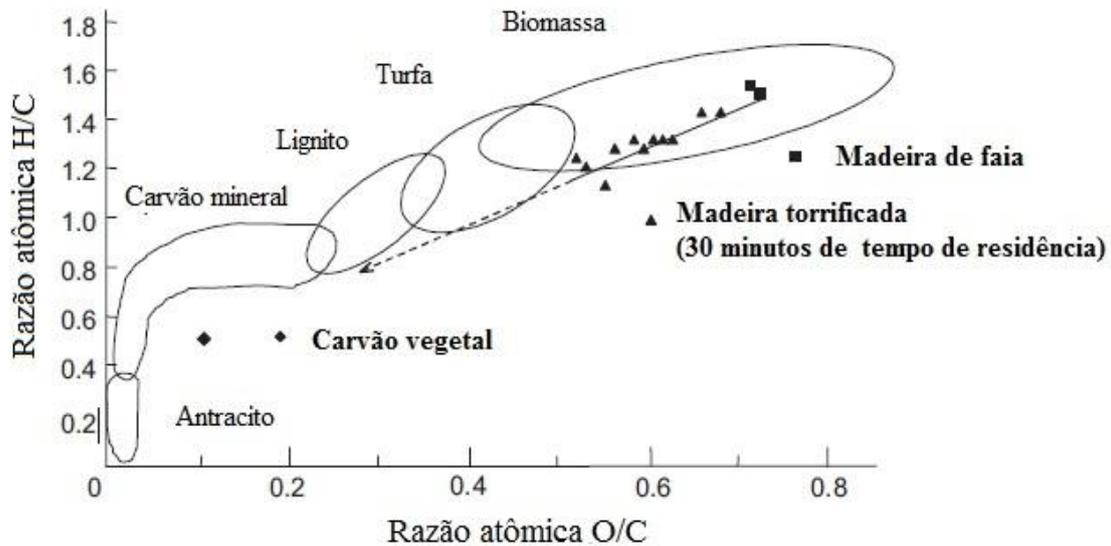
c) Composição imediata e elementar

De forma geral, a composição imediata das biomassas torrificadas demonstram um aumento no teor de carbono fixo conforme o aumento da severidade da torrefação (altas temperaturas e/ou longos tempos de residência). Por apresentar menor fração de O/C devido à volatilização e transformação de componentes químicos, aumenta-se a proporção de carbono na composição química elementar e contribui diretamente no aumento do poder calorífico superior (SABIL et al., 2013).

Os decréscimos das razões atômicas de O/C e H/C em relação à biomassa não tratada permitem comparar as características da biomassa torrificada com outros combustíveis sólidos como carvão mineral e carvão vegetal através do diagrama de Van Krevelen (**Figura 3.4**).

Bridgeman et al. (2010) constataram que a torrefação de salgueiro e *miscanthus* a 290 °C e tempo de residência de 60 minutos possuiu relações elementares atômicas comparáveis ao lignito, um tipo de carvão mineral. Carrère et al. (2014) também verificaram esta mesma característica com outras diferentes biomassas torrificadas em condições severas de torrefação (cavaco de madeira - 300 °C e 30 minutos; caroço de azeitona – 280 °C e 30 minutos; casca de pinheiro – 280 °C e 32 minutos).

Figura 3.4 - Diagrama de Van Krevelen



Fonte: Adaptado de Van der Stelt et al. (2011)

d) Poder calorífico e rendimento energético

O poder calorífico das biomassas torrificadas tende a ser mais elevados que os obtidos com biomassas não torrificadas. No entanto, inversamente a este aumento, temos a perda de massa do material e fica evidente a necessidade de se obter balanços de massa e energia para verificar a aplicação técnico-econômica da torrefação.

À parte dos balanços de massa e energia, muitos pesquisadores utilizam o termo “rendimento energético” como parâmetro de avaliação da torrefação em relação à biomassa não torrificada (ARIAS et al., 2008; FELFLI et al., 2005; VAN DER STELT et al., 2011). Esta relação pode ser expressa pelo produto entre o rendimento mássico da biomassa torrificada, obtida pela razão da massa torrificada (M_t) e massa inicial antes da torrefação (M_o); e a razão entre poder calorífico superior da amostra torrificada e antes da torrefação (PCS_t e PCS_o , respectivamente), conforme Equação 3.3:

$$Ye = \left[\frac{M_t}{M_o} \right] \left[\frac{PCS_t}{PCS_o} \right] \quad (3.3)$$

Para exemplificar a utilidade desta relação, se a biomassa mantém 70 % da sua massa inicial e mantém 90 % do rendimento energético, isto implica que 30 % da massa do material foi convertida a voláteis que detinha 10 % da energia da biomassa (VAN DER STELT et al., 2011).

e) Densidade energética

Para a utilização de combustíveis derivados de biomassa, faz-se necessário o conhecimento da densidade energética. Segundo Felfli (2003), a densidade energética envolve a quantidade de energia potencialmente aproveitável que uma unidade de volume de combustível pode conter. Produtos de alta densidade energética são mais vantajosos do ponto de vista de transporte, armazenamento e manuseio, devido à otimização e à logística do processo de termoconversão (PROTÁSIO et al., 2012).

Na avaliação de Pereira et al. (2016), o efeito da temperatura de torrefação nas propriedades físicas e químicas em cavacos de *Eucalyptus sp.* foi favorável ao aumento da densidade energética (entre 0,54-21,41 %) ao aplicar temperaturas entre 150 e 250 °C. Em uma torrefação severa, a 300 °C, contudo, a densidade energética decaiu 8,31 % em relação ao material *in natura*, devido à excessiva perda de massa do material torreficado frente à contração volumétrica. Para os resultados de densidade energética (De), os autores utilizaram a Equação 3.4, a qual relaciona a massa específica a granel, o poder calorífico inferior e a umidade do sólido:

$$De = \rho_{\text{granel}} \cdot [\text{PCI}(1-\text{TU}) - 600 \cdot \text{TU}] \quad (3.4)$$

em que:

De é a densidade energética dada por MJ/m³;

ρ_{granel} é massa específica a granel do sólido (*bulk density*) em kg/m³;

PCI é o poder calorífico inferior; em kcal/kg,

TU é o teor de umidade.

Por outro lado, Felfli (2003) utilizou madeira de eucalipto torrificada a 230, 250 e 270 °C e constatou que a densidade energética do material diminuía com o aumento da temperatura de torrefação com reduções entre 2,11 % e 13,99 %. Os autores atribuíram esta diminuição, devido ao decréscimo da massa específica aparente conforme o aumento da temperatura de processo. A redução da massa específica aparente também foi observada por Rodrigues e Rousset (2009) ao estudar torrefação de *Eucalyptus grandis* em 220, 250 e 280 °C. Estes autores verificaram que a temperatura do tratamento a 220 °C foi insuficiente para causar alterações significativas na massa específica aparente enquanto que nos demais tratamentos, houve a diminuição significativa nessa propriedade (entre 7,06 e 14,12 %). Porém, os acréscimos no poder calorífico para a biomassa torrificada nas temperaturas de 220 °C e 250 °C ocasionaram no leve aumento da densidade energética entre 22,6 - 23,5 %.

3.3.5 Aplicações da biomassa torrificada

Ao avaliar o uso de biomassas torrificadas como matéria-prima para outros processos de conversão termoquímica, verificou-se que para reações de combustão, o produto sólido pode ser utilizado como combustível industrial em caldeiras para produção de vapor e em cocombustão com carvão mineral. Além disso, a possibilidade de armazenamento por longos períodos pode facilitar também o seu uso doméstico (FELFLI, 2003).

Na literatura são reportados processos de torrefação seguidos de densificação. A densificação é um processo de compactação que emprega equipamentos como prensas ou extrusoras para aumentar a durabilidade e a melhoria das características físicas de resíduos de biomassa (CHEN et al., 2015b; DIAS et al., 2012). Tratando-se da torrefação, é possível realizar a densificação do material por briquetagem ou pelletização, visando obter um produto final com maior caráter hidrofóbico e alta densidade física e energética (CHEW; DOSHI, 2011). Com isso, o material pode ter tamanhos padronizados que favorecem o transporte, armazenamento e manuseio, além de facilitar a alimentação de matéria-prima em instalações industriais e domésticas (FELFLI et al., 2005; VAN DER STELT et al., 2011).

3.3.6 Biomassa torrificada em processos de pirólise rápida

Tratando-se de pirólise rápida, o uso da torrefação como etapa de pré-tratamento tem se mostrado promissor para produzir bio-óleo de melhor qualidade, quando comparado a pirólise da biomassa *in natura* por apresentar menor conteúdo de água, maior poder calorífico e menor índice dos componentes oxigenados (BOATENG; MULLEN, 2013; CHEN et al., 2014a; MENG et al., 2012).

No trabalho de Chen et al. (2014a), a casca de arroz foi torrificada entre temperaturas de 200 e 290 °C por 30 minutos em um reator de quartzo aquecido por um forno. Este material foi utilizado como matéria-prima em pirólise rápida, a qual foi realizada a 500 °C por cinco minutos, no mesmo reator. Como resultado, os autores verificaram que o bio-óleo produzido na pirólise de biomassa torrificada obteve menor conteúdo de água (redução de até 58,4 %) e maior poder calorífico (aumento de até 47,3 %) em comparação com a biomassa *in natura*.

No trabalho de Zheng et al. (2012), a pirólise rápida de pinheiro torrificado foi realizada em um reator fluidizado a 520 °C. Os autores verificaram que, em relação às propriedades do bio-óleo obtido a partir da biomassa torrificada, houve um aumento do poder calorífico (entre 15,61 e 18,58 MJ/kg) e da viscosidade cinemática (entre 4,65 e 28,63 centistokes) com o aumento da temperatura de torrefação, entre 240 a 320 °C, atribuídos ao menor teor de água e maior proporção de lignina pirolisada. Outra característica encontrada no bio-óleo da biomassa torrificada foi o aumento da aromaticidade, entre 25,29 % e 40,86 %. O teor de água diminuiu em 57,9 % enquanto que o teor de ácido acético diminuiu em 49,7% com o aumento da temperatura de torrefação.

Deve-se ainda considerar o menor rendimento do bio-óleo de material torrificado quando comparado com o bio-óleo de biomassa *in natura*. No trabalho de Zheng et al. (2013), espigas de milho torrificadas (250-300 °C, entre 10-60 minutos) foi utilizada na pirólise rápida em um reator de leito fluidizado a 470 °C. Como resultado, verificou-se que o rendimento do bio-óleo diminuiu proporcionalmente com o aumento da temperatura de torrefação (de 55,15 a 40,74 %). Por outro lado, o aumento da temperatura de torrefação provocou um aumento também nos rendimentos do carvão vegetal (de 24,57 a 38,19 %).

O decaimento dos rendimentos do bio-óleo, em parte, pode ser atribuído pelas ligações cruzadas formadas na biomassa torrificada durante a reação de decomposição térmica da

celulose ocorrida ainda na torrefação, na qual a celulose sofre reações de desidratação e forma porções de anidrocélulose que favorecem a formação do carvão quando utilizadas temperaturas menores (entre 200 e 250 °C) e taxas de aquecimento lenta (SCHEIRS et al., 2001). Outros fatores que também contribuiriam para a formação do carvão seriam as reações de carbonização e pirólise da lignina (ZHENG et al., 2012).

3.4 GUARANÁ

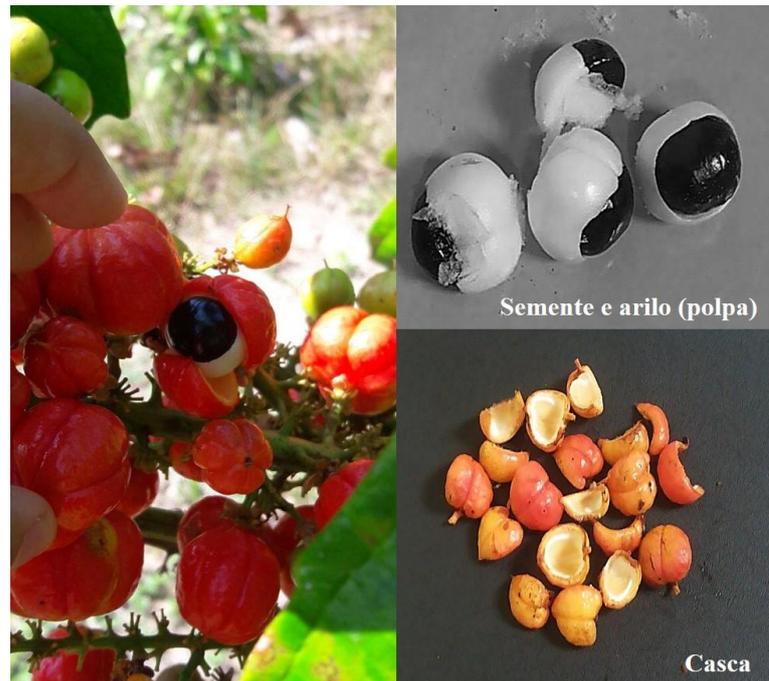
O guaraná (também chamado de guaranazeiro) é uma espécie nativa da região Amazônica de grande importância econômica e social, especialmente no estado do Amazonas, que é evidenciada pela demanda de sementes pelas indústrias de bebidas a fim de atender o mercado nacional e internacional de refrigerantes e de energéticos (PEREIRA, 2005).

Os produtos e derivados do guaraná são conhecidos por serem usados na medicina popular principalmente para eliminação da fadiga, manter o estado de alerta e aumentar a disposição (SCHIMPL et al., 2013). Particularmente, a popularidade da bebida vem aumentando nos Estados Unidos, países europeus e asiáticos devido à crença de possuir propriedades afrodisíacas e de rejuvenescimento, além do seu alto teor de cafeína (KUSKOSKI et al., 2005).

A planta é um arbusto-trepador da família *Sapindaceae* e espécie *Paullinia cupana*, a qual possui duas variedades: *Paullinia cupana* var. *typica*, encontrada na Venezuela e Colômbia, e *Paullinia cupana* var. *sorbilis* encontrada no Brasil (VEIGA, 2013).

O fruto do guaraná (**Figura 3.5**) é constituído por uma cápsula elíptica e septicida que se abre quando maduro e deixa exposta a semente envolvida por um arilo branco, também chamado de polpa (ANTUNES, 2011; ATROCH, 2009; CASTRO et. al, 1975).

Figura 3.5 - Fruto do guaraná e seus componentes



3.4.1 Análises físicas, químicas e térmicas de partes do guaraná

A semente que é a parte de maior interesse comercial da planta é composta por 83,6 % de amêndoa e 16,4 % de tegumento (CORREIA, 1984). Em sua composição química, os principais constituintes são alcalóides do tipo metilxantinas (principalmente cafeína) e, em menores proporções, teofilina e teobromina, bem como flavonóides, terpenos e amidos (KUSKOSKI et al., 2005).

Quanto ao teor de macronutrientes presentes em sementes de guaraná, Castro et al. (1975) verificaram que as amêndoas possuem os seguintes teores (em m/m): 2,63 % de nitrogênio (N), 0,19 % fósforo (P), 0,54 % de potássio (K), 0,03 % de cálcio (Ca), 0,09 % de magnésio (Mg) e 0,09 % de enxofre (S). Os mesmos nutrientes foram quantificados para o tegumento, sendo os valores iguais a 2,95 % de N, 0,12 % de P, 0,71 % de K, 0,16 % de Ca, 0,15 % de Mg e 0,10 % de S.

A composição química do guaraná foi investigada por Antunes (2011) com o objetivo de caracterizar substâncias bioativas das frações do fruto do guaraná com o guaraná em pó comercial (**Tabela 3.3**). O estudo destacou que 70 % da casca equivalem ao teor de fibras enquanto que a semente *in natura* apresentou menor teor em massa em relação à casca, mas

foi consideravelmente maior do que a obtida para a semente processada, representada pelo pó comercial.

O guaraná em pó comercializado no Brasil pode apresentar baixa qualidade em comparação aos padrões requeridos para alimentos. Um dos parâmetros determinados pela Farmacopéia Brasileira (2004) para a verificação da qualidade de produtos destinados ao consumo é o teor de umidade e de cinzas. A umidade pode servir como controle biológico de alimentos, enquanto o teor de cinzas pode indicar a quantidade de sais minerais e possíveis adulterações com compostos inorgânicos que possam estar presentes em amostras alimentícias.

Tabela 3.3 - Composição química, em base seca, da polpa, da casca, da semente do fruto do guaraná in natura e do guaraná em pó comercial com seus respectivos desvios padrão

Composição (% m/m)	Casca	Polpa (arilo)	Semente	Pó comercial
Proteínas	10,5 ± 0,2	17,2 ± 1,5	14,6 ± 0,2	11,0 ± 1,0
Lipídios	9,7 ± 0,4	4,0 ± 0,5	3,9 ± 0,6	5,2 ± 1,6
Carboidratos	5,9 ± 2,1	55,5 ± 4,2	40,3 ± 4,0	67,1 ± 1,4
Fibras totais	70,3 ± 1,6	13,3 ± 3,7	39,6 ± 3,7	14,8 ± 1,6
Cinzas	3,5 ± 0,2	10,1 ± 0,2	1,7 ± 0,1	1,8 ± 0,0

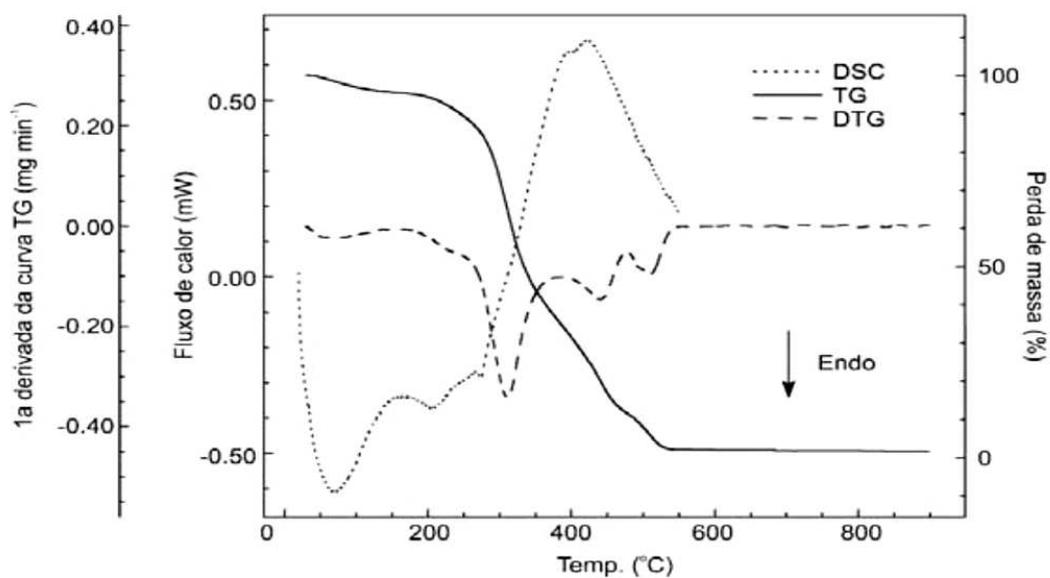
Fonte: Adaptado de Antunes (2011)

Araújo et al. (2006) utilizaram Análise Termogravimétrica (TGA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para a determinação de umidade e cinzas no guaraná em pó comercial. No TGA, as condições experimentais utilizadas foram taxa de aquecimento 10 °C/min, vazão de gás de 50 mL/min e atmosfera de ar. No DSC, as mesmas condições foram usadas, exceto a atmosfera, a qual foi de nitrogênio. Além disso, métodos convencionais de secagem em estufa e calcinação em mufla foram adotados para a comparação entre os resultados obtidos a partir da análise térmica (**Figura 3.6**).

Na **Figura 3.6** é possível visualizar os perfis do calor de reação obtido pelo DSC, entre 25 e 550 °C e TG/DTG obtidos entre 25 e 800 °C da amostra de guaraná em pó utilizada no trabalho de Araújo et al. (2006). Os resultados apresentaram eventos endotérmicos associados à liberação de umidade e ao início da volatilização dos componentes do sólido até

250 °C. Os eventos exotérmicos foram verificados entre 250 e 550 °C, atribuídos à decomposição térmica de carboidratos e outros compostos orgânicos, assim como a formação e degradação do material carbonáceo. Em relação aos dados de TG, verificou-se que entre 150 e 390 °C ocorreu a perda de massa de 59,6 %, enquanto que entre 390 e 600 °C a perda foi igual a 32,7 %.

Figura 3.6 - Curvas DTG/TG e fluxo de calor (DSC) de uma amostra de pó de guaraná em função da temperatura



Fonte: Araújo et al. (2006)

Os resultados obtidos com a técnica termogravimétrica e com a aplicação dos métodos convencionais para os teores de umidade variaram entre 5,0 e 9,4 % m/m enquanto que para o teor de cinzas variaram os valores situaram-se entre 1,6 e 3,3 % m/m. Estatisticamente pelo teste *t-Student* a um nível de confiança de 95 %, os resultados obtidos não apresentaram diferenças significativas entre as duas metodologias. Ao concluir o trabalho, Araújo et al. (2006) evidenciaram as vantagens de se utilizar análise térmica, as quais incluem maior eficácia, apreciável potencial na obtenção de parâmetros tecnológicos e controle de qualidade.

3.4.2 Produção brasileira de guaraná

O Brasil é praticamente o único produtor de guaraná do mundo e possui demanda de sementes principalmente para atender ao mercado nacional e internacional de refrigerantes e de energéticos (PEREIRA, 2005). Entre 2006 e 2015, a produção anual de sementes de guaraná variou entre 2.989 e 3.559 toneladas, conforme o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE (2016), mostrado na **Tabela 3.4**.

Tabela 3.4 - Produção brasileira de guaraná entre 2006 e 2015

Ano	Área plantada (ha)	Área colhida (ha)	Produção (t)	Rendimento (kg/ha)
2006	13.356	13.039	2.989	229
2007	13.210	13.144	3.388	258
2008	15.321	14.904	3.056	205
2009	15.278	15.271	4.604	301
2010	13.980	10.552	3.739	354
2011	14.382	10.989	4.151	378
2012	13.998	11.489	3.794	330
2013	13.916	11.269	3.662	325
2014	13.278	11.348	3.588	316
2015	11.289	11.270	3.559	316

Fonte: IBGE (2016)

Em relação ao Estado do Amazonas, estima-se que a produção de sementes de guaraná tenha alcançado aproximadamente 1.913 toneladas somente no ano de 2015 (**Tabela 3.5**). Segundo o Instituto de Desenvolvimento Agropecuário e Florestal Sustentável do Estado do Amazonas – IDAM (2016), o preço de venda de sementes secas de guaraná (guaraná em ramas) cobrado pelos produtores regionais foi, em média, R\$17,31 por quilograma na safra de 2015.

Tabela 3.5 - Produção de guaraná no Estado do Amazonas em 2015

Município	Número de Beneficiários	Área Estimada (ha)		Produção (t)
		Plantada	Em produção	
Japurá	1	0,20	0,20	0,05
Boca do Acre	3	2,00	2,00	0,50
Canutama	1	1,00	1,00	0,25
Lábrea	1	0,25	0,25	0,06
Apuí	310	375,00	160,00	75,00
Borba	3	3,00	3,00	0,75
Humaitá	15	20,00	20,00	5,00
Santo Antônio do Matupi	4	4,00	0,00	0,00
Novo Aripuanã	12	9,00	8,50	3,50
Autazes	5	20,00	20,00	10,00
Beruri	15	15,00	11,00	5,26
Coari	70	290,00	290,00	100,00
Codajás	7	14,00	12,00	3,00
Manacapuru	12	4,00	4,00	1,00
Rio Preto da Eva	11	8,00	8,00	2,00
Itacoatiara	109	291,00	215,00	86,00
Novo Remanso	10	10,00	10,00	4,00
Itapiranga	16	13,00	3,50	1,40
Maués	2.000	5.750,00	2.700,00	1.080,00
Nova Olinda do Norte	65	65,00	65,00	26,00
Presidente Figueredo	20	417,00	369,00	147,60
Silves	2	4,00	4,00	1,60
Urucurituba	24	13,00	11,00	4,40
Barreirinha	150	75,00	75,00	30,00
Boa Vista do Ramos	72	73,00	73,00	29,20
S. Sebastião do Uatumã	105	99,00	110,00	44,00
Urucará	316	482,00	482,00	192,80
Parintins	86	166,00	148,00	59,20
Total	3.445	8.223,45	4.805,45	1.912,57

Fonte: Adaptado de IDAM (2016)

Apesar do fruto ser originário da região Amazônica, o maior produtor de guaraná atual é o estado da Bahia (IBGE, 2016). Além da excelente adaptação do guaranzeiro às condições climáticas e ao solo, sua grande produção é facilitada devido a menor incidência da antracnose, uma das principais pragas da planta, que é uma doença causada pelo fungo *Colletotrichum guaranicola* (PEREIRA, 2005)

Somente a indústria de bebidas utiliza 70 % da produção de sementes de guaraná para o preparo de refrigerantes e energéticos. Outros 15 % das sementes são industrializadas em forma de bastão, principalmente nos estados do Amazonas e Mato Grosso, para serem transformados em pó e ser consumido com água. O restante é exportado ou vendido no mercado interno nas formas de extrato, xarope ou pó, sendo o último, produto de maior valor agregado e mais comumente encontrado no comércio varejista brasileiro (PEREIRA, 2005; RIBEIRO et al., 2012).

Em um levantamento de dados do mercado consumidor de refrigerantes, Kuri (2008) verificou que a indústria brasileira deste setor serve uma população de 17 milhões de pessoas, colocando o país como o terceiro maior produtor de refrigerantes em todo o mundo, sendo o guaraná a quarta bebida mais consumida.

3.4.3 Formas de processamento da semente de guaraná

Como exposto anteriormente, a semente é a parte do guaraná que detém as substâncias de interesse comercial. A colheita manual dos frutos do guaraná ocorre, geralmente, de setembro a dezembro. As sementes são despulpadas e realiza-se a secagem das mesmas para que possam ser armazenadas por um período máximo de 18 meses (PEREIRA, 2005). Nesta forma, são comercializadas como sementes em ramas, destinadas a agroindústrias e à exportação (SUFRAMA, 2003).

Para o processamento das sementes, não há uma padronização e, dependendo da finalidade do produto, podem apresentar diferenças em sua composição final.

O guaraná em bastão é o produto mais antigo e foi elaborado primeiramente pelos índios da região de Maués (AM). Para obtê-lo, primeiramente remove-se o tegumento das sementes secas, as quais devem conter 8 e 12 % de umidade. Os grãos são triturados e misturados à água, formando uma massa consistente que é moldada na forma de rolo. O

processo é finalizado com a desidratação ao ser defumado por um longo período. (PEREIRA, 2005).

Para obter guaraná em pó, há duas formas descritas na literatura. Uma consiste na moagem direta das amêndoas secas, podendo utilizar moinho de martelo (SUFRAMA, 2003) ou outro procedimento, mais tradicionalmente aplicado em nível industrial, que consiste no uso de solvente composto por água e etanol para extrair mais eficientemente a cafeína e outras substâncias ativas do guaraná.

Nazaré (1998) utilizou sementes secas (umidade entre 5 e 8 %) e desprovidas de tegumento para avaliar diferentes condições de obtenção de pó de guaraná solúvel. Para isso, as amêndoas foram maceradas a frio em duas extrações que utilizavam água e etanol a 47 % v/v, por um total de 36 horas seguida de centrifugação para a separação do extrato. Ao final, concluiu-se que o melhor produto era o pó obtido a partir da secagem do extrato em secagem por atomização (*Spray dryer*) com a adição de 30 % maltodextrina, tendo como parâmetro de avaliação o teor de cafeína.

3.4.3.1 Resíduo de semente de guaraná

Ao final do processamento de sementes de guaraná em nível industrial, verifica-se que há a geração de sólido que é o resíduo de semente de guaraná (**Figura 3.7**). O mesmo constitui as sementes esgotadas (exauridas) que são desprovidas das substâncias de interesse comercial. Se o resíduo for gerado no mesmo local onde há o cultivo de guaraná, o mesmo retorna ao meio ambiente após compostagem para ser utilizado como fertilizante no solo.

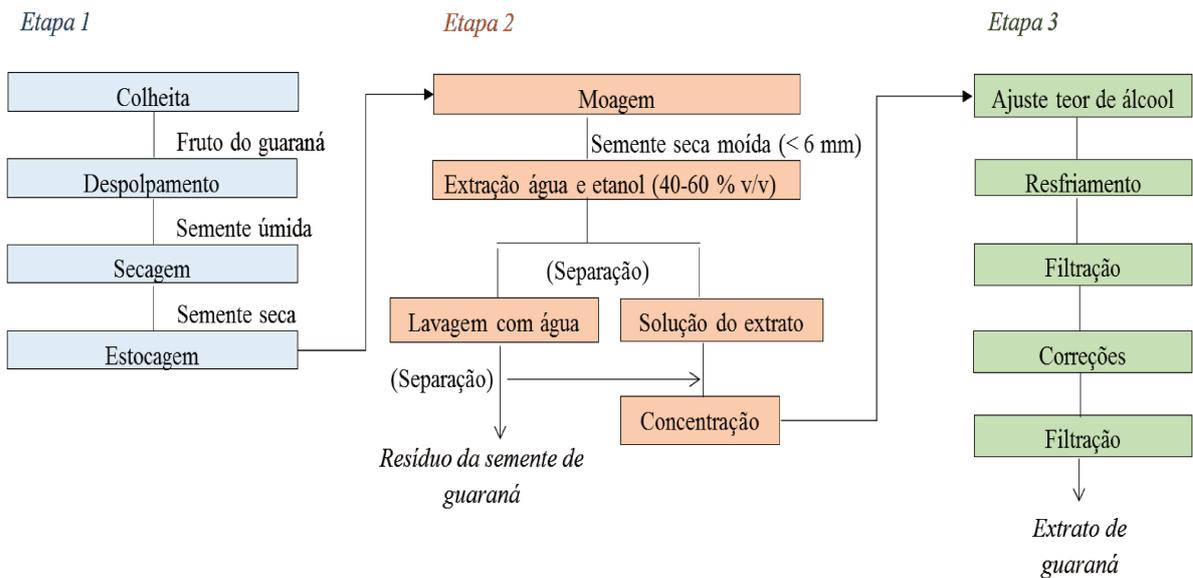
Para compreender melhor a origem deste resíduo, detalhes da produção de concentrados do extrato de guaraná são descritos a seguir baseando-se no pedido de patente de invenção da empresa The Coca-Cola Company (2004) e no trabalho de Pereira (2005). O fluxograma geral do processo pode ser visualizado **Figura 3.8**.

Na Etapa 1 ocorre o beneficiamento das sementes na qual o fruto do guaraná é despulpado logo após a colheita e suas sementes são secas até atingir entre 8-10 % de umidade. As sementes então são estocadas por até 18 meses até serem utilizadas no processamento industrial.

Figura 3.7 - Resíduo sólido gerado após o processamento das sementes de guaraná



Figura 3.8 - Fluxograma geral do processamento industrial de semente de guaraná



Na Etapa 2 ocorre a extração dos componentes de interesse das sementes de guaraná. As sementes secas são moídas até adquirir o tamanho máximo de seis milímetros de diâmetro e encaminhadas a um tanque onde são misturadas ao solvente. Este, por sua vez, é constituído da mistura de água tratada, álcool etílico neutro a 40-60 % e condensado alcoólico proveniente da etapa de concentração da batelada anterior.

O processo de extração propriamente dito ocorre a 50-70 °C por 1-8 horas para remover a maior parte dos princípios ativos do sólido. As sementes e a solução do extrato são

encaminhadas a um separador e o sólido é lavado com água para retirar as substâncias ativas remanescentes. As soluções do extrato e da lavagem com água são combinadas e concentradas à vácuo de cerca de 500 a 711 milímetros de coluna de mercúrio.

Na Etapa 3 ocorre as atividades referentes ao preparo do produto para atender às especificações do cliente. O extrato concentrado tem o teor de álcool etílico ajustado com etanol neutro a 40 % em volume e o teor de cafeína de, no mínimo, 1,6 %. A solução do extrato ajustada é resfriada a 2-5 °C por 24-72 h, quando os componentes insolúveis e indesejáveis para a fabricação de bebidas são eliminados por precipitação. O extrato é então filtrado e amostras são analisadas em laboratório para atender as especificações exigidas por lei e pelo cliente. Após as correções pertinentes, o extrato passa por elementos filtrantes (5 micra) e carregados em docas para depois serem transportadas até o cliente.

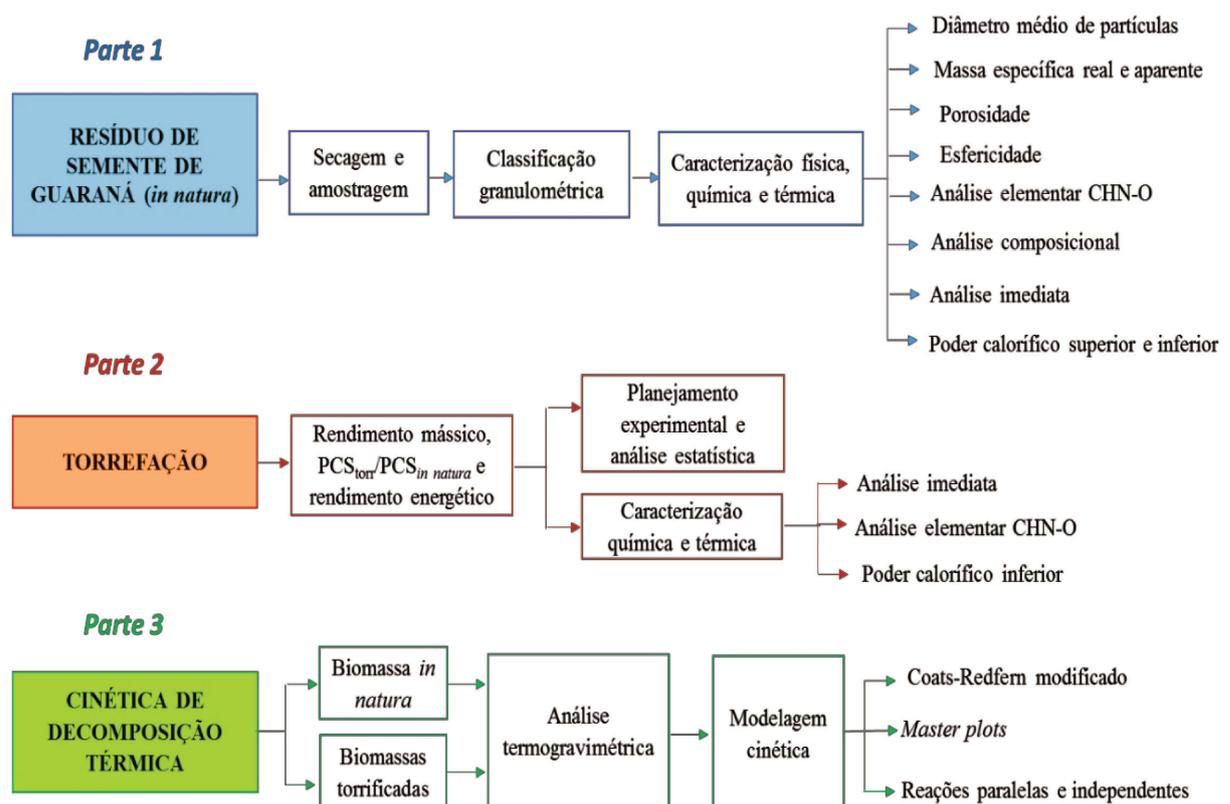
CAPÍTULO 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia proposta para este trabalho foi dividida em três partes: caracterização do resíduo da semente de guaraná, torrefação e análise cinética da reação de decomposição térmica do material *in natura* e torreficado, conforme fluxograma geral apresentado na **Figura 4.1**.

Primeiramente foi necessária a caracterização física, química e térmica da biomassa, uma vez que se trata de um resíduo agroindustrial pouco explorado. A secagem, amostragem, distribuição granulométrica e a determinação dos diâmetros médios das partículas a serem utilizadas no trabalho foram realizadas inicialmente.

Na segunda parte, avaliou-se o uso da torrefação para melhorias nas propriedades físicas e térmicas da biomassa. Para avaliar o processo de torrefação em condições isotérmicas de temperatura, realizou-se um planejamento experimental e a avaliação estatística dos parâmetros de processo, assim como as caracterizações químicas e térmicas de cada ensaio.

Figura 4.1- Esquema geral da metodologia adotada



Por fim, a terceira parte deste trabalho incluiu a análise cinética da decomposição térmica da biomassa *in natura* e torrificada através do método de termogravimetria dinâmica em meio inerte. Para isso, parâmetros cinéticos foram avaliados em duas abordagens matemáticas, sendo estas, mediante o modelo isoconversional global de Coats-Redfern modificado conjuntamente ao método de *master plots*, assim como esquema de reações paralelas e independentes.

4.1 BIOMASSA SELECIONADA

A biomassa *in natura* selecionada para este trabalho foi gerado a partir do processamento de sementes do guaraná para obtenção dos extratos hidroalcoólicos do fruto do guaraná. Este resíduo foi caracterizado como um material moído, úmido sendo combinado de tegumento e amêndoa os quais compõem a semente de guaraná. A **Figura 4.2** mostra a semente do guaraná antes e após o processamento na agroindústria.

O resíduo agroindustrial foi coletado na empresa Agropecuária Jayoro Ltda ($-1^{\circ}59'21''$ Sul x $-60^{\circ}8'33''$ Oeste) localizada na área rural de Presidente Figueiredo (Amazonas), rodovia BR 174, km 120, ramal 14.

Figura 4.2- Semente de guaraná antes e após o processamento na agroindústria



4.2 PREPARO INICIAL DA BIOMASSA

4.2.1 Secagem natural e forçada

Após a coleta *in loco* (item 4.1), o material foi encaminhado ao Laboratório de Tecnologia de Partícula e Processos Multifásicos da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (LaProM/FEQ/Unicamp), onde foi submetido a uma secagem natural por quatro meses, a fim de remover a água e etanol remanescentes do processo de extração feito pela agroindústria. Para isso, cerca de 8 kg do material úmido foi colocado em bandejas de alumínio e de plástico de forma a não ultrapassar 0,03 m de espessura.

Após o período de secagem natural, o material distribuído nas bandejas foi reunido e homogeneizado manualmente. Primeiramente foi feita uma subdivisão manual do material em seis partes, espalhando-o em uma mesa com superfície plana com dimensões de 0,60 m x 0,60 m e espessura de material de 0,01 m mensurado em fita métrica. Em seguida, separaram-se três porções e repetiu-se o mesmo procedimento por mais três vezes para ter uma quantidade adequada para as caracterizações seguintes (aproximadamente 200g).

A determinação dos teores de umidade em estufa seguiu a adaptação da norma ASTM E871-82 *Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels* (2006). Para a quantificação da umidade foi utilizado uma estufa (marca Quimis, modelo Q314M-242, Brasil) e três placas de Petri de vidro. Inicialmente, estas foram lavadas e secas a $103,0 \pm 1,0$ °C por 30 minutos.

Após este período, as placas foram resfriadas em dessecador contendo sílica gel azul por 30 minutos, seguida da determinação da massa do recipiente vazio em balança analítica (Bel Equipamentos Ltda, MARK210, Brasil). As amostras de $6,1285 \pm 0,0455$ g da biomassa (em triplicata) foram colocadas nas placas de Petri taradas e secas em estufa (marca Quimis, modelo Q314M-242, Brasil) a $103,0 \pm 1,0$ °C por 24 horas. Em seguida, o material foi resfriado em um dessecador contendo sílica gel azul, por uma (1) hora, e pesado em balança analítica (Bel Equipamentos Ltda, MARK210, Brasil). O material retornou à estufa por mais uma (1) hora e repetiu-se o procedimento de resfriamento e pesagem verificando que não houve alteração na massa superior a 0,2 % m/m.

O teor de umidade em base úmida (*TU*) das amostras foi obtido conforme Equação 4.1 :

$$TU(\%) = \frac{m_{tu,i} - m_{tu,f}}{m_{tu,i} - m_{tu,r}} \times 100 \quad (4.1)$$

em que:

$m_{tu,i}$: massa inicial da amostra + recipiente (placa de Petri) (g);

$m_{tu,f}$: massa final da amostra + recipiente (g);

$m_{tu,r}$: massa do recipiente (g).

Adicionalmente, cerca de 180 g da biomassa foi seca na estufa em bandejas de alumínio, sob mesmas condições citadas acima, de forma a obter uma quantidade de biomassa suficiente para análises posteriores.

4.2.2 Amostragem

Feito a separação da quantidade adequada para este trabalho (aproximadamente 200 g), a biomassa foi submetida a um divisor de amostras rotativo (marca Fritsch, modelo Laborette 27, Alemanha) acoplado a um alimentador vibratório (marca Fritsch, modelo Laborette 24, Alemanha) com intensidade de vibração de 15 Hz. Ao final desta etapa, obtiveram-se oito porções de biomassa.

4.2.3 Classificação granulométrica

Após a amostragem do material (item 4.2.2) três porções foram selecionadas ($24,08 \pm 0,73$ g/amostra) para classificar os tamanhos das partículas da biomassa através do peneiramento, realizado em triplicata. Para isso utilizou-se uma balança semianalítica (marca Gehaka, modelo BG 4000, Brasil) de sensibilidade de 0,01 g, um vibrador de peneiras (marca Produtest, modelo T, Brasil) e 12 peneiras (marcas Granutest e Bertel) considerando a série Tyler entre 150 a 4 ($106 \mu\text{m}$ a $4.760 \mu\text{m}$) com razão de $\sqrt{2}$ entre as aberturas das malhas (Apêndice A).

As porções selecionadas por amostragem foram submetidas à vibração automática de 15 minutos e amplitude nove (9) do vibrador. A massa de cada peneira antes e depois da separação das partículas foi pesada a fim de obter a fração mássica retida (x_i). A fração mássica foi determinada pela razão entre a massa da biomassa retida na peneira “i” dividida pela massa total. Com isso, a distribuição granulométrica pode ser visualizada na **Figura 4.3** e suas respectivas imagens na **Figura 4.4** considerando os diâmetros médios entre duas peneiras consecutivas.

Figura 4.3 - Fração mássica média retida em função do diâmetro médio entre duas peneiras consecutivas do resíduo da semente de guaraná

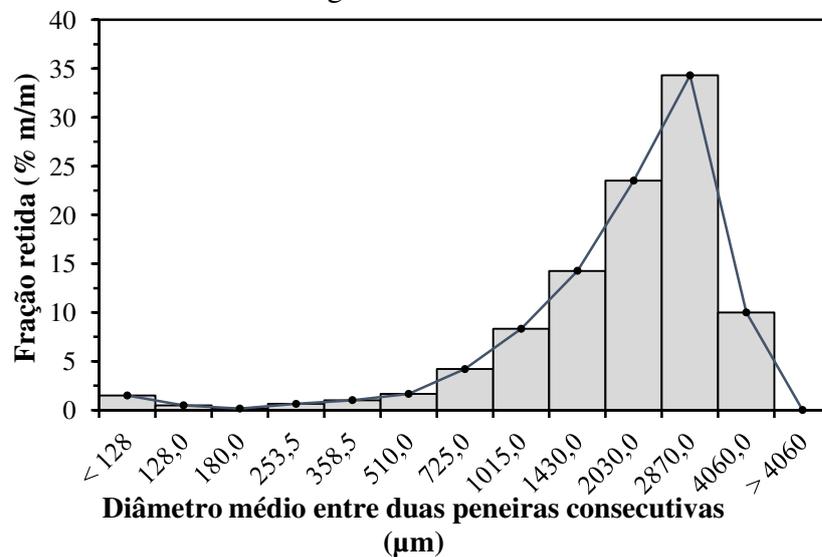


Figura 4.4 - Imagens do resíduo da semente de guaraná em função do diâmetro médio entre duas peneiras consecutivas



4.3 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS, QUÍMICAS E TÉRMICAS DA BIOMASSA

4.3.1 Distribuição granulométrica e diâmetro médio de partículas

Para a realização das caracterizações físicas, químicas e térmicas da biomassa *in natura* fez-se necessário primeiramente a seleção de quatro tamanhos de partículas, separadas no item 4.2.3 (Apêndice A), devido à particularidade de cada técnica aplicada na biomassa. Um maior detalhamento e justificativa será realizado em cada item específico. Os quatro tamanhos selecionados foram denominados nos grupos 1 a 4, conforme:

- Grupo 1: partículas retidas entre as peneiras Tyler 4 e 6 (diâmetro de 4.760 e 3.360 μm), com diâmetro médio entre duas peneiras igual a 4.060,0 μm ;
- Grupo 2: partículas retidas entre as peneiras Tyler 6 e 8 (diâmetro de 3.360 e 2.380 μm), com diâmetro médio entre duas peneiras igual a 2.870,0 μm ;
- Grupo 3: partículas retidas entre as peneiras Tyler 20 e 28 (diâmetro de 850 e 600 μm), com diâmetro médio entre duas peneiras igual a 725,0 μm ;
- Grupo 4: partículas retidas entre as peneiras Tyler 48 e 65 (diâmetro de 297 e 210 μm), com diâmetro médio entre duas peneiras igual a 253,5 μm .

Para o grupo 1, as partículas foram utilizadas somente para a determinação das massas específicas real e aparente, devido a limitação dos equipamentos utilizados como será melhor discutido no item 4.3.3.

Para os grupos de partícula 2, 3 e 4 fez-se necessária a distribuição granulométrica para conhecer melhor a dispersão dos tamanhos das partículas e para definir o diâmetro médio de Sauter, o qual é utilizado em equações fluidodinâmicas. Para isso, realizou-se um novo peneiramento, em triplicata, utilizando um vibrador de peneiras (marca Produtest, modelo T, Brasil) com vibração automática de 15 minutos na amplitude nove (9) e cinco (5) peneiras consecutivas da série Tyler com razão de $\sqrt{2}$ entre as aberturas das malhas. As massas iniciais utilizadas para obter um bom peneiramento foram iguais a $9,97 \pm 0,53$ g para o grupo 2, $6,13 \pm 0,09$ g para o grupo 3 e $5,00 \pm 0,00$ g para o grupo 4, respectivamente.

A massa de cada peneira antes e depois da separação das partículas pelo peneiramento foi determinada por uma balança semianalítica (marca Gehaka, modelo BG 4000, Brasil) de sensibilidade de 0,01 g. Para determinar o diâmetro médio de Sauter utilizou-se a Equação 4.2.

$$\bar{d}_p = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_{pi}}} \quad (4.2)$$

em que:

x_i é a fração mássica retida em cada peneira, e

\bar{d}_{pi} correspondente ao diâmetro médio entre duas peneiras consecutivas nas quais as partículas ficam retidas, sendo igual à média aritmética de suas respectivas aberturas, μm .

4.3.2 Determinação da esfericidade das partículas

A esfericidade das partículas foi determinada a partir do uso de 175 partículas da biomassa de diâmetro médio de Sauter de $2.817,0 \pm 89,2 \mu\text{m}$ (item 4.3.1), por ser o diâmetro de partícula selecionado para ensaios de torrefação. A captação das imagens foi feita em um scanner (HP Scanjet 3800, China) e seu processamento foi através do *software* APOGEO (TANNOUS; SILVA, 2015), como pode ser visualizado na **Figura 4.5**.

No *software* a geometria selecionada para as partículas do resíduo da semente de guaraná foi a de formato irregular (**Figura 4.6a**), tendo sua esfericidade definida pelas Equações de Riley (1941) representado por φ_R e de Massarani e Peçanha (1986), representado por φ_{MP} nas Equações 4.3 e 4.4, respectivamente.

$$\varphi_R = \sqrt[2]{\frac{d_{ei}}{d_{ci}}} \quad (4.3)$$

em que:

d_{ei} representa o diâmetro da esfera inscrita (**Figura 4.6b**)

d_{ec} é o diâmetro da esfera circunscrita (**Figura 4.6c**)

Figura 4.5- - Imagem das partículas in natura de diâmetro médio de Sauter de 2.817,0 μm processadas pelo software APOGEO

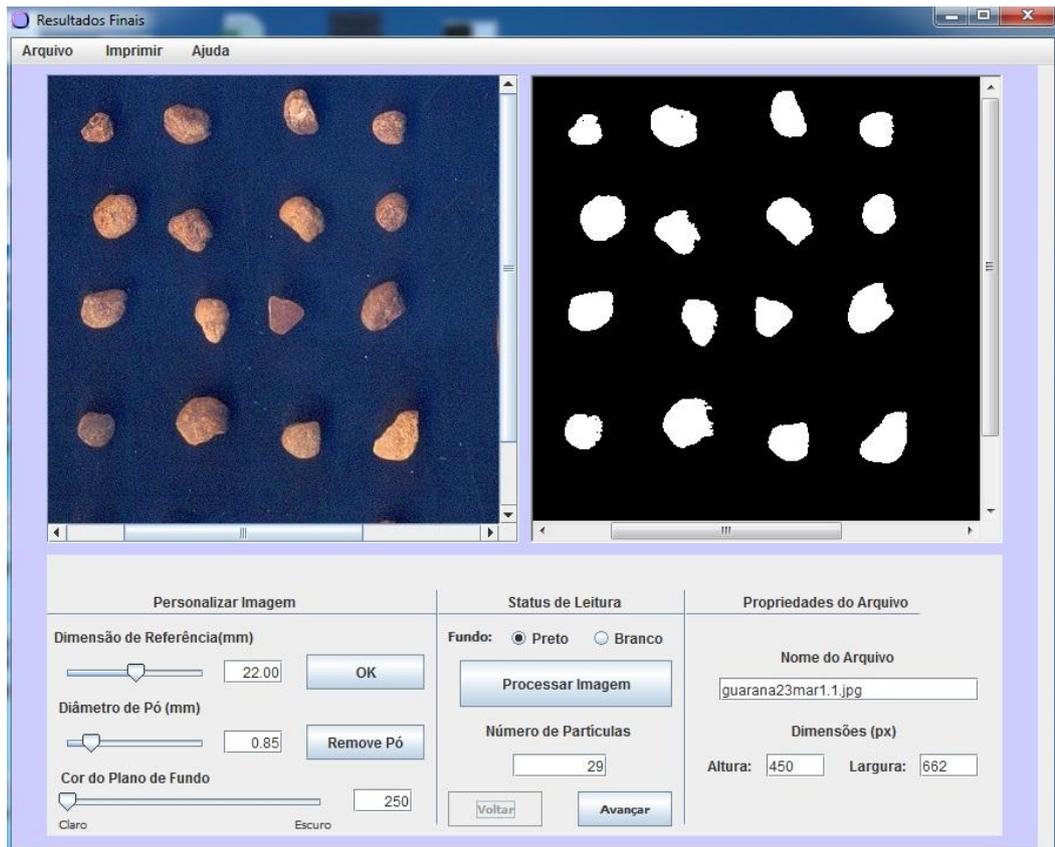
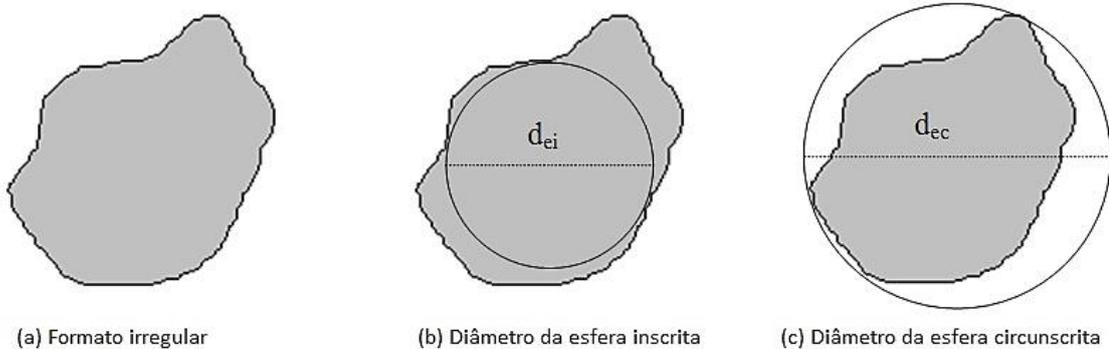


Figura 4.6 - Representação de uma partícula irregular



Fonte: Lourenço (2012)

4.3.3 Determinação da massa específica aparente e real

As determinações das massas específicas, aparente e real, foram realizadas no Laboratório de Revestimentos Cerâmicos da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Para as técnicas analíticas empregaram-se as partículas de diâmetro médio entre duas peneiras igual a 4.060 μm , por constituírem o grupo de partículas com maior diâmetro da classificação granulométrica (**Figura 4.3**), pela limitação da análise do equipamento. Antes do envio das amostras ao laboratório mencionado, o material foi seco em estufa (marca Quimis, modelo Q314M-242, Brasil) por 24 horas a $103,0 \pm 1,0$ °C.

A **massa específica aparente** (ρ_p) foi determinada através do uso de um porosímetro de mercúrio (AMINCO, N.5-7118, Estados Unidos), em uma única medida. A massa utilizada para o experimento foi de 0,3809 g. O material foi inserido no penetrômetro de 20 cm^3 , onde foi retirado o ar do seu interior. Em seguida, preencheu-se o mesmo penetrômetro com mercúrio, obtendo-se a massa total (penetrômetro + amostra + mercúrio). Sabendo-se que a massa do penetrômetro e a massa da amostra individualmente, por diferença, obteve-se a massa de mercúrio utilizada pelo experimento.

A partir da massa específica do mercúrio (13.600 kg/m^3), obteve-se o volume ocupado pelo mesmo na célula e então o volume da amostra foi obtido subtraindo-se o volume do penetrômetro vazio e do mercúrio. Por fim, a massa específica aparente da biomassa foi obtida pela razão entre a massa da amostra sólida e seu volume respectivo (LOURENÇO, 2012; NASCIMENTO, 2012). Todos os valores utilizados para a determinação da massa específica aparente podem ser vistos no Apêndice B.

A **massa específica real** (ρ_s) foi determinada através de um picnômetro a gás de Hélio (Micromeritics, AccuPyc 1330, Estados Unidos), utilizando massa de 1,4379 g. As condições utilizadas para o uso do picnômetro a gás foram: temperatura média 28 °C e taxa de equilíbrio de 6,89407 Pa/min. Ao todo, cinco (5) corridas foram feitas no equipamento a fim de obter a reprodutibilidade e precisão da massa específica real (Apêndice C). Para o cálculo de ρ_s , utilizaram-se as Equações 4.5 e 4.6:

$$V_s = V_c - \frac{V_e}{\frac{p_1}{p_2} - 1} \quad (4.5)$$

$$\rho_s = \frac{m_a}{V_s} \quad (4.6)$$

em que,

V_c é o volume da câmara da amostra (m^3);

V_e , é o volume da câmara de expansão (m^3);

p_1 , é a pressão de enchimento da amostra (19,5 psig ou $1,34 \times 10^5$ Pa);

p_2 , é a pressão após a abertura da válvula de expansão da bomba (psig);

m_a , é a massa da amostra (kg);

V_s , é o volume ocupado pelo sólido (m^3).

4.3.4 Porosidade das partículas

A porosidade da partícula da biomassa (ε_p) pode ser dada a partir das massas específicas real e aparente, conforme a relação dada por Basu (2010) na Equação 4.7:

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_s} \quad (4.7)$$

em que:

ρ_p é a massa específica aparente (kg/m^3);

ρ_s é a massa específica real (kg/m^3).

4.3.5 Distribuição do tamanho dos poros

Através do uso do porosímetro de mercúrio (AMINCO, N.5-7118, Estados Unidos) ainda foi possível obter a distribuição do tamanho de poros da partícula de diâmetro médio de 4.060 μm . Para isso a massa utilizada para o experimento foi de 0,3176 g e a pressão aplicada

ao mercúrio (entre $0,14 \times 10^5$ Pa e $345,36 \times 10^5$ Pa) provocou uma maior penetração de poros, sendo que para cada valor de pressão registrou-se um volume de mercúrio intrudido que resultaram no tamanho e distribuição dos poros. Os dados completos desta técnica encontram-se no Apêndice B.

A partir dos dados do tamanho do diâmetro do poro da partícula, é possível classificá-los em macroporos, mesoporos e microporos, conforme definido por Allen (1997) :

- poros com diâmetro de 50 nm ($0,05 \mu\text{m}$);
- poros com diâmetros entre 2 nm e 50 nm, são chamados de mesoporos;
- poros com diâmetros não superior a 2 nm, são chamados microporos.

4.3.6 Análise elementar

As determinações do teor de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) foram feitas em um analisador elementar (marca Perkin-Elmer, modelo 2400 CHN Series II, Estados Unidos, sensibilidade 0,3 %) da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP). Antes do envio das amostras ao laboratório mencionado, o material foi seco em estufa (marca Quimis, modelo Q314M-242, Brasil) por 24 horas a $103,0 \pm 1,0$ °C de forma a eliminar os compostos hidrogênio e oxigênio inerentes à umidade de equilíbrio do material.

Para esta análise foram selecionadas as partículas finas, como requer a técnica analítica, de diâmetro médio de Sauter de $259,0 \pm 4,6 \mu\text{m}$. Desse modo, cerca de um (1) miligrama foi pesado em uma balança analítica (Perkin-Elmer, AD6, Estados Unidos, 0,0000005 g) e inserido no analisador para que ocorresse a combustão da biomassa a 925 °C na presença de oxigênio com pureza de 99,995 % (4.5 FID, White Martins, São Paulo).

O carbono do material foi detectado na forma de CO_2 , o hidrogênio na forma de H_2O e nitrogênio na forma de óxidos reduzidos a N_2 ao passar por uma coluna de cobre metálico. Os gases (CO_2 , H_2O e N_2) foram arrastados por uma corrente de gás hélio (pureza 99,9997 %, White Martins, São Paulo) e separados por colunas empacotadas de sílica de acordo com a condutividade térmica de cada componente (Perkin-Elmer, Estados Unidos). A determinação do teor de oxigênio (O), por sua vez, foi feita por diferença e com desconto da fração mássica

de cinzas obtida pela análise imediata descrita no item 4.3.8 (LOURENÇO, 2012), conforme Equação 4.8:

$$O (\%) = 100 - C (\%) - H (\%) - N(\%) - TC (\%) \quad (4.8)$$

4.3.7 Análise composicional

Os teores de hemicelulose, celulose e lignina foram determinados no Laboratório de Química Biológica do Instituto de Química (LQB/IQ/UNICAMP) para aplicação do método de análise de fibras. Este método, proposto inicialmente por Van Soest e Wine (1967), tem o propósito de determinar os constituintes da parede celular de plantas, incluindo hemicelulose, celulose e lignina, os quais consistem em fibras insolúveis em detergente neutro e pode ser aplicado a análises de alimentos em geral.

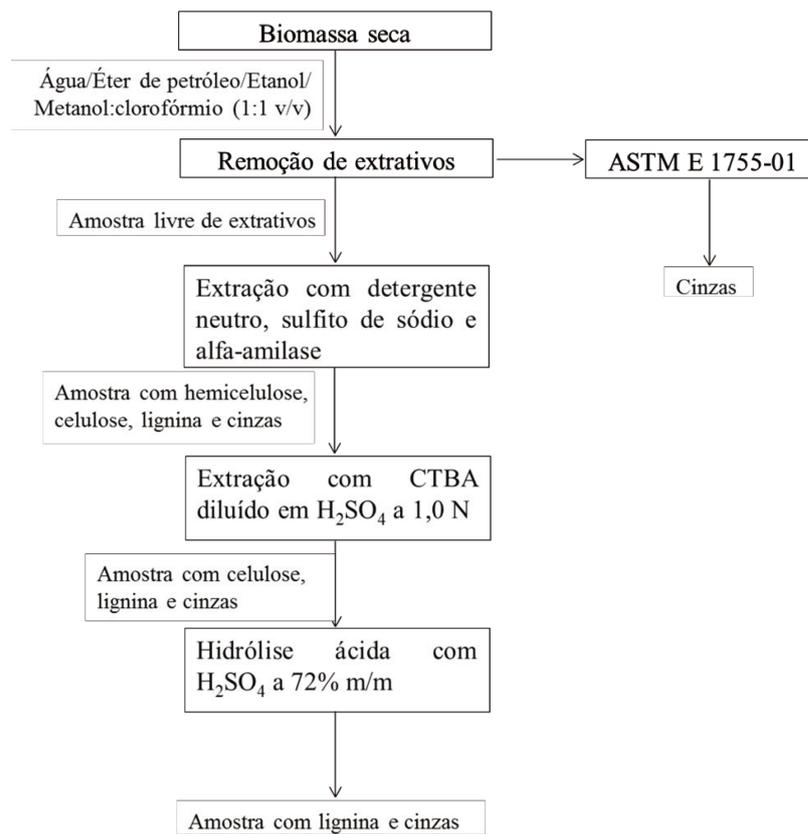
O método das fibras é atualmente reproduzido pela empresa Ankom Technology, a qual dispõe de protocolo e equipamentos especializados para quantificação da composição química (ANKOM TECHNOLOGY, 2015a, 2015b, 2015c). Estes protocolos foram os mesmos utilizados por Yan et al. (2009) para determinar os teores de hemicelulose, celulose e lignina, bem como outros compostos solúveis de madeira de pinho *loblolly* torreficados. Estes componentes foram calculados a partir da diferença entre fibra em detergente neutro (FDN), fibra em detergente ácido (FDA), líquido detergente ácido (ADL) e cinzas. Os mesmos protocolos foram aplicados por Rodríguez et al. (2008) para estimar a composição do caroço e semente de oliva, porém os autores ressaltaram a necessidade de se usar métodos adicionais para determinação de lipídios, por exemplo, para que a alta quantidade de óleo e polifenóis presentes na biomassa não interferissem no método das fibras.

Neste trabalho, foram utilizadas adaptações destes protocolos onde o procedimento analítico completo consistiu em cinco etapas básicas: remoção de extrativos, determinação de fibras em detergente neutro (FDN), determinação de fibras em detergente catiônico (FDA), hidrólise ácida e determinação de cinzas. A **Figura 4.7** representa o fluxograma geral das etapas da análise química dos principais componentes da biomassa e entre os itens 4.3.7.1 e 4.3.7.5 são descritos em detalhes suas particularidades.

4.3.7.1 Remoção de extrativos

Para a análise composicional da biomassa fez-se necessário primeiramente a remoção de extrativos que podem ser solubilizados em diferentes solventes orgânicos (BURKHARDT et al., 2013, CAPAREDA, 2013) para não interferir nas determinações dos teores de hemicelulose, celulose e lignina. Para isso, partículas de diâmetro médio de Sauter de $721,6 \pm 2,5 \mu\text{m}$ foram selecionadas como material de análise para minimizar as perdas do sólido através dos filtros utilizados nos procedimentos seguintes (itens 4.3.7.2 e 4.3.7.3).

Figura 4.7 - Etapas da determinação de hemicelulose, celulose e lignina do resíduo da semente de guaraná



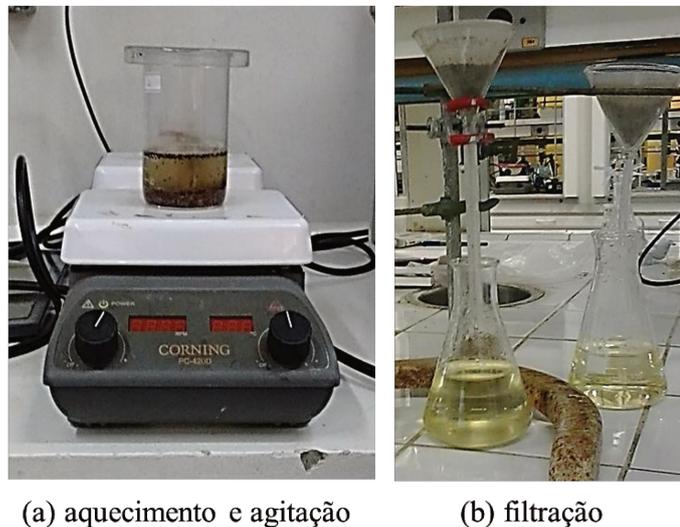
a) Extração em água

Este procedimento teve como referência as normas ASTM E1690 *Standard Test Method for Determination of Ethanol Extractives in Biomass* (2008), ASTM D 1105 *Standard*

Test Method for Preparation of Extractive-Free Wood (2013) e o método analítico de Sluiter et al. (2008), considerando que diferentes solventes deveriam ser utilizados para a remoção de uma variedade de extrativos em termos de polaridade que um material lignocelulósico pode apresentar.

Para dar início ao procedimento de remoção de extrativos, quatro amostras contendo $5,1568 \pm 0,1432$ g de biomassa foram previamente secas em estufa (marca Quimis, modelo Q314M-242, Brasil) por 24 horas a $103,0 \pm 1,0$ °C. As partículas foram pesadas em balança analítica (marca Shimadzu, modelo AY220, Japão, 0,0001 g) e levadas a um béquer de 250 mL contendo 100,0 mL de água destilada a $90,0 \pm 1,0$ °C por uma (1) hora em chapa de aquecimento (marca Corning, modelo PC-420D, Estados Unidos) sob agitação magnética (**Figura 4.8a**). Após este período, filtrou-se o material utilizando um funil de vidro com papel filtro qualitativo seco (marca Qualy, 0,12 m de diâmetro, Brasil) e erlenmeyer de 250 mL (**Figura 4.8b**). Em seguida, o sólido foi seco em estufa (marca Fanem, modelo 315SE, Brasil) a $75,0 \pm 1,0$ °C por 14 horas e reservado em dessecador com sílica gel azul.

Figura 4.8 - Remoção dos extrativos solúveis em água

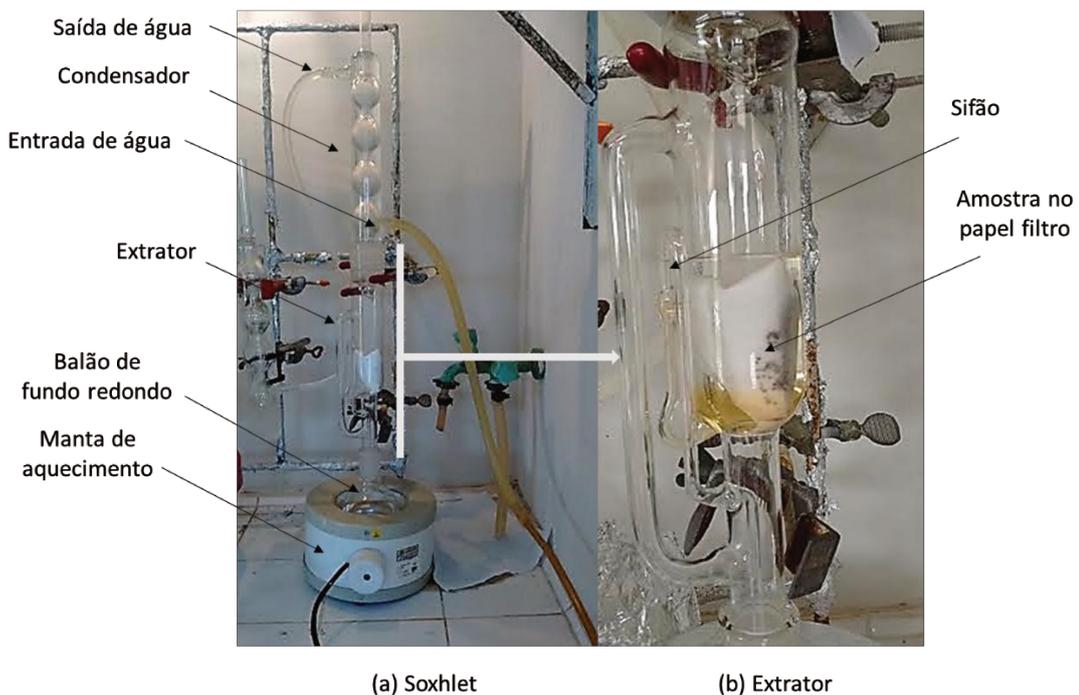


b) Extrações consecutivas em éter de petróleo, em etanol e em mistura de metanol e clorofórmio

Após a extração em água, a biomassa livre de extrativos solúveis em água (item 4.3.7.1 alínea a) foram submetidas a três extrações sucessivas em um aparelho Soxhlet, em

duplicata. Em cada extração sucessiva foi usado um tipo de solvente, a saber éter de petróleo (marca Synth, pureza 99,999 %, Brasil), etanol (marca Synth, pureza 95 %, Brasil), e a mistura metanol (marca Synth, pureza 99,8 %, Brasil) e clorofórmio (marca Synth, pureza 99,80 %, Brasil) na proporção 1:1 v/v. Todas as extrações contínuas no Soxhlet (**Figura 4.9a**) utilizou 160,0 mL de solvente e o sólido seco foi condicionado em papel filtro qualitativo (marca Qualy, 0,15 m diâmetro , Brasil) e colocado no extrator de forma a não ultrapassar a altura do sifão. A manta de aquecimento (Corning, digital hot plate, Reino Unido) foi ajustada para fornecer um mínimo de quatro (4) ciclos do sifão do extrator por hora (**Figura 4.9b**), sendo esta uma forma de controlar a velocidade com que o solvente evapora e condensa no extrator. O tempo total de refluxo foi de seis (6) horas, menos quando se utilizou etanol como solvente, totalizando oito (8) horas de extração.

Figura 4.9 - Extração contínua em Soxhlet



Após cada extração em Soxhlet, utilizando os diferentes solventes, o resíduo sólido remanescente no extrator foi utilizado para a determinação do total de extrativos (E), conforme a Equação 4.9:

$$E (\%) = \left[\frac{(m_{c,i} - m_{c,f})}{m_{c,i}} \right] \times 100 \quad (4.9)$$

em que:

$m_{c,i}$ é a massa inicial da biomassa seca antes da extração (g);

$m_{c,f}$ é a massa final após cada extração (g).

Os extratos líquidos (recolhidos no balão de fundo redondo do sistema Soxhlet, **(Figura 4.9a)** solúveis em éter e na mistura de metanol e clorofórmio foram concentrados à pressão reduzida (< 150 torr ou $< 1,99 \times 10^4$ Pa) utilizando um sistema equipado com evaporador rotativo (Fisatom, modelo 801, Brasil) operando entre 80 e 120 revoluções por minuto, banho-maria (Fisatom, modelo 550, Brasil) ajustado para $45 \pm 2,0$ °C e banho termostático com circulação para refrigeração do condensador (Quimis, modelo Q214M2, Brasil).

Após a concentração das amostras, os extratos foram então analisados pelo espectrofômetro de infravermelho por Transformada de Fourier (Agilent Technologies, Cary 630, Estados Unidos) para a determinação dos principais grupos funcionais dos extrativos removidos.

4.3.7.2 Determinação de fibras em detergente neutro

Após o procedimento do item 4.3.7.1, fez-se necessária a realização da adaptação do procedimento descrito pelo protocolo *Neutral Detergent Fiber in Feeds – NDF Method* da Ankom Technology (2015a). Neste trabalho, a denominação deste procedimento adaptado equivale à determinação do teor de Fibras em Detergente Neutro (FDN).

As amostras de $0,4968 \pm 0,0081$ g, livre de extrativos (obtidos após o procedimento do item 4.3.7.1), foram transferidas para um filtro ensacado tipo F57 da Ankom Technology (Estados Unidos), em triplicata, como mostrado na **Figura 4.10**.

Figura 4.10 - Filtro F57 utilizados no procedimento da análise composicional



Fonte: Ankom Technology (2016)

Adicionalmente foram utilizados filtros vazios para o acompanhamento da extração, desempenhando um papel de amostras controle (brancos). Todos os filtros, um a um, foram selados ao colocar a borda do filtro levemente sobre a chapa de aquecimento (marca Corning, modelo 420D, Estados Unidos), pesados e alocados em um béquer contendo 1,0 L de solução detergente neutra comercial (Ankom Technology, Estados Unidos), de modo a ficarem completamente submergidas.

Em seguida, o béquer contendo todas as amostras e a solução foram encaminhadas a um banho maria (marca Fisatom, modelo 550, Brasil) e aquecidas a $70,0 \pm 3,0$ °C, quando se adicionou 4,0 g de alfa-amilase (Ankom Technology, Estados Unidos) de 30,0 U/mg e 20,0 g/L de sulfito de sódio anidro (Synth, P.A., Brasil). O tempo total da extração foi de uma (1) hora, utilizando-se bastão de vidro para agitação a cada 15 minutos.

Ao término da operação, os filtros foram submergidos em 1,0 L de água comum da torneira a $70,0 \pm 1,0$ °C por cinco (5) minutos, no intuito de lavá-los com agitação manual repetindo por mais duas vezes. Finalmente, os filtros foram retirados da água e submergidos em acetona (marca Synth, pureza 99,5 %, Brasil) por quatro (4) minutos. Em seguida, os filtros foram deixados ao meio ambiente para secagem natural por 14 horas e colocadas em estufa (marca Fanem, modelo 315 SE, Brasil) a $100,0 \pm 1,0$ °C por quatro horas, levadas ao dessecador contendo sílica gel azul para resfriamento por uma (1) hora e pesagem em balança analítica (marca Shimadzu, modelo AY220, Japão, 0,0001 g).

Após a determinação da massa final das amostras, utilizou-se a Equação 4.10 para quantificar outros componentes (OC) que não foram extraídos pelo método descrito em 4.3.7.1:

$$\text{OC (\%)} = \left[\frac{(M'_i - (M_2 - M_1))}{M'_i} \right] \times 100 \quad (4.10)$$

em que,

M_1 é a massa do filtro vazio (g);

M_2 é a massa da amostra (filtro + biomassa) após a extração com detergente neutro (g);

M'_i é a massa inicial da biomassa sem extrativos e sem a massa do filtro (g).

4.3.7.3 Extração com detergente catiônico

Após o procedimento do item 4.3.7.2, as amostras foram analisadas a partir de uma adaptação do procedimento descrito pelo protocolo “*Acid Detergent Fiber in Feeds – ADF Method*” da Ankom Technology (2015b), para a determinação do teor de hemicelulose.

As amostras, contendo predominantemente hemicelulose, celulose e lignina, foram alocadas em um béquer de 1,0 L com submersão completa em uma solução contendo 20,0 g de detergente brometo de cetiltrimetilamônio, CTAB (Neon, pureza 98,00 %, Brasil) solubilizados em 1,0 L de H_2SO_4 a 1,0 N. O béquer foi fechado com papel alumínio e encaminhado à autoclave vertical (marca Phoenix, modelo AV18, Brasil), por uma (1) hora a 121,0 °C e 1,0 atm.

Após a descompressão da autoclave, o béquer foi retirado da solução, e os filtros ensacados foram submergidos em 1,0 L de água comum da torneira a $80,0 \pm 1,0$ °C para a remoção da solução detergente catiônica residual presente nas amostras. Após agitação magnética por 10 minutos, a água foi trocada e o procedimento foi repetido até que o líquido atingisse pH $7,0 \pm 0,2$.

Após atingido o pH desejado, as amostras foram submergidas em acetona (marca Synth, pureza 99,5 %, Brasil) para remover a água remanescente e deixadas à temperatura ambiente dentro de uma capela por 14 horas. Após esse período, as amostras foram encaminhadas à estufa (marca Fanem, modelo 315 SE, Brasil) por quatro (4) horas a $100,0 \pm 1,0$ °C e posteriormente resfriadas em dessecador por uma hora para a determinação de sua massa em balança analítica (marca Shimadzu, modelo AY220, Japão, 0,0001 g). A Equação 4.11 foi utilizada para a determinação do teor de hemicelulose removido pela extração. O que não foi removido do sólido foi equivalente ao teor de fibras em detergente catiônico (FDA), composto principalmente por celulose, lignina e materiais inorgânicos:

$$\text{Hemicelulose (\%)} = \left[\frac{(M_2 - M_3)}{M'_i} \right] \times 100 \quad (4.11)$$

em que:

M_2 é a massa da amostra (filtro + biomassa) após a extração do detergente neutro (g);

M_3 é a massa da amostra (filtro + biomassa) após a extração com detergente catiônico (g);

M'_i é a massa inicial da biomassa sem extrativos e sem a massa do filtro (g);

4.3.7.4 Hidrólise ácida

O resíduo sólido obtido pelo método descrito no item 4.3.7.3 apresentou predominantemente celulose, lignina e cinzas. Desse modo, realizou-se uma adaptação do procedimento descrito pelo protocolo *Determining Acid Detergent Lignin in Beakers-ADL Method* da Ankom Technology (2015c).

As amostras livres de hemicelulose (sólido remanescente do procedimento item 4.3.7.3), em triplicata, foram tratadas utilizando uma solução de ácido sulfúrico a 72 % m/m (Synth, P.A., Brasil) juntamente com as amostras controle. O método consistiu na submersão dos filtros (sólidos livres de hemicelulose) em 0,50 L da solução ácida em um béquer de 1,0 L por três (3) horas, agitando-se a solução a cada 30 minutos com o auxílio de um bastão de

vidro. Em seguida, as amostras foram colocadas em 0,5 L de água comum da torneira em um béquer de 1,0 L para a remoção do ácido. O procedimento foi repetido após 10 minutos de agitação com bastão de vidro até que o pH do líquido atingisse $\text{pH } 7,0 \pm 0,2$. Os filtros foram mergulhados em acetona (marca Synth, pureza 99,5 %, Brasil) e após 14 horas expostas a temperatura ambiente, e então encaminhados à estufa (marca Fanem, modelo 315 SE, Brasil) para secagem por quatro (4) horas a $100,0 \pm 1,0$ °C. Após uma (1) hora de resfriamento em dessecador, as amostras foram pesadas em balança analítica (marca Shimadzu, modelo AY220, Japão, 0,0001 g).

Com a massa final das amostras secas, efetuaram-se os cálculos para a determinação do teor de celulose removida pela Equação 4.12:

$$\text{Celulose (\%)} = \left[\frac{(M_3 - M_4)}{M'_i} \right] \times 100 \quad (4.12)$$

em que:

M_3 é a massa da amostra (filtro + biomassa) após a extração com detergente catiônico (g);

M_4 corresponde à massa da amostra (filtro + biomassa) após a hidrólise ácida (g),

M'_i é a massa da biomassa inicial sem extrativos e sem a massa do filtro (g).

Após a hidrólise ácida, as amostras residuais passaram a conter lignina e cinzas. Este resíduo sólido (RS) foi determinado a partir da Equação 4.13:

$$\text{RS (\%)} = \frac{M_4 - M_1 \cdot C_{HA}}{M'_i} \times 100 \quad (4.13)$$

em que:

M_1 é a massa do filtro vazio (g);

M_4 é a massa final da amostra (filtro + biomassa) após a hidrólise ácida (g);

M'_i é a massa inicial da biomassa sem extrativos e sem a massa do filtro (g),

C_{HA} é a correção dos filtros de controle da hidrólise ácida dada pela Equação 4.14:

$$C_{HA} = \frac{m_{C_{ha},antes}}{m_{C_{ha},final}} \quad (4.14)$$

em que:

$m_{C_{ha},antes}$ corresponde à massa da amostra controle (filtro vazio) antes da hidrólise ácida (g);

$m_{C_{ha},depois}$ é a massa da amostra controle (filtro vazio) ao final da hidrólise ácida (g).

4.3.7.5 Determinação de cinzas da biomassa sem extrativos

Para obtenção da fração mássica de cinzas da biomassa sem extrativos (item 4.3.7.1), utilizou-se o procedimento da ASTM E 1755-01 *Standard Test Method for Ash in Biomass* (2007) conforme descrito no item 4.3.8 com modificação.

Previamente ao procedimento, as amostras de biomassa livre de extrativos foram secas em estufa (Quimis, modelo Q314M-242, Brasil) por 24 horas a $103,0 \pm 1,0$ °C e resfriada em dessecador contendo sílica gel azul. Além disso, os cadinhos sem tampa de 50 mL, com 0,060 m de diâmetro superior, 0,056 m de diâmetro inferior (base) e 0,035 m de profundidade (Chiarott, B-36, Brasil), foram submetidos a temperatura de *set point* de 575 ± 15 °C por três (3) horas para a limpeza dos mesmos, sendo também resfriados no dessecador contendo sílica gel azul.

Amostras em triplicata livre de extrativos de $0,9928 \pm 0,0211$ g foram pesadas em balança analítica (Bel Equipamentos Ltda, MARK210, Brasil) e encaminhadas à mufla (Indústria Forlabo Ltda, modelo 2231, Brasil) sendo submetidas a uma temperatura *set point* de 250 ± 25 °C por 30 minutos para a liberação mais intensa dos materiais voláteis. Após esse período, a mufla foi programada para a temperatura de 575 ± 15 °C por quatro (4) horas para a obtenção do valor das cinzas, conforme Equação 4.15:

$$\text{Cinzas após remoção de extrativos (\%)} = \left(\frac{m_{c^*,f} - m_{c^*,cad}}{m_{c^*,i} - m_{c^*,cad}} \right) \times 100 \quad (4.15)$$

em que:

$m_{c^*,i}$ = massa inicial da amostra + cadinho sem tampa, em g;

$m_{c^*,f}$ = massa final cinzas + cadinho sem tampa, em g;

$m_{c^*,cad}$ = massa do cadinho sem tampa, em g.

4.3.8 Análise imediata

4.3.8.1 Preparo das amostras e utensílios

Em um procedimento prévio às análises, realizou-se primeiramente a secagem da biomassa por 24 horas em estufa (marca Quimis, modelo Q314M-242, Brasil) a $103,0 \pm 1,0$ °C, para a obtenção da análise imediata a fim de obter a amostra em estado de equilíbrio. Além disso, submeteram-se os cadinhos de porcelana vazios e sem tampa de 50 mL com 0,060 m de diâmetro superior, 0,056 m de diâmetro inferior (base) e 0,035 m de profundidade (marca Chiarott, B-36, Brasil) à temperatura *set point* 575 ± 15 °C em mufla (Indústria Forlabo Ltda, modelo 2231, Brasil) por quatro (4) horas conforme recomendado pela norma ASTM E1755-01 *Standard Test Method for Ash in Biomass* (2007), para a limpeza dos mesmos.

4.3.8.2 Procedimento experimental e tratamento de dados

Para a determinação do **teor de materiais voláteis (TMV)**, utilizou-se o procedimento adaptado da ASTM E 872-82 *Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels* (2006). Este procedimento é direcionado às madeiras, mas também é comumente aplicado às biomassas (JENKINS et al., 1998; SANCHEZ, 2010).

Para esta análise, partículas finas de diâmetro médio de Sauter de $259,0 \pm 4,6$ µm foram selecionadas para representar o grupo de partículas recomendadas (< 1 mm) pela norma ASTM E 872-82 (2006). Amostras de $1,0738 \pm 0,0124$ g foram colocadas nos cadinhos de

porcelana com tampa e encaminhados à mufla na temperatura *set point* de 950 ± 5 °C por sete (7) minutos, em triplicata. Após esse período, os cadinhos foram retirados e colocados em dessecador para resfriamento e posterior pesagem em balança analítica (Bel Equipamentos Ltda, MARK210, Brasil). O teor de materiais voláteis foi determinado através da Equação 4.16:

$$TMV (\%) = \left(\frac{m_{c,4} - m_{c,5}}{m_{c,4} - m_{c,6}} \right) \times 100 \quad (4.16)$$

em que:

$m_{tmv,i}$ é massa inicial da amostra + cadinho + tampa, [g];

$m_{tmv,f}$ = massa final remanescente + cadinho + tampa, [g];

$m_{tmv,cad}$ = massa do cadinho + tampa, [g]

Após a determinação do teor de materiais voláteis (Equação 4.16), os sólidos remanescentes (massa final remanescente + cadinho sem tampa) foram encaminhadas à mufla na temperatura *set point* de 575 ± 15 °C, segundo a adaptação da norma ASTM E 1755-01 (2007). Vale ressaltar que este procedimento adotado é diferente da norma e foi aplicado com a finalidade de usar a mesma amostra, cujas massas remanescentes da biomassa foram $0,2340 \pm 0,0045$ g ($\bar{d}_p = 259$ µm) e $0,1835 \pm 0,009$ g ($\bar{d}_p = 2.817$ µm). Após quatro (4) horas de experimento, os três cadinhos com as cinzas foram retirados e resfriados em dessecador com sílica gel azul para a pesagem em balança analítica (Bel Equipamentos Ltda, MARK210, Brasil). Para a determinação do **teor de cinzas** (TC) utilizou-se a Equação 4.17.

$$TC (\%) = \left(\frac{m_{c,i} - m_{c,f}}{m_{c,i} - m_{c,cad}} \right) \times 100 \quad (4.17)$$

em que:

$m_{c,i}$ = massa inicial sem voláteis + cadinho sem tampa, em g;

$m_{c,f}$ = massa final cinzas + cadinho sem tampa, em g;

$m_{c,cad}$ = massa do cadinho sem tampa, em g.

Por fim, o **teor de carbono fixo** (*TCF*) foi determinado por diferença segundo a Equação 4.18.

$$TCF (\%) = 100 - TMV(\%) - TC (\%) \quad (4.18)$$

4.3.9 Poder calorífico superior e inferior

O poder calorífico superior (PCS) foi determinado experimentalmente com o uso de uma bomba calorimétrica (marca IKA, modelo C200, Alemanha), validada de acordo com várias normas, incluindo a ASTM D 240-87 - *Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter* (2009). Sánchez (2010) recomendou a utilização do procedimento adaptado desta norma aplicado à biomassas e combustíveis sólidos.

O material foi seco previamente em estufa por 16 horas a $103,0 \pm 1,0$ °C (marca Quimis, modelo Q314M-242, Brasil) antes da determinação do PCS, de forma a considerar somente a umidade de equilíbrio da amostra.

Para o procedimento experimental, primeiramente conectou-se o fio de algodão (0,084 m de comprimento) padronizado pelo fabricante no fio de ignição de níquel atrelado a tampa da bomba calorimétrica. Em seguida, fez-se o contato do fio de algodão com a amostra sólida contida no cadinho de quartzo. As amostras de diâmetro médio de Sauter de $259,0 \pm 4,6$ µm, em duplicata, de $0,3154 \pm 0,0240$ g foram mensuradas em uma balança analítica (Bel Equipamentos Ltda, MARK210, Brasil).

O PCS leva em consideração o calor latente de condensação da água proveniente da queima do hidrogênio constituinte e da água de umidade do combustível. No entanto, a maioria dos processos em larga escala opera em temperaturas em que a água ainda permanece na fase gasosa, impedindo o aproveitamento dessa energia. Descontando a energia requerida para a condensação de água do PCS, obtém-se o poder calorífico inferior (PCI), sendo mais útil para as aplicações industriais (CORTEZ et al., 2008).

Neste trabalho, o PCI foi obtido de acordo com a Equação 4.19 utilizada nos trabalhos de Jen (1987) e, Bizzo e Sanchez (2010):

$$PCI \left(\frac{kJ}{kg} \right) = (1 - TU)(PCS - 9 \cdot H \cdot \Delta H_{v,25^{\circ}C}) - (TU \cdot \Delta H_{v,25^{\circ}C}) \quad (4.19)$$

em que:

PCS: Poder Calorífico Superior (kJ/kg);

H: fração mássica de hidrogênio obtida a partir da análise elementar (item 4.3.6);

TU: teor de umidade em base úmida (item 4.2.1);

ΔH_v : entalpia de condensação da água a 25 °C e a 1 atm (2.440 kJ/kg).

Para fins comparativos, a Equação de Mendeleev (1949) também foi aplicada para obtenção do $PCI_{Mendeleev}$ em kJ/kg, descrita pela Equação 4.20:

$$PCI_{Mendeleev} = 4,187 [81(C) + 300(H) - 26(O - S) - 6(TU + 9(H))] \quad (4.20)$$

em que:

C é o teor de carbono (%);

H o teor de hidrogênio (%);

O é o teor de oxigênio (%);

S teor de enxofre (%);

TU é o teor de umidade da amostra (determinado pelo item 4.2.1).

Na Equação 4.19 e 4.20 as composições de C, H, O e S são provenientes da análise elementar. O teor de oxigênio é feito pela diferença de 100% descontando o teor de cinzas (item 4.3.6). Nas mesmas equações, o teor de umidade foi desconsiderado nos cálculos em razão da biomassa estar em umidade de equilíbrio. Além disso, na Equação 4-20 o teor de enxofre também foi desprezado por apresentar baixos índices de, 0,09 % para amêndoa e 0,10

% para tegumento, conforme descrito por Castro et al. (1975). Com estes índices o detector de enxofre não consegue caracterizar o enxofre por ser o limite de capacidade do equipamento.

4.3.10 Determinação da densidade energética

É possível obter a densidade energética de um combustível através do produto entre o poder calorífico e a massa específica. Na literatura, esta definição é expressa através de diversas formas, sendo que todas remetem ao resultado referente a quantidade de energia da biomassa seca por unidade de volume. Uma forma frequentemente utilizada é o produto entre o poder calorífico superior e a massa específica aparente (FELFLI, 2003; PROTÁSIO et al., 2012).

Neste trabalho, contudo, optou-se por utilizar o produto entre o poder calorífico inferior (Bizzo e Sánchez, 2010), Equação 4.19, e a massa específica aparente do material em razão desta representar a condição mais próxima da realidade relacionada ao conteúdo energético da biomassa (SOUZA;VALE, 2016; PINHEIRO et al., 2005). Destaca-se ainda que, segundo relatos de Cortez et al. (2008), o valor do poder calorífico inferior de uma biomassa é mais adequado para aplicar em cálculos de instalações industriais por este desconsiderar o calor latente de condensação da umidade dos produtos da combustão. Portanto, a densidade energética ou massa específica energética foi obtida pela Equação 4.21:

$$D_e = \rho_p \cdot PCI \quad (4.21)$$

em que:

D_e : massa específica energética da biomassa em GJ/m^3 ;

ρ_p : massa específica aparente dada em kg/m^3 , e;

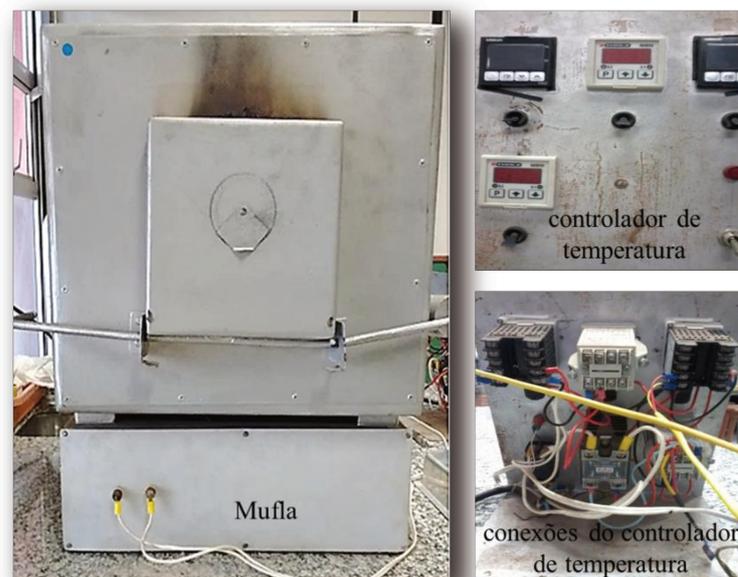
PCI: poder calorífico inferior convertido a GJ/m^3 .

4.4 ENSAIOS DE TORREFAÇÃO

4.4.1 Mufla

Os ensaios de torrefação foram realizados em um forno mufla (Indústria Forlabo Ltda, modelo 2231, Brasil). A mufla (**Figura 4.11**) contém uma resistência programada por um controlador de temperatura (marca Tholz, modelo MDH, Brasil) e um termopar tipo K (adequado para medir temperaturas entre 0 e 1260 °C, limite de erro de 2,2 °C ou 0,75 %) para o monitoramento da temperatura do forno localizado ao centro do equipamento.

Figura 4.11 - Forno mufla utilizado para os ensaios de torrefação

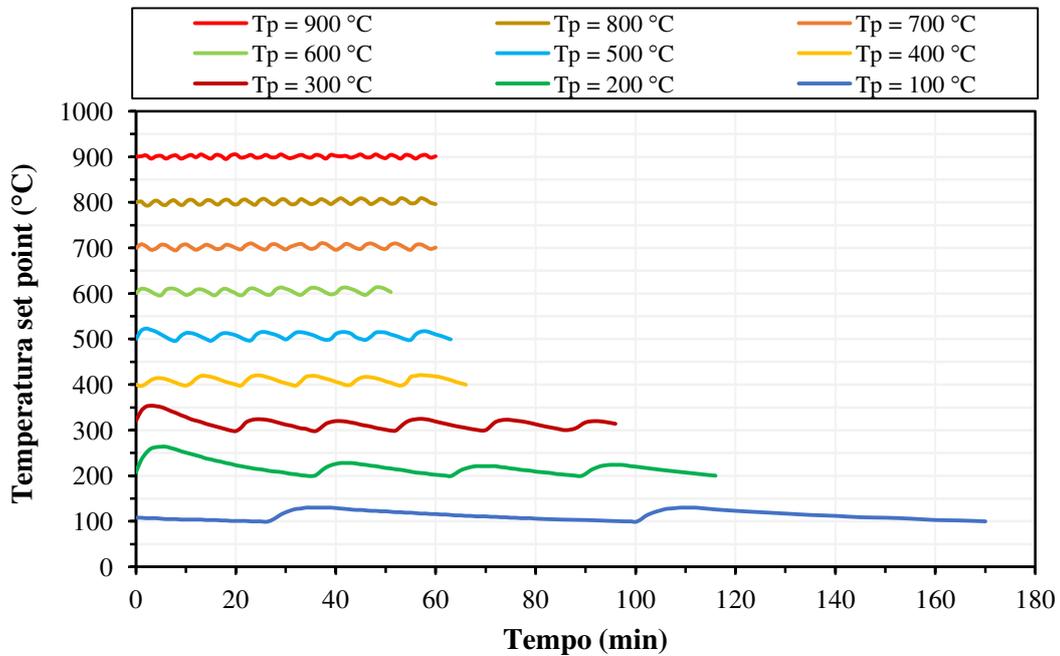


Para conhecer a estabilidade da temperatura da mufla ao longo do tempo, realizou-se um acompanhamento dos registros de temperatura dados pelo termopar do equipamento entre 100 e 900 °C conjuntamente com Guimarães (2016). Para isso, cada temperatura programada ou *set point* ($T_{set\ point}$) com incremento de 100 °C foi monitorada por, no mínimo, 50 minutos e foram registradas as temperaturas máximas e mínimas alcançadas pelo forno ao longo do tempo. A representação destes dados está na **Figura 4.12**.

A partir do conhecimento do perfil de temperatura da mufla na **Figura 4.12**, notou-se que para temperaturas de até 500 °C, o equipamento apresentou maiores amplitudes entre a máxima e a mínima temperatura registrada (>20 °C). Com isso fez-se necessário definir quais

$T_{set\ point}$ deveriam ser utilizados de forma a considerar esta variação de temperatura sem inutilizar a análise da influência da temperatura de processo da torrefação.

Figura 4.12 - Períodos cíclicos de oscilação da temperatura da mufla entre 100 e 900°C



Guimarães (2016) realizou a predição das temperaturas máximas e mínimas ($T_{máx}$ e $T_{mín}$, respectivamente) da mufla em torno de um dado $T_{set\ point}$, utilizando-se as Equações 4.22 e 4.23, assim como sua temperatura média ($T_{média}$) na Equação 4.24:

$$T_{máx} = 0,9675 \cdot T_{set\ point} + 33,806 \quad (4.22)$$

$$T_{mín} = 0,9932 \cdot T_{set\ point} - 0,1389 \quad (4.23)$$

$$T_{média} = 0,9791 \cdot T_{set\ point} + 18,081 \quad (4.24)$$

De fato, as temperaturas estimadas pelas Equações 4.22 e 4.23 apresentaram proximidade com o que foi registrado pela temperatura do termopar da mufla durante os ensaios de torrefação, com variações de até 3 °C em relação à temperatura predita.

4.4.2 Procedimento experimental, planejamento experimental e tratamento de dados

Antes da torrefação, as amostras do resíduo da semente de guaraná foram submetidas ao processo de secagem em estufa (Quimis, modelo Q314M-242, Brasil) a $103,0 \pm 1,0$ °C por 24 horas para que não houvesse influência de umidade.

Para a torrefação, escolheram-se os recipientes de folha de flandres ($D_s = 0,077$ m, $D_i = 0,03$ m, $H = 0,046$ m) cobertos por folhas de alumínio (**Figura 4.13**) para abrigar a massa de $3,1467 \pm 0,2748$ g de biomassa seca, sendo esta a quantidade máxima requerida pelo recipiente para que o material pudesse estar acomodado em uma única camada, na tentativa de se minimizar os efeitos de transferência de calor e massa interpartículas.

Em relação à seleção do tamanho de partícula, uma vez que o resíduo de semente de guaraná é constituído de semente e tegumento em proporções aleatórias, acreditou-se que nas análises relacionadas à torrefação deste trabalho as partículas de $2.817,0 \pm 89,2$ µm poderiam representar a biomassa (semente) como um todo, além de dispor de uma maior fração mássica de material.

Figura 4.13 - Recipiente utilizado nos ensaios de torrefação



Para ajustar a mufla, primeiramente selecionou-se a temperatura programada $T_{set\ point}$ e aguardou-se uma hora para a estabilização do equipamento. Após este período, aguardou-se que a mufla alcançasse a temperatura máxima em torno da $T_{set\ point}$. Em seguida, abriu-se a porta da mufla e colocou-se o recipiente fechado (**Figura 4.13**) contendo a biomassa, fechando-se a porta quase imediatamente para não ocorrer queda brusca de temperatura no interior do mesmo.

Na **Tabela 4.1** apresentam-se as condições experimentais na operação da mufla, de forma a avaliar a influência da temperatura e do tempo de residência no processo de torrefação. A temperatura do ensaio foi considerada como a temperatura média desejada para a mufla ($T_{desejada}$) e iguais a 195 °C, 225 °C, 240 °C, 255 °C e 270 °C e 280 °C. O tempo de residência variou entre 15 e 60 minutos, sendo que em cada ensaio foi registrado sua temperatura média do dada pelo termopar da mufla (T_{mufla}).

Tabela 4.1 - Condições experimentais da torrefação do resíduo de semente de guaraná

Temperatura programada, $T_{set\ point}$ (°C)	Temperatura média desejada, $T_{desejada}$ (°C)	Tempo de residência (min)	Temperatura média mufla, T_{mufla} (°C)
183	195	15	196 ± 3
		30	193 ± 6
		45	196 ± 8
		60	199 ± 8
213	225	15	221 ± 4
		30	226 ± 7
		45	225 ± 7
		60	226 ± 7
228	240	15	239 ± 9
		30	238 ± 6
		45	240 ± 8
		60	241 ± 9
244	255	15	252 ± 6
		30	257 ± 8
		45	254 ± 8
		60	256 ± 8
260	270	15	273 ± 10
		30	268 ± 9
		45	266 ± 9

Após os ensaios, as biomassas torrificadas foram colocadas em um dessecador por uma hora para resfriamento até a temperatura ambiente e a massa final (recipiente + biomassa torrificada + tampa) foi determinada em uma balança analítica (Bel Equipamentos Ltda, MARK210, Brasil).

Com os resultados, calculou-se o rendimento mássico do produto sólido (X_s) através da Equação 4.25:

$$X_s(\%) = \frac{M_t}{M_o} \times 100 \quad (4.25)$$

em que:

M_t é a massa da biomassa torrificada (g);

M_o é a massa inicial da biomassa *in natura* seca (g).

A fim de verificar o aumento do PCS da biomassa torrificada, obteve-se a razão do PCS ao utilizar a Equação 4.26:

$$\text{Razão do PCS} = \frac{PCS_t}{PCS_o} \quad (4.26)$$

em que:

PCS_t é o poder calorífico superior da biomassa torrificada (MJ/kg);

PCS_o é o poder calorífico superior da biomassa *in natura* (MJ/kg).

Por fim, utilizou-se a Equação 3.3 para a determinação do rendimento energético (Ye) das biomassas torrificadas, correspondendo ao produto entre as Equações 4.25 e 4.26. Esta relação pode ser expressa pelo produto entre o rendimento mássico da biomassa torrificada, obtida pela razão da massa torrificada (M_t) e massa inicial antes da torrefação (M_o); e a razão

entre poder calorífico superior da amostra torrificada e antes da torrefação (PCS_t e PCS_o , respectivamente) (ARIAS et al., 2008; FELFLI et al., 2005; VAN DER STELT et al., 2011).

$$Ye = \left[\frac{M_t}{M_o} \right] \left[\frac{PCS_t}{PCS_o} \right] \quad (3.3)$$

O estudo da torrefação foi analisado estatisticamente com o uso do programa STATISTICA (versão 9.0.231.4). As variáveis independentes da torrefação foram temperatura, X_1 (225-255 °C) e tempo de residência, X_2 (30-60 min), sendo avaliadas em um planejamento experimental de face centrada com triplicata no ponto central, totalizando 11 ensaios (**Tabela 4.2**). As variáveis respostas foram rendimento do sólido, razão do PCS e o rendimento energético.

Tabela 4.2 - Planejamento experimental de face centrada com triplicata no ponto central

Ensaio	Variáveis independentes codificadas		Variáveis independentes	
	Temperatura (°C)	Tempo de residência (minutos)	Temperatura (°C)	Tempo de residência (minutos)
1	-1	-1	225	30
2	-1	+1	225	60
3	+1	-1	255	30
4	+1	+1	255	60
5	-1	0	225	45
6	+1	0	255	45
7	0	-1	240	30
8	0	+1	240	60
9	0	0	240	45
10	0	0	240	45
11	0	0	240	45

4.4.3 Determinação das propriedades da biomassa torrificada

Após as análises estatísticas dos melhores resultados envolvendo os rendimentos mássicos do produto sólido (Equação 4.25), razão do PCS (Equação 4.26) e a determinação do rendimento energético (Equação 3.3) foram realizadas as caracterizações das propriedades química (análise elementar) e térmica (análise imediata e poder calorífico superior e inferior), itens 4.3.6, 4.3.8 e 4.3.9, respectivamente, da biomassa torrificada. Para isso, as partículas do produto sólido foram trituradas em um moedor de café (marca Cuisinart, modelo DCG20, China) a fim de obter partículas finas de diâmetro médio entre duas peneiras consecutivas de 253,5 μm . Tais partículas foram separadas utilizando-se as peneiras da série Tyler 35,48 e 65 em condições de peneiramento similar ao descrito no item 4.3.1.

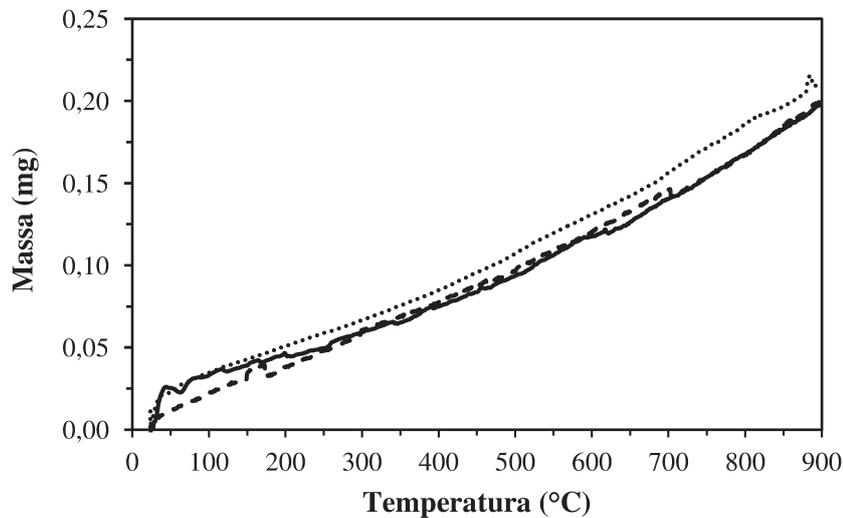
4.5 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA BIOMASSA MEDIANTE TERMOGRAVIMETRIA

A decomposição térmica foi avaliada em condições não isotérmicas em um analisador termogravimétrico (marca Shimadzu, modelo TGA 50, Japão, incerteza 0,001 mg) no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ/Unicamp. As taxas de aquecimento aplicadas foram 5, 10 e 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e vazão de gás de 50 mL/min.

Para os ensaios *in natura* e torrificado foram utilizadas massas de $11,004 \pm 0,023$ mg e partículas de diâmetro médio de Sauter de $259,0 \pm 4,6$ μm e submetidas à variação de temperatura entre 25,0 e $900,0 \pm 2,0$ $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera inerte de nitrogênio com 99,996 % de pureza (4.6 FID, White Martins, Campinas). O cadinho usado foi de alumina com 5 mm de diâmetro e 4,5 mm de profundidade.

Para descontar a linha base das curvas termogravimétricas da biomassa, ensaios sem a biomassa foram feitos sob as mesmas condições, a fim de minimizar as variações dos resultados ocasionados pelo empuxo sobre cadinho durante o experimento (BARONI, 2015). Estes dados estão representados na **Figura 4.14**.

Figura 4.14 - Curvas termogravimétricas das linhas de base aplicando nitrogênio como meio reativo – □ = ---- 5°C/min; 10°C/min;—15°C/min



Fonte: Baroni (2015)

4.5.1 Tratamento de dados da decomposição da biomassa

O tratamento dos dados termogravimétricos foi realizado mediante uso do *Microsoft Office Excel* 2013 (versão 15.04797.1000). Como primeiro passo, os dados da termogravimetria, TG (mg) foram subtraídos do TG dos brancos. Em seguida, utilizou-se o programa *ORIGIN* (versão 8.063.988 SR6) para obter a termogravimetria derivada, DTG (dm/dt). Em seguida, as curvas de DTG foram suavizadas com o uso da ferramenta *smoothing* (opção *FFT filter*) através o uso do próprio *ORIGIN* com a finalidade de reduzir ruídos. Para a suavização foram testados de quatro a oito pontos, sendo que a aplicação de 8 pontos foi considerada adequada para a obtenção dos dados de forma satisfatória.

A fim de comparar as curvas de TG e DTG obtidas nas diferentes taxas de aquecimento, fez-se separadamente uma normalização dos dados experimentais utilizando a Equação 4.27 para a massa normalizada (W) e a Equação 4.28 para sua derivada (dW/dt).

$$W = \frac{m_t}{m_i} \quad (4.27)$$

$$\frac{dW}{dt} = \left(\frac{1}{m_i}\right) \left(\frac{dm_t}{dt}\right) \quad (4.28)$$

em que:

m_t é a massa obtida a qualquer tempo a partir dos dados da TG;

m_i é a massa inicial dada na temperatura ambiente ($25,0 \pm 2,0$ °C), e

t é o tempo, dado em segundos.

4.6 CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA BIOMASSA

Como primeiro passo para a estimativa da energia de ativação do processo de pirólise, utilizou-se o modelo cinético global de Coats-Redfern modificado. Em seguida, aplicou-se o método integral de *master plots* e o método da linearização da taxa de conversão em função do inverso da temperatura. Ao final deste primeiro passo, obtiveram-se os seguintes parâmetros cinéticos da pirólise: energia de ativação aparente global, modelo de reação de decomposição térmica e, o fator pré-exponencial global, tanto para biomassa *in natura* quanto torrificada. Em um segundo passo da análise cinética, utilizou-se a energia de ativação do modelo global para ajustar os parâmetros cinéticos no esquema de reações paralelas e independentes.

4.6.1 Determinação da energia de ativação aparente

O modelo de reação global de Coats-Redfern modificado (BRAUN et al.,1991) foi selecionado dentre os métodos isoconversionais (VYAZOVKIN et al., 2011) por este ser um método simples, que utiliza diferentes taxas de aquecimento e não depende de um mecanismo de reação para a obtenção dos parâmetros cinéticos globais (BARONI, 2015). Desse modo, é possível obter uma estimativa inicial da energia de ativação global ao utilizar a Equação 4.29:

$$\ln \left[\frac{\beta}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{A \cdot R}{E_a} \right) - \ln[g(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (4.29)$$

em que:

β é a taxa de aquecimento em K/min;

T é a temperatura em Kelvins;

A é o fator pré-exponencial em 1/s;

Ea é a energia de ativação global em J/mol;

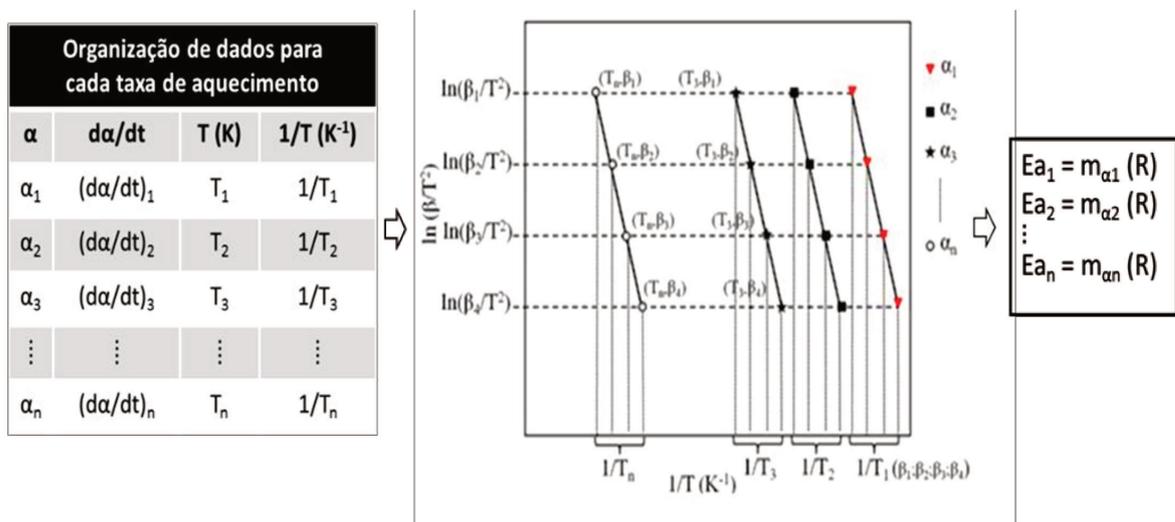
R é a constante universal dos gases em J/(mol.K);

$g(\square)$ é a função de conversão integral.

Após o tratamento de dados termogravimétricos (item 4.5.1), interpolou-se as temperaturas obtidas experimentalmente nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 °C/min para conversões (α) discretizadas entre 0 e 1 (incrementos de 0,05). A interpolação linear foi realizada pelo o programa ORIGIN (versão 8.063.988 SR6) utilizando-se a ferramenta de análise “*mathematics*” e “*interpolate/extrapolate Y from X*”. Com isso, foi possível calcular os termos $\ln[\beta/T^2]$ e $1/T$ da Equação 4-29.

Em seguida realizou-se a linearização para cada nível de conversão conforme o esquema detalhado por Rueda-Ordoñez (2016) na **Figura 4.15**. Para cada família de retas obtidas obteve-se os respectivos coeficientes angulares (m). Por fim, obteve-se a energia de ativação ao igualar o termo “ m ” a $-Ea./R$.

Figura 4.15 - Esquema da determinação da energia de ativação aparente do modelo de Coats-Redfern modificado



Fonte: Adaptado de Rueda-Ordoñez (2016)

4.6.2 Determinação da função de conversão

A fim de obter uma estimativa adequada sobre o modelo de reação, que rege a decomposição térmica da biomassa *in natura* e torrificada, utilizou-se o método integral das *master plots* conforme as funções apresentadas na **Tabela 3.2**.

Para a formulação matemática do método integral de *master plots*, primeiramente apresentou-se a expressão da taxa de conversão, $d\alpha/dt$. Sabendo-se que em processos não-isotérmicos a temperatura é controlada por uma taxa de aquecimento β que representa o incremento da temperatura e do tempo, encontrando assim a Equação 4.30:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \left(\frac{dT}{dt}\right) = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \beta \quad (4.30)$$

Isolando o termo taxa de conversão em função da temperatura ($d\alpha/dT$) da Equação 4-30, introduzindo-a na expressão da Equação 3.1 juntamente com a lei de Arrhenius da Equação 3.2, obtendo assim a Equação 4.31:

$$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{teórico} = \left[\frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right)\right] f(\alpha) \quad (4.31)$$

Na Equação 4.31, Ea é a energia de ativação global (J/mol), R é constante universal dos gases ideais (J/(mol.K)) e A é o fator pré-exponencial (s^{-1}). Aplicando a separação das variáveis adequadamente e integrando-se a Equação 4-30, pode-se chegar à Equação 4.32:

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) dT \quad (4.32)$$

O lado esquerdo Equação 4.32 passa ser a forma integral da função de conversão, denominada $g(\alpha)$. O lado direito da mesma equação não possui solução analítica, sendo necessária uma aproximação, definida como $p(\chi)$. Assim, resulta-se na Equação 4.33:

$$g(\alpha) = \frac{A \cdot Ea}{R \cdot \beta} \left[\frac{\exp(-x)}{x} - \int_x^{\infty} \left(\frac{\exp(-x)}{x} \right) dx \right] = \frac{A \cdot Ea}{R \cdot \beta} p(x) \quad (4.33)$$

Uma forma de se obter a solução de $p(\chi)$ é a partir da aproximação racional de 4º grau, dado pela Equação 4.34 (GOTOR et al., 2000), onde o termo χ é caracterizado por $-Ea/RT$,

$$p(x) = \left(\frac{\exp(-x)}{x} \right) \left[\frac{x^3 + 18x^2 + 86x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \right] \quad (4.34)$$

Após a seleção das conversões com melhores ajustes lineares, selecionou-se um ponto de conversão como referência correspondendo a um ponto intermediário da conversão ($\alpha_{int}=0,45$ para biomassa *in natura* e $\alpha_{int}=0,50$ para biomassa torrificada), e realizou-se a divisão $g(\alpha)/g(\alpha_{int})$ eliminando o termo que inclui o fator pré-exponencial que é dependente do modelo de reação (GOTOR et al., 2000; RUEDA-ORDÓÑEZ; TANNOUS, 2015), dados pela Equação 4.35:

$$\frac{g(\alpha)}{g(\alpha_{int})} = \frac{\frac{A \cdot Ea}{R \cdot \beta} p(x)}{\frac{A \cdot Ea}{R \cdot \beta} p(x_{int})} = \frac{p(x)}{p(x_{int})} \quad (4.35)$$

As *master plots* teórico correspondem ao termo $g(\alpha)/g(\alpha_{int})$ representando graficamente as várias funções de $g(\alpha)$ (**Tabela 3.2**) em função da conversão. As *master plots* experimentais foram obtidas a partir da expressão $p(\chi)/p(\chi_{0,5})$ em função da conversão, calculadas a partir de dados termogravimétricos das três taxas de aquecimento (5, 10 e 15 °C/min).

Para isso, foi necessário o uso da energia de ativação aparente obtida por um método de reação global, a qual, neste trabalho, foi obtida pelo método de Coats-Redfern modificado (item 4.6.1). Por fim, a função testada entre as *master plots* teóricas que apresentou o menor somatório dos mínimos quadrados (S_{mq}), dada pela Equação 4.36, constituiu o modelo de reação estimado para descrever a decomposição térmica da biomassa.

$$S_{mq} = \left[\sum_j^N y_{\text{exp},j} - y_{\text{calculado},j} \right]^2 \quad (4.36)$$

em que:

$y_{\text{exp},j}$ é o ponto experimental equivalente a $p(\chi)/p(\chi_{\text{int}})_{\text{experimental}}$ para qualquer tempo;

$y_{\text{calculado},j}$ é o ponto calculado pelo método *master plots* teórica $g(\alpha)/g(\alpha_{\text{int}})_{\text{teórica}}$ em qualquer tempo, e

N é o número total de pontos analisados.

4.6.3 Determinação do fator pré-exponencial

Conhecendo-se a energia de ativação aparente (item 4.6.2) e o modelo de reação (item 4.6.3), determinou-se o fator pré-exponencial a partir do conhecimento da função de conversão $f(\alpha)$ dada pelas *master plots* pela Equação 4.37:

$$\ln \left[\frac{\frac{d\alpha}{dt}}{f(\alpha)} \right] = \ln A - \frac{Ea}{R \cdot T} \quad (4.37)$$

em que:

A é o fator pré-exponencial (1/s);

Ea é a energia de ativação aparente dada pelo método de reação global (J/mol);

R é a constante universal de gases ideais (J/mol.K);

T é a temperatura (Kelvin);

$d\alpha/dt$ é a taxa de conversão experimental (s^{-1}).

Com isso, reorganizando a Equação 4.37 e traçando os valores de $\ln [(d\alpha/dt)/f(\alpha)]$ em função de $1/T$, obteve-se uma linha reta em que a intercepção representa $\ln A$.

4.6.4 Esquema de reações paralelas e independentes

O esquema de reações paralelas e independentes (RPI) assume que cada fração dos principais componentes de biomassa (hemicelulose, celulose e lignina) reage de forma independente para formar produtos voláteis e carvão.

Para a aplicação do esquema, utilizaram-se os dados de TG e DTG na faixa de temperatura entre 200 °C e 900 °C correspondente à volatilização dos principais componentes. Vale ressaltar que esta faixa de temperatura analisada é diferente da utilizada na cinética do modelo isoconversional e global, cuja análise restringe-se à etapa do processo de pirólise na qual ocorre a maior volatilização de hemicelulose e celulose.

A conversão experimental ($\alpha_{rpi, exp}$) foi encontrada pela Equação 4.38.

$$\alpha_{exp,rpi} = \frac{m_{rpi,i} - m_t}{m_{rpi,i} - m_f} \quad (4.38)$$

em que:

m_t é a massa obtida a qualquer tempo a partir dos dados da TG;

$m_{rpi,i}$ é a massa inicial dada na temperatura que inicia a decomposição térmica da biomassa ($200,0 \pm 2,0$ °C), e

m_f é a massa final dada na temperatura final ($900 \pm 2,0$ °C).

A taxa de conversão experimental $(d\alpha/dt)_{exp,rpi}$ foi encontrada pela Equação 4.39.

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{exp,rpi} = -\left(\frac{dm_t}{dt}\right)\left(\frac{1}{m_{rpi,i} - m_f}\right) \quad (4.39)$$

em que:

dm_i/dt é a DTG dada pelo programa Origin (item 4.5.1) dado em mg/s;

$mrp_{i,i}$ é a massa inicial dada na temperatura que inicia a decomposição térmica da biomassa ($200,0 \pm 2,0$ °C), e

m_f é a massa final dada na temperatura final ($900 \pm 2,0$ °C).

A taxa de conversão teórica $(d\alpha_x/dt)_{\text{calculado}}$ baseada na Lei de Arrhenius foi calculada para cada componente principal da biomassa, conforme Equação 4.40:

$$\left(\frac{d\alpha_x}{dt}\right)_{\text{calculado}} = A_x \cdot \exp\left(\frac{-E_{ax}}{R.T}\right) f(\alpha_x) \quad (4.40)$$

em que:

A_x , é o fator pré-exponencial (s^{-1}) relacionado ao componente principal x ;

α_x é a conversão relacionada ao componente principal x ;

n_x , é a ordem de reação relacionada ao componente principal x ;

E_{ax} energia de ativação aparente (J/mol) relacionado para cada componente principal (x);

R é a constante dos gases ideais (J/K.mol), e

T é a temperatura em Kelvin (K) proveniente da termogravimetria.

Diversos trabalhos tem usado a função $f(\alpha_x)$ como n -ésima ordem (Equação 4.41) (ÓRFÃO et al., 1999; SANTOS et al., 2012; BARONI, 2015; YU et al., 2015). De forma a minimizar o número de variáveis a serem ajustadas pelo modelo, a ordem de reação para hemicelulose e para celulose foram estimadas como ordem 1 e lignina, ordem 2.

$$f(\alpha_x) = (1 - \alpha_x)^{n_x} \quad (4.41)$$

Na Equação 4.41 o termo α_x , por sua vez, foi calculado pelo método de Euler com passo de integração (h) igual a 5, dado pela Equação 4.42:

$$\alpha_{x,i+1} = \alpha_{x,i} + h \left(\frac{d\alpha_x}{dt} \right)_{\text{calculado},i} \quad (4.42)$$

em que:

$$i = 0, 1, 2, 3 \dots N;$$

$$\alpha_{x,0} = 0 \text{ é a condição inicial.}$$

Combinando as taxas de cada um dos principais componentes de conversão individual e em relação à sua fração mássica, a taxa de conversão calculada, $(d\alpha/dt)_{\text{calculado}}$, é dada pela Equação 4.43 para biomassa *in natura* e dada pela Equação 4.44 para biomassa torrificada:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\text{calculado},in \text{ natura}} = R'1 \left(\frac{d\alpha_{R'1}}{dt} \right) + R'2 \left(\frac{d\alpha_{R'2}}{dt} \right) + R'3 \left(\frac{d\alpha_{R'3}}{dt} \right) \quad (4.43)$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\text{calculado},tor.} \quad (4.44)$$

$$= R'1 \left(\frac{d\alpha_{R'1}}{dt} \right) + R'2 \left(\frac{d\alpha_{R'2}}{dt} \right) + R'3 \left(\frac{d\alpha_{R'3}}{dt} \right) \\ + R'4 \left(\frac{d\alpha_{R'4}}{dt} \right)$$

em que:

R'1, R'2 e R'3 são as frações mássicas (adimensionais) dos principais componentes, a saber hemicelulose, celulose e lignina, respectivamente;

R'4 é a fração mássica (adimensional) do material carbonizado, para biomassa torrificada;

$\frac{d\alpha_{R1,R2, R3 e R4}}{dt}$ são as taxas de conversão para cada reação considerada para a decomposição da biomassa, dados em s^{-1} .

O desvio médio (D) foi calculado pela Equação 4.45 obtendo-se primeiramente a soma dos mínimos quadrados (S_{mq}) dada pela Equação 4.36:

$$D = \left[\frac{\left(S_{mq}/N \right)^{0,5}}{\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\text{exp,máx}}} \right] \times 100 \quad (4.45)$$

$$S_{mq} = \left[\sum_j^N y_{\text{exp},j} - y_{\text{calculado},j} \right]^2 \quad (4.36)$$

em que:

N é o número total de pontos analisados (1676, 840, 560 para taxas de 5, 10 e 15 °C/min, respectivamente);

$(d\alpha/dt)_{\text{exp, máx}}$: valor máximo da taxa de conversão experimental, em s^{-1} ;

$y_{\text{exp},j}$ é o ponto experimental para qualquer tempo;

$y_{\text{calculado},j}$ é o ponto calculado pelo método em qualquer tempo.

4.7 PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DE MEDIDA

4.7.1 Desvio padrão

Para caracterização das propriedades físicas, químicas e térmicas (itens 4.2 e 4.3), no processo de torrefação (item 4.4) e na obtenção dos parâmetros cinéticos (item 4.6) calculou-se o desvio padrão (DP) dado pela Equação 4.46:

$$DP = \sqrt{\frac{1}{K-1} \sum_{i=1}^k (k_i - \bar{k})^2} \quad (4.46)$$

em que,

k_i : i-ésimo valor da amostra;

\bar{k} : média aritmética do conjunto de amostras;

K : número total de amostras do conjunto.

CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SECAGEM DA BIOMASSA *IN NATURA*

Uma vez que o resíduo de semente de guaraná proveniente da agroindústria apresentasse úmido e moído, as informações básicas, tais como umidade, amostragem e classificação granulométrica, foram essenciais para dar início às caracterizações pertinentes à avaliação do potencial desta biomassa pouco explorada em processos de pirólise.

Na etapa de secagem (item 4.2.1), a umidade da biomassa *in natura* após a secagem natural resultou em $21,77 \pm 0,79$ % m/m (base úmida) e está relacionado tanto ao conteúdo de água proveniente das condições ambientais em que o resíduo foi estocado quanto à presença dos solventes de extração (água e etanol) usados no processamento agroindustrial das sementes de guaraná. Após a secagem em estufa, a umidade da biomassa *in natura* foi de $10,84 \pm 0,04$ % m/m (base úmida). No entanto, este valor da umidade da biomassa não deve ser considerado nos experimentos, pois a cada ensaio experimental, as amostras eram secas previamente para que não houvesse interferência nas medições.

A determinação do teor de umidade da biomassa é um parâmetro importante uma vez que processos de conversão termoquímica devem considerá-lo no balanço energético global e podem introduzir custos adicionais de secagem (MCKENDRY, 2002). Considerando o processo de pirólise, particularmente, Jahirul et al. (2012) e Luengo et al. (2008) relataram que a secagem é um processo essencial para evitar efeitos adversos da água na estabilidade do produto líquido da pirólise que pode reduzir a viscosidade, afetar o pH e a corrosividade, diminuir o poder calorífico do bio-óleo, assim como influenciar em outras propriedades físico-químicas do produto de pirólise.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA BIOMASSA *IN NATURA*

Os resultados da caracterização das propriedades físicas, químicas e térmicas do resíduo da semente de guaraná estão apresentados na **Tabela 5.1**.

Tabela 5.1 - Caracterizações das Propriedades Física, Química e Térmica do Resíduo da Semente de Guaraná

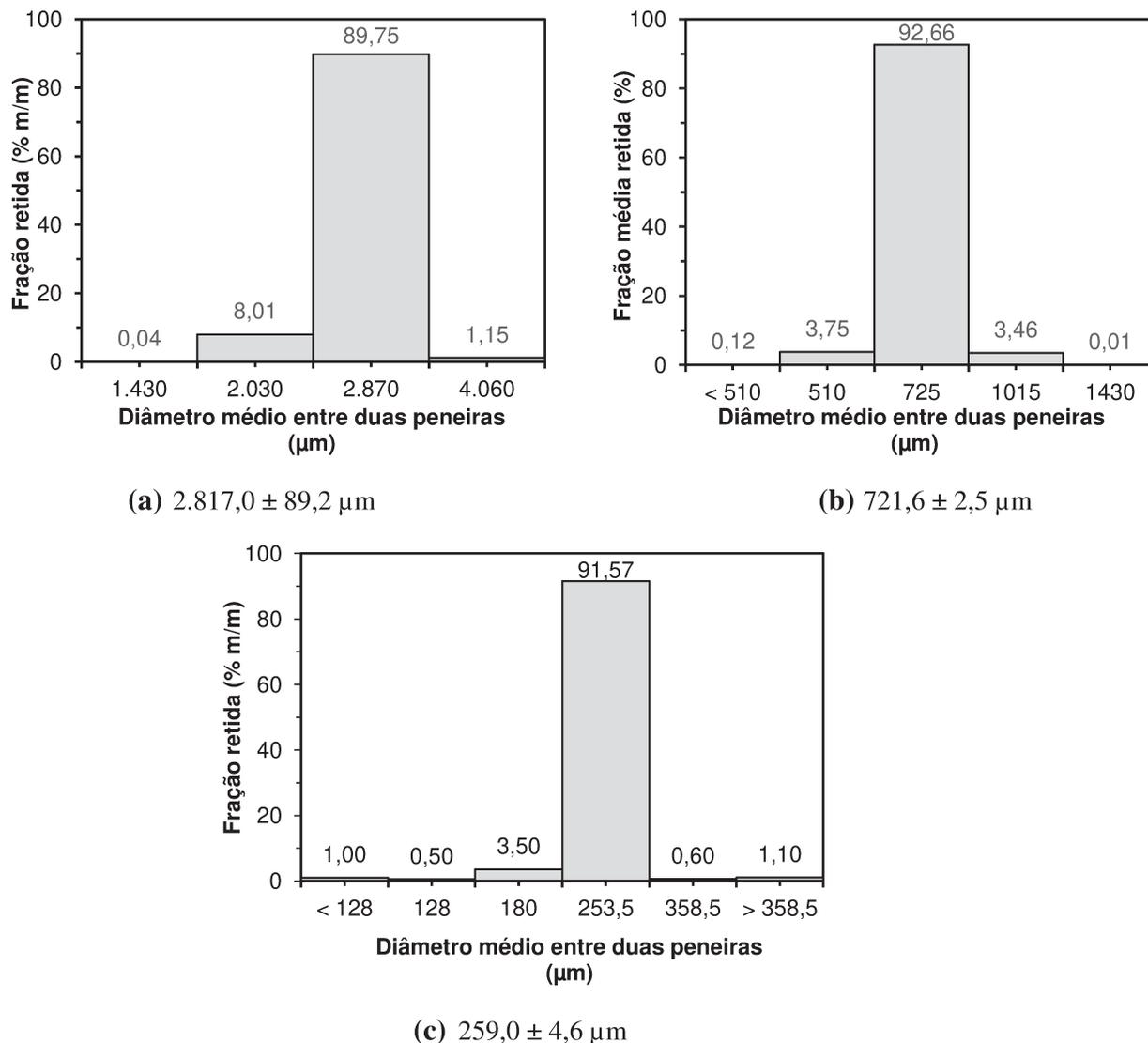
Diâmetro médio de partículas (μm)	$259,0 \pm 4,6^*$	$721,6 \pm 2,5^*$	$2.817,0 \pm 89,2^*$	$4.060,0^{**}$
Esfericidade (-):				
Equação de Massarani e Peçanha (1986)	n.d.	n.d.	$0,752 \pm 0,108$	n.d.
Equação de Riley (1941)	n.d.	n.d.	$0,865 \pm 0,063$	n.d.
Massa específica aparente (kg/m^3)	n.d.	n.d.	n.d.	1.354,0
Massa específica real (kg/m^3)	n.d.	n.d.	n.d.	$1.444,0 \pm 2,0$
Análise elementar (% m/m, base seca e sem cinzas):				
Teor de Carbono (C)	$41,55 \pm 0,07$	n.d.	n.d.	n.d.
Teor de Hidrogênio (H)	$6,44 \pm 0,04$	n.d.	n.d.	n.d.
Teor de Nitrogênio (N)	$1,51 \pm 0,18$	n.d.	n.d.	n.d.
Teor de Oxigênio (O)	$44,91 \pm 0,22$	n.d.	n.d.	n.d.
Teor de Cinzas (X)	$5,59 \pm 0,99$	$1,64 \pm 0,37$	$1,39 \pm 0,04$	n.d.
Razão atômica (%)				
H/C	$1,86 \pm 0,01$	n.d.	n.d.	n.d.
O/C	$0,81 \pm 0,01$	n.d.	n.d.	n.d.
Análise composicional (% m/m, base seca)				
Extrativos e outros componentes		$17,88 \pm 0,57$		
Hemicelulose	n.d.	$59,37 \pm 1,95$	n.d.	n.d.
Celulose	n.d.	$7,82 \pm 0,68$	n.d.	n.d.
Lignina	n.d.	$13,49 \pm 1,54$	n.d.	n.d.
Cinzas (após remoção de extrativos)		$1,44 \pm 0,30$		
Análise imediata (% m/m, base seca)				
Teor de Materiais Voláteis	$78,34 \pm 0,44$	n.d.	$82,84 \pm 0,30$	n.d.
Teor de Cinzas	$5,59 \pm 0,99$	$1,64 \pm 0,37$	$1,39 \pm 0,04$	n.d.
Teor de Carbono Fixo	$16,06 \pm 0,55$	n.d.	$15,76 \pm 0,26$	n.d.
Poder Calorífico Superior, base seca (MJ/kg)	$17,58 \pm 0,03$	n.d.	$18,51 \pm 0,11$	$17,97 \pm 0,00$
Poder Calorífico Inferior, base seca (MJ/kg)				
Equação usada por Bizzo e Sánchez (2010)	$16,17 \pm 0,03$	n.d.	n.d.	n.d.
Equação de Mendeleev (1949)	$15,37 \pm 0,01$	n.d.	n.d.	n.d.
Densidade energética (GJ/m^3)		n.d.	n.d.	21,89

n.d.: não determinado. * Definido pela equação de Sauter; **Diâmetro entre duas peneiras consecutivas.

5.2.1 Determinação do diâmetro médio de partículas

A **Figura 5.1** apresenta as distribuições granulométricas dos grupos de partículas 2, 3 e 4 (item 4.3.1), representadas pelas frações mássicas retidas em função de cada diâmetro médio entre duas peneiras consecutivas e seus respectivos diâmetros médios de Sauter (Equação 4-2). Como pode ser observado na **Figura 5.1**, as distribuições apresentaram homogeneidade com frações mássicas retidas em 89,57 %, 92,66 % e 91,57 % para os diâmetros médios de Sauter de 2.817,0 μm ; 721,6 μm e 259,0 μm , respectivamente.

Figura 5.1- Distribuição granulométrica obtida para três diâmetros médios de Sauter



5.2.2 Esfericidade

Na **Tabela 5.1** encontram-se os resultados da esfericidade de resíduo da semente de guaraná de diâmetro médio de Sauter de 2.817,0 μm obtida pelo *software* APOGEO. As esfericidades, determinadas segundo as equações de Riley (1941) e de Massarani e Peçanha (1986), foram de 0,865 e 0,752, respectivamente, com 15 % de variação entre estas. Apesar das partículas apresentarem visualmente esféricas (**Figura 4.4**) os valores ficam abaixo do esperado ($> 0,95$). A obtenção da esfericidade da biomassa constitui um parâmetro físico importante para o projeto de reatores de leito fluidizado em processos de conversão termoquímica (CORTEZ et al., 2008).

5.2.3 Massa específica aparente e real

As massas específicas, aparente e real, da biomassa resultaram em 1.354,0 kg/m^3 e 1.444,0 kg/m^3 , respectivamente (**Tabela 5.1**). Estas foram determinadas pelas técnicas de porosimetria de mercúrio e picnometria de gás hélio, respectivamente (item 4.3.3).

Ao comparar a massa específica aparente obtida neste trabalho com aquela determinada por Lopes (2016), utilizando a técnica de deslocamento de líquido e partículas de diâmetro médio de 4,05 mm também para o resíduo da semente do guaraná, constata-se uma variação de apenas 2,2 %.

Não foi possível encontrar valores de massa específica real para sementes nem resíduos de sementes de guaraná disponíveis na literatura a fim de compará-las com os dados deste trabalho. No entanto, os resultados tanto da massa específica aparente e real podem ser úteis no que diz respeito ao aproveitamento da biomassa para processos de conversão termoquímica, particularmente no transporte, armazenamento e beneficiamento da matéria-prima (MCKENDRY, 2002).

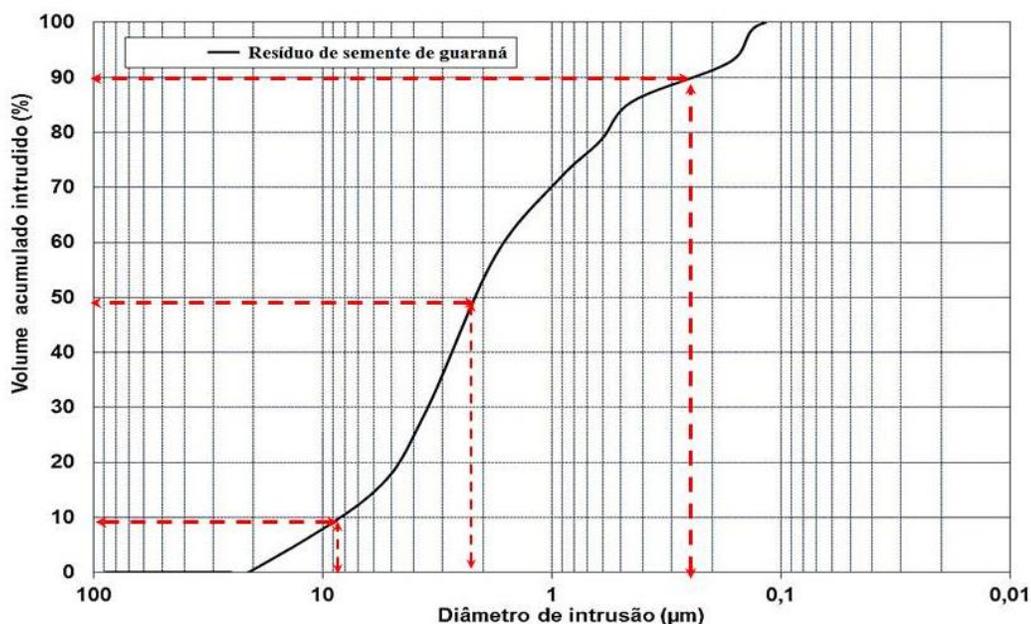
5.2.4 Porosidade das partículas e análise da distribuição de poros

Na **Tabela 5.1**, observa-se similaridades entre as massas específicas, aparente e real, a qual resultou em uma baixa porosidade (6,65 %), indicando que as partículas do resíduo de semente de guaraná *in natura* apresentaram uma quantidade pequena de espaços vazios.

A partir da técnica de porosimetria de mercúrio foi possível obter o diâmetro de poros do resíduo da semente do guaraná (item 4.3.5), como mostra a **Figura 5.2**. Nesta figura verificou-se que cerca de 80 % dos poros das partículas entre 0,25 e 8,5 μm . Para um volume acumulado intrudido igual a 50 % diâmetro dos poros foi 2,2 μm . Isso significa que a biomassa estudada possui somente macroporos, sendo estes maiores que 0,05 μm (ALLEN, 1997).

O conhecimento sobre os tipos de poros que possui a biomassa é relevante uma vez que reações secundárias podem ocorrer nos poros da partícula durante a reação de decomposição térmica e de forma heterogênea ao longo da superfície do sólido (DI BLASI, 2008).

Figura 5.2 - Distribuição de tamanhos dos poros do resíduo de semente de guaraná



5.2.5 Análise elementar e razão atômica

Os resultados referentes à análise elementar da biomassa (**Tabela 5.1**) permitiram verificar que os teores de carbono (C) e oxigênio (O) apresentaram valores maiores que 40 % cada. Estes resultados estão de acordo com as biomassas lignocelulósicas (GARCÍA et al., 2012),

como resíduos florestais e industriais, correspondente entre 47-54 % e acima de 48 %, respectivamente.

O teor de hidrogênio (6,43 %) e de nitrogênio (1,51 %) também estão de acordo com García et al. (2012), o qual apresenta entre 0,27-7,16 % e 0,11-3,94 %, respectivamente. Destaca-se que o baixo teor de nitrogênio do resíduo de semente de guaraná pode contribuir para uma menor emissão de compostos nitrogenados nocivos ao meio ambiente se utilizado a altas temperaturas, como processos como combustão e gaseificação. Com isso, podem-se considerar os resultados da análise elementar para o resíduo de semente de guaraná válidos.

Partindo-se da consideração feita para a obtenção da fórmula empírica da biomassa *in natura* (item 4.3.6), a qual nos fornece a menor proporção entre os elementos de um composto químico, tem-se a relação $C_{3,46}H_{6,44}N_{0,11}O_{2,81}$. Esta fórmula empírica pode ser útil para cálculos estequiométricos de processos de termoconversão que utilizam biomassa como combustível (LORA; ZAMPIERI, 2008).

Na **Tabela 5.1** também foram apresentados a razão atômica de H/C (1,86) e O/C (0,81) do resíduo de semente de guaraná *in natura*. Ao comparar com os resultados de madeira faia apresentados por Van der Stelt et al. (2011), $H/C > 1,3$ e $O/C > 0,7$ (**Figura 3.4**) e cana energia por Guimarães (2016), $H/C = 1,74$ e $O/C = 0,83$ (**Figura 5.7**), verifica-se que a biomassa *in natura* foi menos energética. Com este resultado, espera-se que a torrefação da biomassa possa apresentar uma melhora para aplicações energéticas, como será abordado no item 5.3.3.

5.2.6 Análise composicional da biomassa

A investigação da composição do resíduo da semente de guaraná foi feita considerando partículas de 721,6 μm que continham amêndoa e tegumento em sua composição. Os resultados referentes ao teor de extrativos (item 4.3.7.1) e os teores de hemicelulose, celulose, lignina e cinzas após remoção de extrativos (itens 4.3.7.2 a 4.3.7.4) estão apresentados na **Tabela 5.1**. Observa-se que os extrativos e outros componentes, que não pertencem à parede celular do material, corresponderam em torno de 18 %. O teor de hemicelulose foi o componente majoritário da análise composicional acima de 50 %, enquanto que a soma dos teores de celulose e lignina foi mais baixa, representando apenas 21 % da biomassa.

Para efeitos de análise, na **Tabela 5.2** apresentam-se alguns exemplos de composições químicas de biomassas provenientes da indústria alimentícia que também foram determinadas

pelo método ‘análise de fibras’. Em relação ao teor de extrativos e outros componentes, pode-se verificar que o resíduo de semente de guaraná apresentou menor teor quando comparado às biomassas da literatura, as quais apresentaram valores maiores que 34 %. Este resultado já era esperado uma vez que a biomassa deste estudo foi processada industrialmente para a extração de componentes de interesse comercial, como a cafeína por exemplo.

Tabela 5.2 - Composição química obtida através do método de análise de fibras de outras biomassas vegetais disponíveis na literatura

Composição (% m/m)	Grão de feijão (<i>Phaseolus vulgaris</i>)	Grão do fruto de café (<i>Coffea arabica</i> L.)	Bagaço de laranja (<i>Citrus sinensis</i>)
Outros componentes	78,43	34,27	60,81
Hemicelulose	12,44	31,46	26,45
Celulose	8,02	25,84	9,93
Lignina	1,11	8,42	2,81
Cinzas(após remoção de extrativos)	n.d.	n.d.	n.d.
Referência	Pérez-Hidalgo et al. (1997)	<i>Adaptado de</i> Pimenta et al. (2004)	<i>Adaptado de</i> Sánchez et al. (2014)

n.d. não declarado.

Em relação aos constituintes da parede celular (hemicelulose, celulose e lignina), verifica-se que não é possível a comparação da biomassa deste estudo com a literatura, tendo em vista a grande diferença de valores, que se deve, em parte, à variação do procedimento analítico adotado. No entanto, nota-se que, de forma geral, o teor de hemicelulose do grão de feijão, do grão do fruto do café e do bagaço de laranja foram superiores aos teores de celulose e lignina.

Em comparação aos teores de celulose e de lignina apresentados na **Tabela 5.1** e **Tabela 5.2**, verifica-se que o resíduo de semente de guaraná foi a biomassa que apresentou maior teor de lignina do que de celulose.

Com relação ao teor de cinzas, na **Tabela 5.2** não foram registradas as determinações de cinzas de amostras livres de extrativos. Contudo, neste trabalho, observou-se que os teores de cinzas foram similares entre as técnicas aplicadas, a saber: análise imediata ($1,64 \pm 0,37$

%, **Tabela 5.1**) e amostra livre de extrativos ($1,44 \pm 0,30$ %, **Tabela 5.1**), o que indica que não houve perdas significativas de materiais inorgânicos durante o procedimento de remoção de extrativos (item 4.3.7.1-alínea a).

5.2.6.1 Composição dos extrativos

Conforme apresentado na **Tabela 5.1**, o teor de extrativos representou quase 18 % da composição da biomassa. Por se tratar de uma biomassa pouco estudada, buscou-se uma melhor compreensão a respeito da composição destes componentes.

A **Tabela 5.3** apresenta a determinação de extrativos removidos da biomassa em relação ao tipo de solvente empregado. Nota-se que dentre os solventes, o etanol foi o que mais extraiu compostos da biomassa, seguido pela água, éter e pela mistura de metanol e clorofórmio (1:1 v/v). Segundo Sluiter et al. (2010), os extrativos solúveis em água e etanol podem atrapalhar a determinação da análise composicional de biomassas herbáceas, como sorgo, palha de milho, *switchgrass* e *miscanthus*.

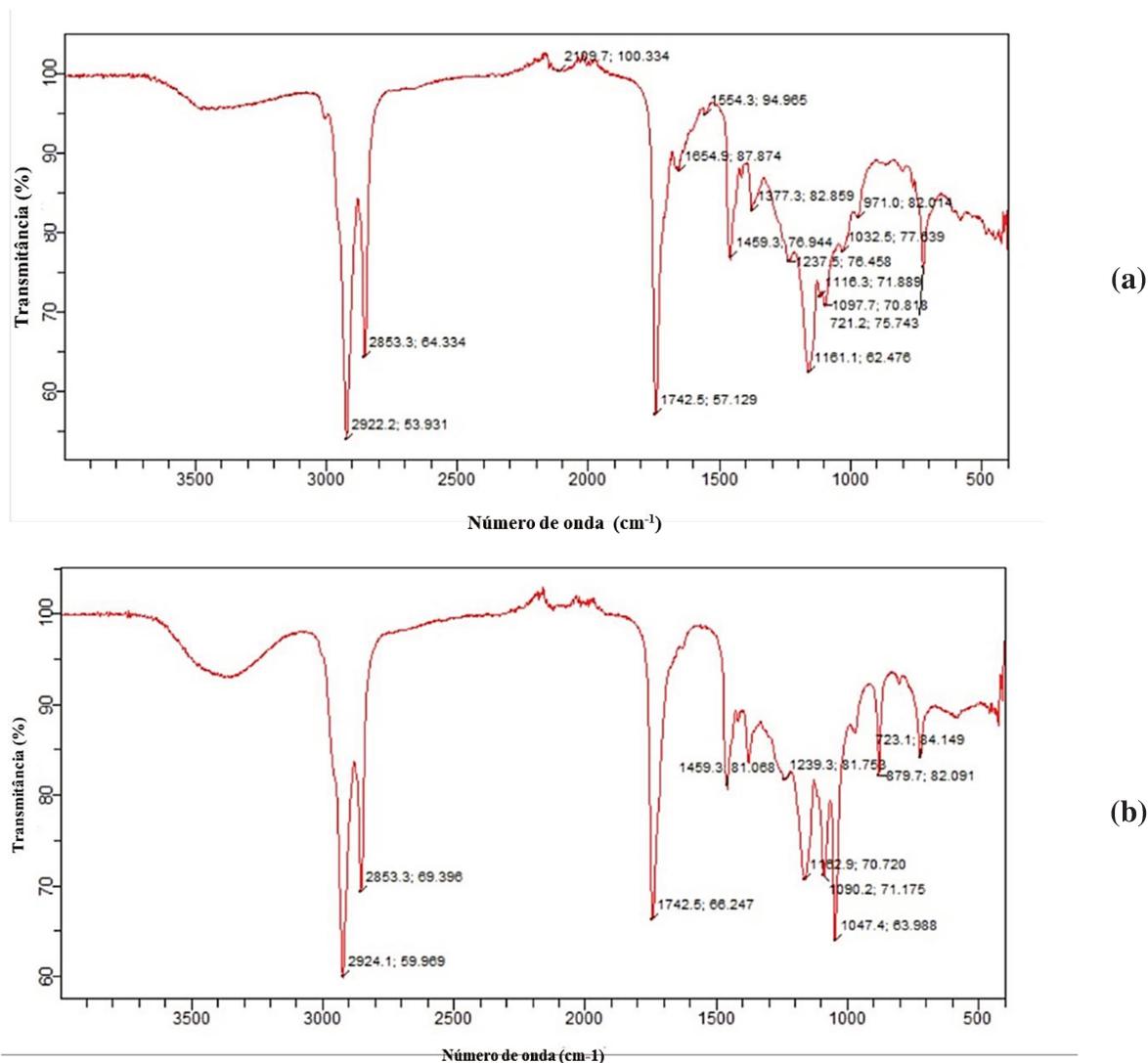
Tabela 5.3 - Extrativos solúveis em água, éter, metanol e clorofórmio (1:1 v/v) e etanol da biomassa com partículas de diâmetro médio de Sauter de 721,6 μm

Extração	Solvente	Extrativo (% m/m base seca)
1	Água	$3,39 \pm 0,24$
2	Éter	$1,25 \pm 0,53$
3	Metanol e clorofórmio (1:1 v/v)	$0,86 \pm 0,38$
4	Etanol	$6,47 \pm 2,51$

A fim de investigar a composição qualitativa dos extratos solubilizados em éter e na mistura de metanol e clorofórmio (1:1 v/v), utilizou-se a técnica de espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier. As bandas vibracionais apresentadas nos espectros de infravermelho da (**Figura 5.3**) dos componentes não voláteis e oleosos extraídos são características de óleos essenciais, sendo bandas de estiramento de grupos alquil C-H na faixa $2850\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$ e uma banda intensa a 1750 cm^{-1} correspondente a um estiramento do grupo éter C-O. Devido à baixa pureza destes compostos, sua identificação pelo espectro de infravermelho

foi difícil. No entanto, Benoni et al. (2013) relataram a presença de metilbenzenos e estragol na semente de guaraná, compostos que apresentam as mesmas bandas vibracionais citadas.

Figura 5.3 – Espectros de infravermelho com Transformada de Fourier dos extratos condensados removidos por éter (a) e metanol e clorofórmio 1:1 v/v (b)



5.2.7 Análise imediata

A partir dos resultados da análise imediata (**Tabela 5.1**), verificou-se que o resíduo da semente de guaraná apresentou elevado teor de materiais voláteis entre 78 % e 83 %.

Comparativo a outras biomassas aplicadas a termoconversão, como resíduos de florestais, resíduos agroindustriais e biomassas de culturas energéticas, verificou-se que a maioria obteve teor de voláteis maior que 70 % (GARCÍA et al., 2012).

Em relação a diferença entre os valores do teor de voláteis, entre os tamanhos de partícula de 259,0 μm e 2.817,0 μm houve uma variação de 5,7 % enquanto que para o teor de carbono fixo, a variação foi de 1,9 %.

A fim de verificar a influência dos diâmetros de partículas com relação ao teor de cinzas, observou-se que as partículas mais finas de 259,0 μm (5,59 %) apresentaram maior quantidade de materiais inorgânicos do que as partículas maiores, 2.817,0 μm , 721,6 μm (1,39 % e 1,64 %).

A diferença do teor de cinzas entre os tamanhos de partícula da biomassa também foi observada no trabalho de Santos et al. (2012), no qual o bagaço de cana de açúcar apresentou teor de cinzas de 1,43 % para partículas de 1.180-2.000 μm e 8,34 % para partículas menores que 350 μm .

Em processos de conversão termoquímica, a presença de cinzas pode acarretar em decréscimo no poder calorífico superior ao reduzir proporcionalmente a energia disponível do combustível (MCKENDRY, 2002). Além disso, alguns compostos como potássio, sódio e cálcio presente nas cinzas podem atuar como catalisadores no processo de decomposição térmica da biomassa ao favorecer a formação do carvão (DI BLASI, 2008). Também a depender da composição química dos materiais inorgânicos, pode-se formar uma fase líquida (em inglês “slag”) a altas temperaturas (MCKENDRY, 2002), formando incrustações no distribuidor de ar do leito fluidizado de combustores e gaseificadores, por exemplo.

5.2.8 Determinação do poder calorífico superior e inferior

Na **Tabela 5.1** apresentam-se os resultados obtidos para o PCS para três diâmetros diferentes (259 μm , 2.187 μm e 4.060 μm). Os valores variaram entre 17,58 e 18,51 MJ/kg e está dentro da faixa de PCS encontrada na literatura para diferentes tipos de biomassa, como serragem de madeira de eucalipto (18,0 MJ/kg) e bagaço de cana de açúcar (19,4 MJ/kg) (LOURENÇO, 2012; MCKENDRY, 2002).

Comparando-se os resultados das partículas de diâmetro de Sauter de 259,0 μm em relação às partículas de 2.817,0 μm a variação do PCS foi igual a 5,3 %, enquanto que em relação às partículas de 4.060 μm (diâmetro médio entre peneiras), verifica-se uma variação de 2,2 %.

Estima-se que estas variações de PCS entre tamanhos de partículas estão intimamente ligadas a diferentes teores de cinzas apresentados pelos grupos de partículas avaliados.

Os resultados dos PCI foram obtidos apenas para o diâmetro de Sauter 259,0 μm em base seca, os quais foram 16,17 MJ/kg e 15,37 MJ/kg, calculados de acordo com as definições das Equações 4.20 (BIZZO; SANCHEZ, 2010) e Equação 4.21 (MENDELEEV, 1949), respectivamente. Em relação a estes valores, a variação registrada foi de 5,2 %. A equação citada por Bizzo e Sánchez (2010) parece ser a mais plausível por utilizar o dado do próprio PCS da biomassa. No entanto, para situações em que não seja possível dispor deste dado, estima-se que a Equação de Mendeleev possa representar bem o PCI da biomassa.

5.2.9 Determinação da densidade energética da biomassa *in natura*

A densidade energética da biomassa *in natura* foi igual a 21,89 GJ/m³ (Tabela 5.1). Para isso utilizou-se a equação 4-21, a qual envolve o produto entre a massa específica aparente (item 4.3.3) e o poder calorífico inferior em base seca (item 4.3.9), obtido pela equação 4-19 de Bizzo e Sánchez (2010).

Apesar de não ser possível comparar diretamente os valores da densidade energética entre biomassas de diferentes composições, *in natura* e torrificada, obtidas neste trabalho devido a diferentes magnitudes de massa específica aparente, podem-se destacar os resultados encontrados para madeiras em relação à sua biomassa torrificada.

No estudo da literatura relacionado a densidade energética e o efeito da temperatura de torrefação, verificou-se o exemplo de madeiras de eucalipto. No trabalho de Pereira et al. (2016) há um aumento (entre 0,54 % e 21,41 %) enquanto que no estudo de Felfli (2003) há uma diminuição desta propriedade com o aumento da temperatura (entre 2,11 % e 13,99 %). No entanto, no trabalho de Felfli (2003), ao comparar a densidade energética de biomassas torrificadas que incluem processos de densificação (peletização ou briquetagem), esta sugere melhorias positivas, com aumentos entre 11,2 % e 19,8 %, em relação a esta propriedade energética da biomassa torrificada e 26,5 % em comparação com sua biomassa *in natura*.

Com isso, para trabalhos futuros, sugere-se a determinação da massa específica aparente da biomassa torrificada e o estudo de processos de torrefação aliados à densificação do resíduo de semente de guaraná. Para isso, tem-se a expectativa de que o incremento da densidade energética

impactará positivamente na padronização, armazenamento e manuseio da matéria-prima em processos de pirólise.

5.3 ESTUDO DA TORREFAÇÃO DA BIOMASSA

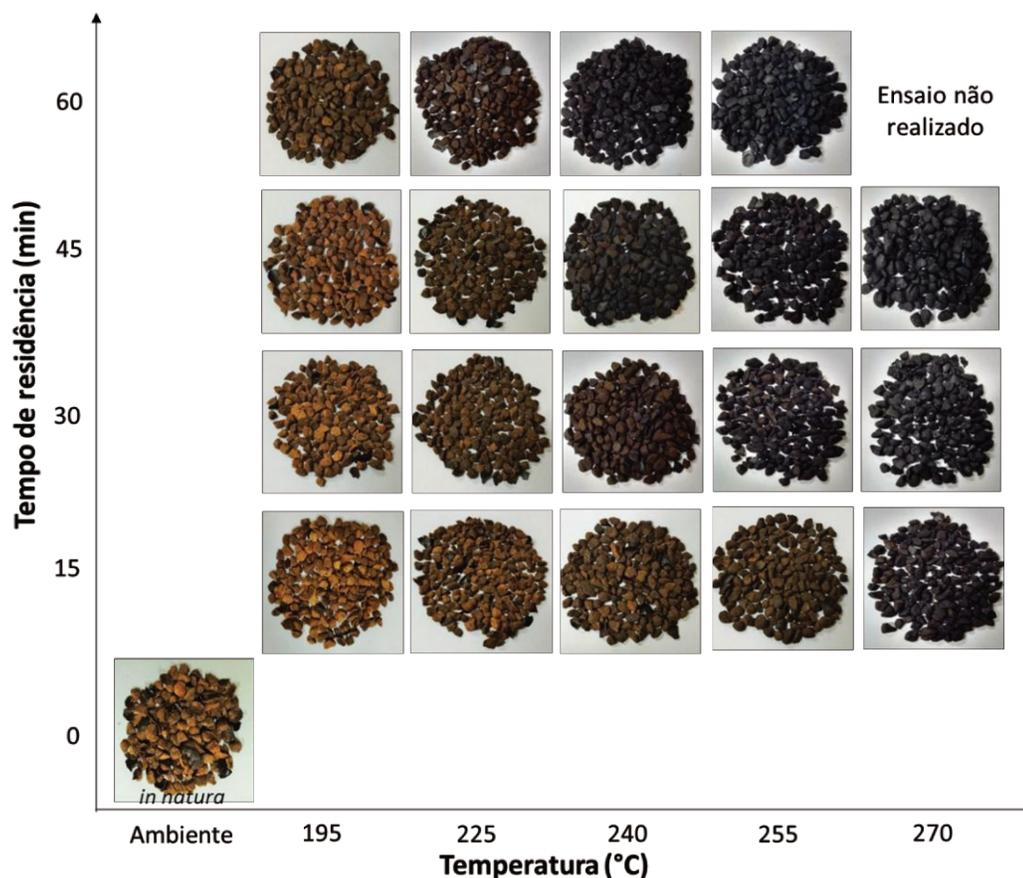
Os experimentos de torrefação foram feitos em duas etapas consecutivas. Na primeira etapa foram realizados ensaios na mufla (item 4.4), em duplicata, variando-se temperatura entre 195 °C, 225 °C, 255 °C e 270 °C, em tempos de residência entre 15-60 minutos. *A priori*, a análise desses experimentos em relação ao rendimento mássico do produto sólido, à razão do PCS e ao rendimento energético (a ser discutida no item 5.3.1) originou a segunda etapa dos experimentos de torrefação, na qual se selecionaram novos ensaios, os quais foram realizados a 240 °C entre 15-60 min, porém, apenas com três repetições para um ensaio para o ponto central (240 °C, 45 min). A partir de então, uma análise conjunta destas duas etapas de experimentos foi feita em um planejamento de face centrada com triplicata no ponto central.

5.3.1 Influência do tempo de residência e temperatura na torrefação na biomassa

Os impactos das variações de tempo de residência (15-60 min) e de temperatura (195-270 °C) na torrefação da biomassa podem ser visualizados na **Figura 5.4** e **Tabela 5.4**. Verifica-se na **Figura 5.4**, que a coloração das amostras torrificadas na temperatura de 195 °C não sofreram mudanças expressivas em relação à coloração da biomassa *in natura* no diâmetro médio de 2.817,0 µm. Nas demais temperaturas, entre 225 °C e 270 °C, a mudança na coloração da biomassa torrificada é progressiva com o aumento do tempo de residência, variando de marrom-escuro à preto. Esta mudança também foi relatada por Carrère et al. (2014) ao torrificar madeira, sementes de oliva, cascas de pinheiro e palha.

Avaliando-se a temperatura de 195 °C, o rendimento mássico (**Tabela 5.4**) reduziu 2,2 % (base seca) com o aumento do tempo de residência e obteve-se um incremento de apenas 1,9 % na razão do PCS ao final de 60 minutos. Com estes resultados, avalia-se que a esta temperatura os efeitos da torrefação não foram tão expressivos e a biomassa torrificada apresentou-se com características similares à biomassa *in natura*.

Figura 5.4 - Influência da temperatura e do tempo de residência na coloração do resíduo da semente de guaraná torreficado comparativo a biomassa *in natura* ($d_p = 2817,0 \mu\text{m}$)



As torrefações realizadas em 225 °C, 240 °C e 255 °C resultaram em decréscimos de rendimentos mássicos de até 9,5 %, 20,2 % e 33,6 % (base seca) ao final de 60 minutos, respectivamente. Nas mesmas temperaturas de operação, o sólido torreficado apresentou acréscimos de até 7 %; 18 % e 34 % na razão do PCS em relação à biomassa *in natura* ao final de 60 minutos de torrefação, respectivamente. A ampla variação dos rendimentos mássicos obtidos nas temperaturas de torrefação também pode ser atribuída ao fator tempo de residência. Uma vez que este fator equivale ao tempo de exposição da biomassa no interior da mufla, pode-se relacionar que quanto maior o tempo, maior a perda de massa envolvida no processo.

Para o tempo de residência de 15 minutos, analisando-se as temperaturas de operação entre 225 °C e 255 °C, do PCS pouco aumentou (entre 1 % e 4 %). Este fato demonstra que o tempo avaliado não foi suficiente para que o sólido se decompusesse termicamente durante a torrefação em sua plenitude provavelmente devido ao efeito de transferência de calor

intrapartícula. Vale destacar que o tempo de residência considerado para todos os ensaios incluiu o tempo que as amostras permaneceram dentro da mufla, incluindo tanto o tempo de aquecimento das amostras (antes da mufla, as amostras estavam a temperatura ambiente de $25 \pm 2,0$ °C) quanto o tempo das reações de torrefação.

Com relação à temperatura de 255 °C e 270 °C, os rendimentos mássicos foram menores que 65 % para amostras torrificadas com tempo de residência maior que 30 minutos (**Tabela 5.4**). Nestas condições de torrefação, observou-se a partir da **Figura 5.5a** que houve um decaimento excessivo do rendimento mássico, o qual pode ter ocorrido devido às possíveis reações exotérmicas que a biomassa apresenta nestas temperaturas.

A perda excessiva de massa em 255 °C e 270 °C (> 30 %) a partir de 30 minutos de torrefação demonstra que estas condições poderiam não ser adequadas ao tratamento térmico por antecipar as reações de decomposição dos principais componentes da biomassa que preferivelmente devem ocorrer no processo de pirólise. Ainda assim, a temperatura de 255 °C continuou sendo estudada na torrefação do resíduo de semente de guaraná por representar o limite máximo que a mesma poderia alcançar, sendo avaliada como uma torrefação mais severa, levando o material às propriedades químicas e térmicas relevantes para seu uso como biocombustível (ver item 5.3.3).

Em relação à investigação das reações de decomposição dos componentes da biomassa nas temperaturas de 255 °C e 270 °C sugere-se o monitoramento da temperatura do sólido no interior da mufla através de termopares acoplados a amostras, no interior do recipiente da **Figura 4.13**, a fim de determinar o perfil de temperatura da biomassa durante o processo de torrefação.

Acerca do perfil de temperatura da biomassa, a adição de termopares no recipiente de torrefação possibilitaria corroborar o efeito das reações exotérmicas da pirólise da hemicelulose ao possibilitar o acompanhamento do aumento da temperatura na superfície da biomassa durante a torrefação. Segundo Doddapaneni et al. (2016) e Stenseng et al. (2001), reações de pirólise da hemicelulose e da lignina são predominantemente exotérmicas enquanto que as reações de pirólise da celulose são predominantemente endotérmicas, assim, sugerem-se futuros experimentos em Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em atmosfera inerte e dinâmica com as amostras de resíduo de semente de guaraná para verificar tal comportamento.

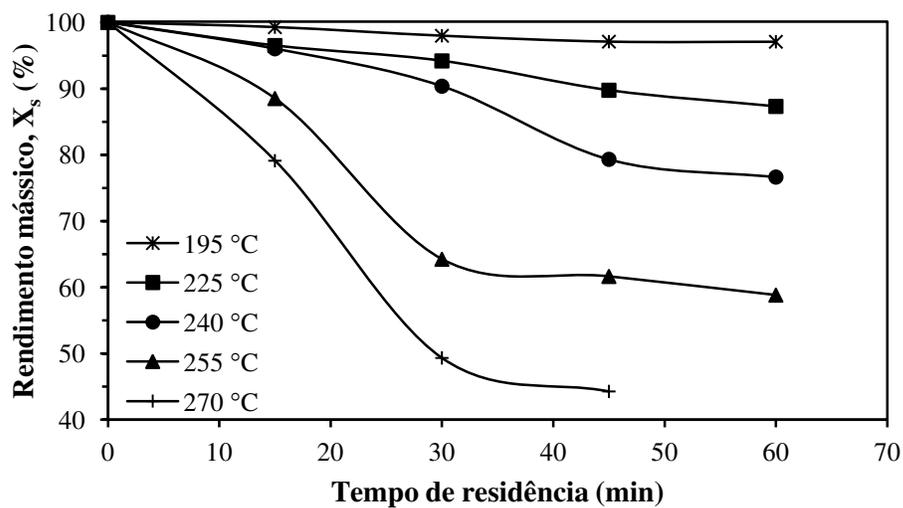
Para fins comparativos, a **Figura 5.5** representa a influência do tempo de residência e temperatura na biomassa torrificada no rendimento mássico, na razão do PCS e no rendimento energético.

Tabela 5.4 -Resultados experimentais do rendimento mássico do produto sólido (X_s), poder calorífico superior (PCS), razão do PCS (PCS_t/PCS_o) e rendimento energético (Y_e) do resíduo da semente de guaraná torrificado em mufla ($d_p = 2.817,0 \mu\text{m}$)

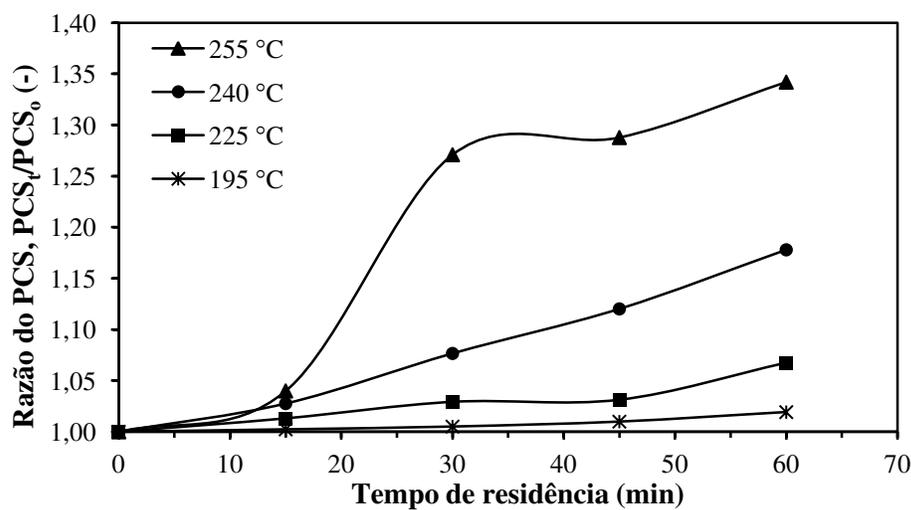
Ensaio	Fatores		Respostas (base seca)			
	Temperatura (°C)	Tempo (min)	X_s (%)	PCS (MJ/kg)	PCS_t/PCS_o (-)	Y_e (%)
1	195	15	99,28	18,56 ± 0,01	1,00 ± 0,00	99,51
2	195	30	97,99	18,61 ± 0,27	1,00 ± 0,01	98,48
3	195	45	97,10	18,69 ± 0,08	1,01 ± 0,01	98,57
4	195	60	97,08	18,87 ± 0,07	1,02 ± 0,00	98,94
5	225	15	96,50	18,76 ± 0,12	1,01 ± 0,01	98,24
6*	225	30	94,19	19,05 ± 0,06	1,03 ± 0,00	98,05
7*	225	45	89,75	19,09 ± 0,17	1,03 ± 0,01	96,61
8*	225	60	87,31	19,76 ± 0,14	1,07 ± 0,01	95,10
9	240	15	96,02	19,02 ± 0,02	1,03 ± 0,00	98,67
10*	240	30	90,37	19,93 ± 0,10	1,08 ± 0,01	97,29
11*	240	45	83,97	20,74 ± 0,05	1,12 ± 0,06	94,06
12*	240	45	74,10	22,26 ± 0,78	1,20 ± 0,04	89,10
13*	240	45	79,88	20,76 ± 0,67	1,12 ± 0,04	89,56
14*	240	60	76,64	21,81 ± 0,11	1,18 ± 0,01	90,28
15	255	15	88,50	19,25 ± 0,27	1,04 ± 0,01	92,04
16*	255	30	64,22	23,53 ± 0,15	1,27 ± 0,01	81,63
17*	255	45	61,62	23,84 ± 0,00	1,29 ± 0,00	79,35
18*	255	60	58,80	24,84 ± 0,74	1,34 ± 0,04	78,91
19	270	15	79,11	n.d.	n.d.	n.d.
20	270	30	49,31	n.d.	n.d.	n.d.
21	270	45	44,25	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. não determinado;* usados no planejamento experimental de face centrada com triplicata no ponto central.

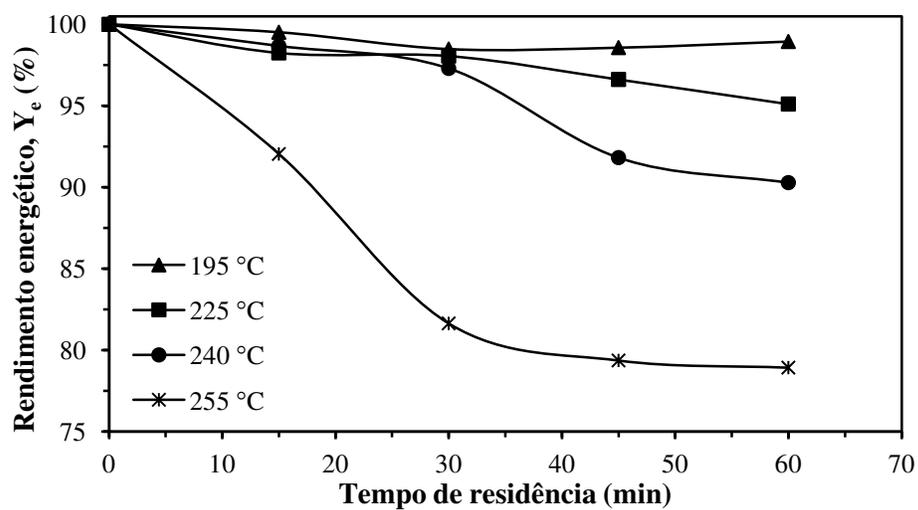
Figura 5.5 - Influência do tempo de residência e temperatura na biomassa torrificada



(a)
Rendimento mássico



(b)
Razão do PCS
 PCS_t/PCS_0



(c)
Rendimento energético

Na **Figura 5.5a-b** observa-se que há uma tendência inversamente proporcional entre o rendimento mássico e a razão do PCS com o aumento da severidade das condições de torrefação (maiores temperaturas e maiores tempos de residência). Isso porque estas variáveis de operação favorecem a formação de componentes pela reação detentoras de ligação éter e carbono-carbono. Estas ligações, quando rompidas, liberam mais energia e impactam no aumento do PCS da biomassa torrificada (CHIN et al., 2013).

Para expressar a relação entre o rendimento mássico e da razão do PCS, elaborou-se a **Figura 5.5c** para examinar os dados do rendimento energético da biomassa torrificada. Nesta figura, o rendimento energético das amostras torrificadas indicou que as temperaturas de torrefação entre 195 °C e 240 °C mantiveram-se cerca de 90 %, no tempo de residência máximo de 60 minutos. Para a maior temperatura selecionada (255 °C), o rendimento energético decresceu em até 14,4 %. Esta tendência também foi observada por Kim et al. (2012) ao torreficar madeira de álamo amarelo (*Liriodendron tulipifera*) entre 240 °C a 280 °C por 30 minutos.

Com base nos resultados de rendimento mássico, razão do PCS e rendimento energético, decidiu-se avaliar o comportamento da torrefação entre as temperaturas de 225 °C, 240 °C e 255 °C e tempos de residência de 30, 45 e 60 minutos mediante análise estatística destas variáveis de processo. Para isso, optou-se por utilizar um planejamento de face centrada com triplicata no ponto central, e será discutido no item 5.3.2.

5.3.2 Avaliação estatística das variáveis do processo de torrefação

A fim de avaliar diferenças estatísticas entre os efeitos da temperatura de 225 °C, 240 °C e 255 °C e do tempo de residência de 30, 45 e 60 minutos de torrefação, um planejamento de face centrada com triplicata no ponto central foi realizado. Os dados dos 11 ensaios analisados neste planejamento encontram-se destacados em negrito na **Tabela 5.4**, correspondentes aos ensaios: 6-8, 10-14, 16-18.

Assim, por meio do *software* STATISTICA, os efeitos das variáveis independentes (temperatura e tempo de residência) foram avaliados em relação às variáveis dependentes, rendimento mássico, razão do PCS e o rendimento energético, conforme apresentado na **Figura 5.6**. Nesta figura, confirmam-se as tendências já reveladas pela **Figura 5.5** as quais indicam que o rendimento mássico e rendimento energético decrescem com o aumento da temperatura e com tempo enquanto que a razão do PCS aumentou proporcionalmente.

Ao comparar as **Figuras 5.6a-5.6c** observa-se ainda que o rendimento mássico é semelhante ao rendimento energético. Isso implica dizer que a massa perdida durante o processo de torrefação teve maior influência sobre o rendimento energético do que o ganho do poder calorífico.

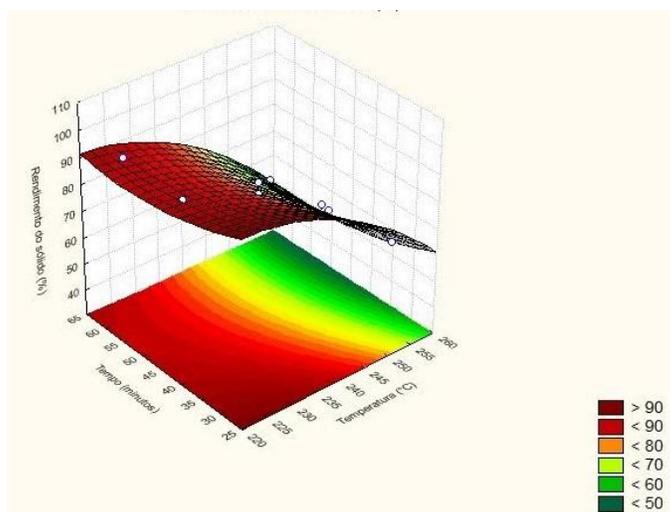
Pelo *software* STATISTICA também é possível obter a significância das interações entre as variáveis independentes do modelo quadrático, conforme apresentado na **Tabela 5.5**. Desse modo, constatou-se que somente a temperatura linear (X_1) foi que exerceu influência na torrefação. Isso porque somente o efeito principal da temperatura é que apresentou valores significantes (p -valor $\leq 0,05$) a um nível de 95 %.

Tabela 5.5 - Significância das interações e dos efeitos da temperatura e do tempo de residência de torrefação dados pelo programa STATISTICA

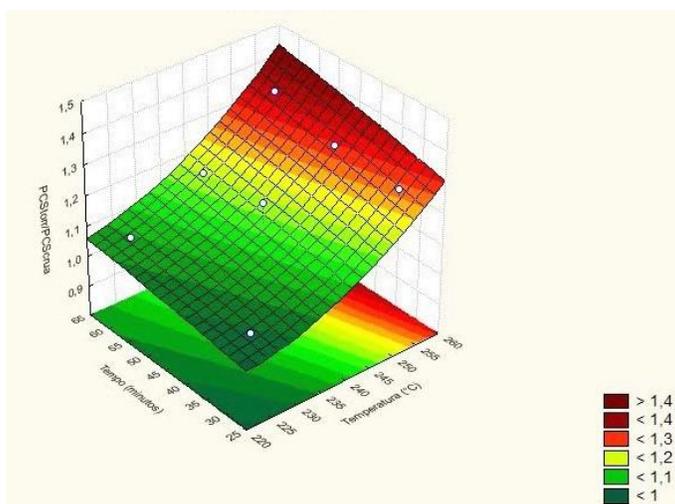
Efeito	<i>p</i> -valor da variável dependente		
	Rendimento mássico	Razão do PCS	Rendimento energético
X_1 : Temperatura	0,017	0,022	0,020
X_1^2 : Temperatura ²	0,241	0,363	0,106
X_2 : Tempo	0,205	0,198	0,308
X_2^2 : Tempo ²	0,480	0,942	0,276
$X_1.X_2$: Temperatura. Tempo	0,852	0,739	0,674

Uma vez que somente a temperatura (X_1) foi significativa, esta passou a ser a única variável independente no modelo estatístico e desprezou-se os coeficientes dos termos X_1^2 , X_2 , X_2^2 e $X_1.X_2$ do modelo quadrático, resultando em modelos lineares, como apresentado na **Tabela 5.6**. Nesta tabela, verifica-se que os modelos matemáticos lineares apresentaram R^2 entre 0,77 e 0,85, razoavelmente adequado aos dados reais. Para avaliar os modelos lineares, uma Análise de Variância (ANOVA) foi realizada, obtendo-se os dados apresentados na **Tabela 5.7**.

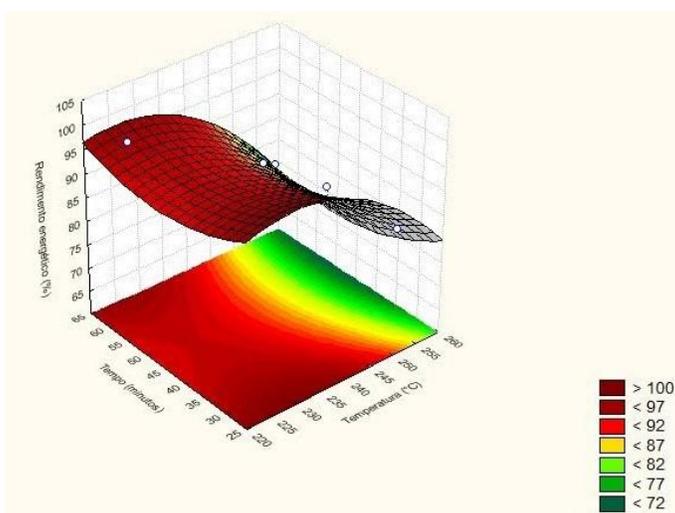
Figura 5.6 - Curvas de superfície gerados pelo software STATISTICA: (a) rendimento mássico do produto sólido, (b) razão do PCS e, (c) rendimento energético



(a) Rendimento mássico



(b) Razão do PCS
(PCS_t/PCS_0)



(c) Rendimento energético

Tabela 5.6 - Modelos estatísticos lineares de torrefação do resíduo da semente de guaraná em função da temperatura de torrefação

Resposta	Modelo estatístico	R ²
Y _A : Rendimento mássico (%)	$Y_A = 78,58_{(\pm 6,43)} - 15,03_{(\pm 8,71)} \cdot X_1$	0,85
Y _B : Razão do PCS (-)	$Y_B = 1,16_{(\pm 0,06)} + 0,13_{(\pm 0,08)} \cdot X_1$	0,85
Y _C : Rendimento energético (%)	$Y_C = 89,78_{(\pm 3,55)} - 7,81_{(\pm 4,81)} \cdot X_1$	0,77

Tabela 5.7 - Análise de variância (ANOVA) para os modelos lineares do rendimento mássico do produto sólido, razão do PCS e rendimento energético da biomassa torrificada

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática
<i>Rendimento mássico</i>			
Regressão	1.354,6	1	1.354,6
Residual	242,9	9	26,9
Falta de ajuste	193,8	7	27,7
Puro erro	49,2	2	24,6
Total	1.597,6	10	-
% Variação aplicada:	84,8	-	-
% Variação máxima:	96,9	-	-
<i>Razão do PCS</i>			
Regressão	0,099	1	0,099
Residual	0,017	9	0,002
Falta de ajuste	0,013	7	0,002
Puro erro	0,004	2	0,002
Total	0,116	10	-
% Variação aplicada:	85,12	-	-
% Variação máxima:	96,19	-	-
<i>Rendimento energético</i>			
Regressão	366,3	1	366,3
Residual	108,4	9	12,0
Falta de ajuste	93,4	7	13,3
Puro erro	15,0	2	7,5
Total	474,8	10	-
% Variação aplicada:	77,16	-	-
% Variação máxima:	96,83	-	-

Com os dados de ANOVA (**Tabela 5.7**) é possível realizar o teste F, que é um teste de hipóteses para averiguar a significância e o ajuste dos modelos lineares. Os parâmetros de avaliação usados para o teste podem ser encontrados na **Tabela 5.8**. Os F1 calculados para os três modelos foram maiores que o F1 tabelado (BARROS NETO et al., 2010), o que indica que o modelo linear é significativo na região estudada com 95 % de confiança. Os F2 calculados para os três modelos foram menores que o F2 tabelado (BARROS NETO et al., 2010), indicando que os modelos estão ajustados.

Ao verificar o bom ajuste dos modelos lineares avaliados pelos testes F (**Tabela 5.8**), considera-se que os experimentos de torrefação da biomassa, na faixa de temperatura e tempo de residência estudados, são aceitáveis para prever os valores de rendimento mássico, razão do PCS e do rendimento energético. Em conclusão, a temperatura foi a variável de maior influência na torrefação, similarmente ao que foi observado no trabalho de Felfli et al. (2005), no qual torrificaram-se briquetes de madeira entre 220 °C e 270 °C e tempo entre 30 e 90 minutos.

Tabela 5.8 - Parâmetros de avaliação dos modelos lineares pelo teste F

Modelo linear	Avaliação da regressão		Avaliação da falta de ajuste	
	F1 calculado	F1 tabelado*	F2 calculado	F2 tabelado*
Rendimento mássico	50,18	5,12	3,94	19,35
Razão do PCS	51,47		0,83	
Rendimento energético	30,40		1,78	

*Fonte: Barros Neto et al. (2010)

De acordo com a recomendação por Van der Stelt et al. (2011), biomassas torrificadas com rendimentos mássico e energético em torno de 70 % e 90 %, respectivamente, podem constituir um biocombustível sólido com características satisfatórias para aplicações energéticas. Com base nessas informações juntamente com a constatação que o tempo não foi a variável mais influente, três biomassas torrificadas foram pré-selecionadas a fim de avaliar o efeito da temperatura na torrefação em relação à análise imediata e à análise termogravimétrica, sendo estas: 225 °C por 30 minutos, 240 °C por 45 minutos e 255 °C por 30 minutos.

Para que a biomassa torrificada possa ser utilizada para obtenção de bio-óleo através de processo de pirólise faz-se necessário que a mesma não tenha sofrido intensamente o processo de volatilização durante a torrefação.

5.3.3 Determinação das propriedades das biomassas torrificadas

Após a escolha das melhores condições de torrefação (225 °C, 30 min; 240 °C, 45 min; 255 °C, 30 min) foram determinadas suas propriedades térmicas. Os resultados das caracterizações estão na **Tabela 5.9**. Em relação à **análise imediata**, pode-se verificar o aumento do teor de carbono fixo, de 16 a 32 %, com o aumento da temperatura de torrefação. Por outro lado, o teor de voláteis foi inversamente proporcional ao aumento da temperatura de torrefação, corroborando com dados encontrados em outros trabalhos da literatura (ARIAS et al., 2008; FELFLI et al., 2005; ZHENG et al., 2012).

A menor proporção do teor de voláteis das biomassas torrificadas pode estar relacionada a um menor rendimento de bio-óleo em um processo de pirólise rápida. Alguns trabalhos atribuem esta característica às reações de decomposição da celulose com a formação de reações de reticulação da celulose, que formam um componente mais estável e favorece a formação do produto sólido (CHIN et al., 2013; SCHEIRS et al., 2001). Por outro lado, o sólido formado pela torrefação apresenta-se como um biocombustível interessante para aplicação em pirólise rápida por fornecer um bio-óleo de melhor qualidade, principalmente devido ao maior poder calorífico e menor teor de água (ZHENG et al., 2012)

Comparando-se os resultados da **análise elementar** da biomassa torrificada (**Tabela 5.9**) com os obtidos para a biomassa *in natura* (**Tabela 5.1**), verificou-se que a torrefação impactou em um aumento no teor de carbono em 17 % e diminuição dos teores de hidrogênio (3,21 %) e nitrogênio (7,09 %) atribuídos às reações de decomposição e produção de voláteis durante o processo. Estes resultados influenciaram diretamente na proporção entre os elementos químicos na obtenção da fórmula empírica para ser utilizada para cálculos estequiométricos em processos de termoconversão, a qual nos forneceu a relação $C_{4,05}H_{6,23}N_{0,10}O_{2,60}$.

Com os dados da análise elementar, foi possível analisar as **razões atômicas** de H/C e O/C das biomassas torrificadas (**Tabela 5.9**) as quais foram menores que as razões atômicas da biomassa *in natura* (**Tabela 5.1**). Isto representa mais um indicativo de que a torrefação de

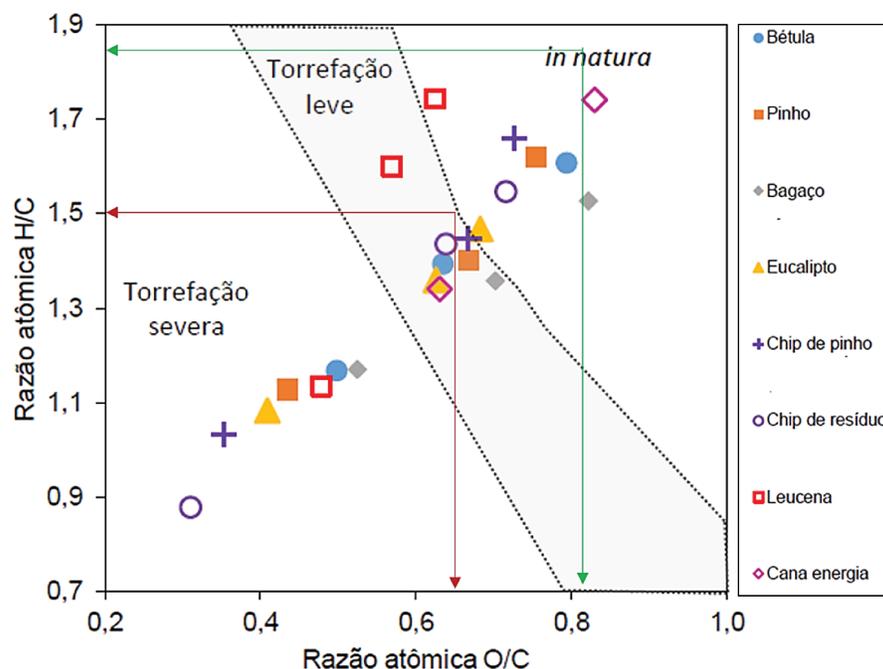
resíduo e semente de guaraná melhorou a propriedade energética da biomassa. Os valores obtidos podem ser melhor comparados com outras biomassas no Diagrama de Van Krevelen (**Figura 5.7**) elaborado por Guimarães (2016). Na **Figura 5.7**, indicada por setas verdes no gráfico, está o resíduo de semente de guaraná *in natura*, o qual ficou na região menos energética. Já o resíduo de semente de guaraná torrificado, indicado por setas vermelhas, apresentou melhor desempenho que *in natura*, mantendo-se entre biomassas torrificadas como chip de pinho e chip de resíduos (225 °C, 30 min), pinho (230 °C, 60 min), bétula (230 °C, 120 min) e cana energia (230 °C, 45 min).

Tabela 5.9 - Resultados das propriedades químicas e térmicas de biomassas torrificadas para o diâmetro médio 2.817,0 µm

	225 °C, 30 min (T225)	240 °C, 45 min (T240)	255 °C, 30 min (T255)
Rendimento energético (%)	98,05	91,83	81,63
Análise imediata (% m/m, base seca)			
Teor de Materiais Voláteis	83,23 ± 0,68	73,93 ± 0,62	65,77
Teor de Cinzas	1,42 ± 0,27	2,07 ± 0,34	1,95
Teor de Carbono fixo	16,21 ± 0,80	24,00 ± 0,28	32,28
Análise elementar (% m/m, base seca)			
Teor de Carbono (C)	n.d.	48,64 ± 0,18	n.d.
Teor de Hidrogênio (H)	n.d.	6,23 ± 0,11	n.d.
Teor de Nitrogênio (N)	n.d.	1,41 ± 0,01	n.d.
Teor de Oxigênio (O)	n.d.	41,65 ± 0,06	n.d.
Teor de Cinzas	1,42 ± 0,27	2,07 ± 0,34	1,95
Razão atômica (% , base seca)			
H/C	n.d.	1,54 ± 0,03	n.d.
O/C	n.d.	0,64 ± 0,00	n.d.
Poder calorífico superior (MJ/kg) base seca:	19,05 ± 0,06	20,74 ± 0,03	23,53 ± 0,15
Poder calorífico inferior (MJ/kg) base seca			
Equação usada por Bizzo e Sánchez (2010)	n.d.	19,38 ± 0,02	n.d.
Equação de Mendeleev (1949)	n.d.	18,37 ± 0,04	n.d.

n.d.: não determinado

Figura 5.7 - Diagrama de Van-Krevelen para as razões atômicas H/C e O/C para diferentes biomassas *in natura* torrificadas



Fonte: Adaptado de Guimarães (2016)

Como já discutido anteriormente (item 5.3.1), a torrefação influenciou positivamente o **PCS** do produto sólido, aumentando-o conforme o aumento da temperatura de processo. Além disso, verificou-se que o **PCI** também foi aumentado em relação a biomassa *in natura*.

5.4 ANÁLISES DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DAS BIOMASSAS *IN NATURA* E TORRIFICADAS

5.4.1 Perfil de decomposição térmica da biomassa *in natura* em atmosfera de nitrogênio

Para melhor avaliar a reação de decomposição térmica do resíduo de semente de guaraná, dividiu-se a perda de massa com a temperatura em três regiões, de acordo com o perfil do comportamento térmico da biomassa. A **Tabela 5.10** apresenta os dados de perda de massa para cada região para facilitar a comparação. Também nas **Figuras 5.8a** e **5.8b** apresentam os resultados das curvas termogravimétricas normalizadas (W) e sua derivada (dW/dt) obtidos em

três taxas de aquecimento (5, 10 e 15 °C/min). Outra forma de representação é através da perda de massa normalizada em função do tempo (**Figura 5.8c**).

Tabela 5.10 - Perda de massa da biomassa não torrificada e sólida remanescente para diferentes taxas de aquecimento utilizando a atmosfera de nitrogênio

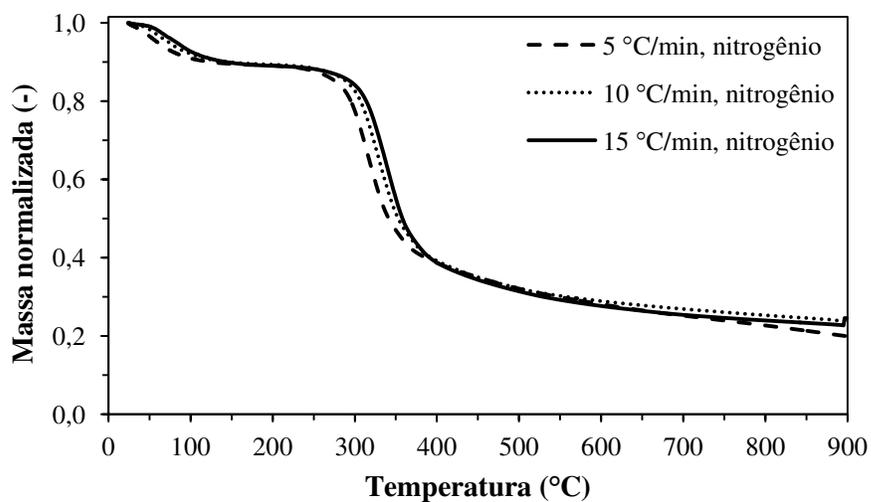
Taxa de aquecimento (°C/min)	Perda de massa (% m/m)			Sólido remanescente (% m/m)
	I 25 - 200 °C	II 200 – 400 °C	III 400 – 900 °C	
5	10,91	50,46	18,72	19,91
10	10,72	50,19	15,25	23,84
15	10,97	50,29	14,18	24,56

A região I compreendeu a faixa de temperatura até 200 °C, na qual ocorre a etapa de secagem do material, incluindo a perda de umidade e de compostos de baixo peso molecular (GARCÍA-MARAVÉ et al., 2013; LASODE et al., 2014). Nesta fase houve perda de aproximadamente 11 % da massa total.

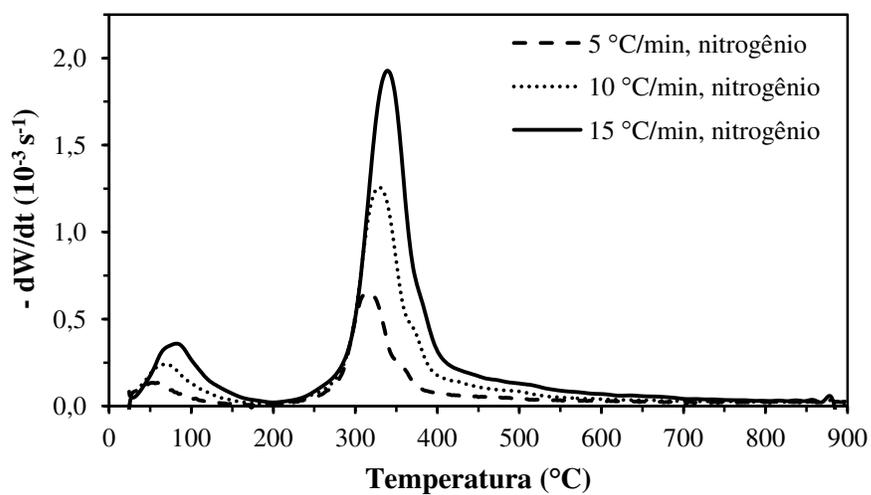
A região II, a qual representa a faixa de temperatura entre 200 e 400 °C, correspondeu à maior perda de massa em todas as taxas de aquecimento testadas (> 50% em massa dos voláteis liberados), sendo denominada etapa de volatilização neste trabalho. Raveendran et al. (1996), Yang et al. (2007) e Lasode et al. (2014) afirmaram que os voláteis de baixo peso molecular são volatilizados nesta faixa, ocorrendo a decomposição de hemicelulose e celulose, e a decomposição parcial da lignina. A produção de voláteis nesta etapa compõe a maior parte dos produtos gasosos condensáveis (fração líquida) e não condensáveis (fração gasosa) inerentes a um processo de pirólise (DI BLASI, 2008).

Destaca-se ainda que na região II as curvas de dW/dt (**Figura 5.8b**) apresentaram um pico individual entre 300 - 400 °C, o qual correspondeu à sobreposição das decomposições de celulose e hemicelulose. O mesmo fenômeno foi observado por Nascimento (2012) com o ouriço de sapucaia em uma faixa de temperatura similar.

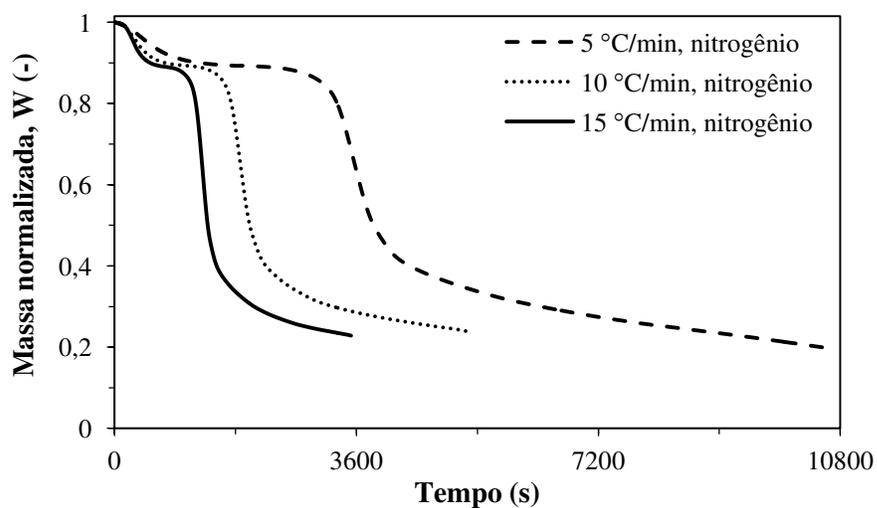
Figura 5.8 - Curvas termogravimétricas do resíduo da semente de guaraná: massa normalizada (a) e derivada da massa normalizada (b) em função da temperatura; e, massa normalizada em função do tempo (c)



(a)



(b)



(c)

A região III envolveu temperaturas maiores que 400 °C, sendo denominada etapa de carbonização, na qual Luengo et al. (2008) atribui à formação de vapores orgânicos condensáveis, alguns hidrocarbonetos e principalmente a conversão lenta da lignina, devido a sua maior complexidade química (CHEN et al., 2014b; STEFANIDIS et al., 2014; YANG et al., 2007). O sólido residual, composto pelo carvão e cinzas, variou entre 19,91 - 24,56 % dentre as taxas de aquecimento testadas em atmosfera de nitrogênio.

5.4.1.1 Influência da taxa de aquecimento

Comparando as curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera de nitrogênio em relação à variação da taxa de aquecimento (**Figura 5.8**), verificou-se que os perfis do comportamento térmico da decomposição foram semelhantes para as três regiões avaliadas. Com relação às curvas DTG da **Figura 5.8b**, observou-se que, particularmente a região III correspondente à carbonização da biomassa, apresentou uma cauda mais acentuada acima dos 400 °C com o aumento da taxa de aquecimento. Tal comportamento pode ter ocorrido em razão da lignina apresentar menor reatividade na reação de decomposição térmica em uma ampla faixa de temperatura (YANG et al., 2007).

Sabendo-se que o maior tempo de residência da biomassa para a reação de decomposição térmica ocorreu na taxa de 5 °C/min (**Figura 5.8c**), pode-se estimar que este fator favoreceu a ocorrência de mais reações de decomposição do que as taxas de 10 e 15 °C/min. Conseqüentemente, também para a taxa de 5 °C/min, o sólido obtido ao final da decomposição térmica alcançou o menor rendimento em massa causado pela maior produção de voláteis.

5.4.2 Perfil de decomposição térmica de biomassas torrificadas

5.4.2.1 Influência da temperatura de torrefação na reatividade do produto sólido

Para avaliar o efeito da temperatura de torrefação no produto sólido, análises termogravimétricas dinâmicas em atmosfera de nitrogênio foram realizadas utilizando amostras torrificadas a 225 °C por 30 minutos (T225), 240 °C por 45 minutos (T240) e 255 °C por 30 minutos (T255). Para isso, apenas uma taxa de aquecimento foi utilizada (15 °C/min), por oferecer o menor tempo de análise. Além disso, a seleção destas amostras foi baseada no

planejamento experimental e no em seu rendimento energético, o qual situou-se entre 81,63 % e 98,05 % (**Tabela 5.9**, item 5.3.3).

As perdas de massa distribuídas nas três regiões (secagem, pirólise e carbonização) foram apresentadas na **Tabela 5.11** e as curvas normalizadas de TG/DTG das biomassas *in natura* e torrificadas foram apresentadas na **Figura 5.9**.

Tabela 5.11 - Perda de massa da biomassa *in natura* (não torrificada) e torrificada, e sólido remanescente utilizando a atmosfera de nitrogênio ($\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C/min}$)

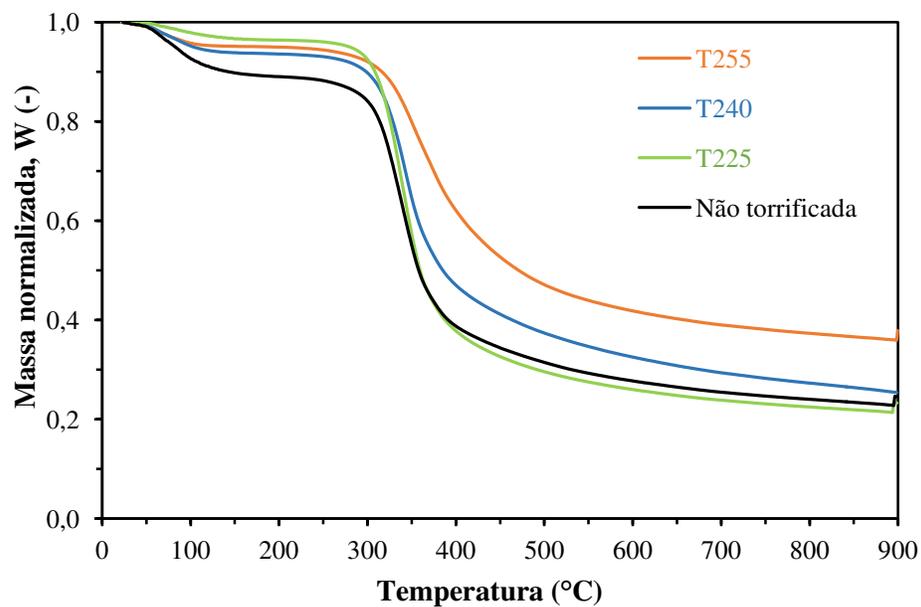
Biomassa	Perda de massa (% m/m) por faixa de temperatura			Sólido remanescente (% m/m)
	I	II	III	
	25 - 200 °C	200 – 400 °C	400 – 900 °C	
<i>In natura</i> (não torrificada)	10,97	50,29	14,18	24,56
Torrificada (225 °C, 30 min)	3,65	58,50	14,56	23,29
Torrificada (240 °C, 45 min)	6,46	46,52	21,64	25,38
Torrificada (255 °C, 30 min)	5,03	33,04	24,06	37,88

Analisando-se a **Tabela 5.11**, na região I, correspondente à secagem ($< 200 \text{ }^\circ\text{C}$) das amostras torrificadas, menores perdas de massa foram observadas se comparadas à amostra *in natura*. Isso indica que a torrefação contribuiu para a ocorrência de reações de desidratação, volatilização de componentes como extrativos da biomassa, bem como despolimerização parcial da hemicelulose, conforme relatado no trabalho de revisão de Tumuluru et al. (2011).

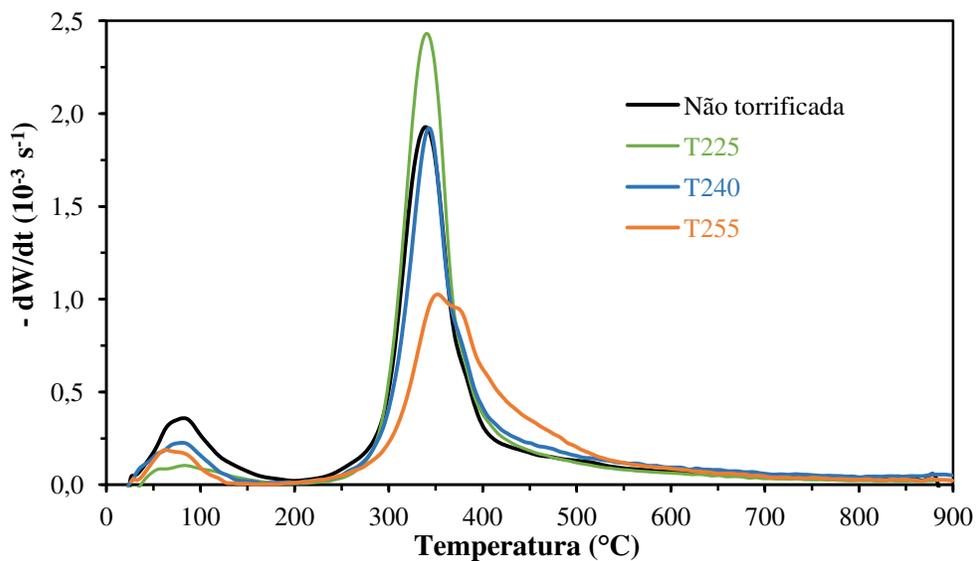
Verificou-se ainda que menores perdas de massa (TG normalizada) foram registradas para a região II que foram inversamente proporcionais ao aumento da temperatura de torrefação (**Tabela 5.11**). As curvas normalizadas de DTG da região II (**Figura 5.9b**) das biomassas torrificadas também demonstraram que quanto maior a temperatura de torrefação, menores os picos de DTG registrados durante a decomposição térmica, representando menores velocidades de reação.

No entanto, o oposto ocorreu para a região III, onde houve uma maior perda de massa com aumento da temperatura de torrefação, refletindo-se em um aumento gradativo na “cauda” da DTG. Essa proporcionalidade sugere que os materiais torrificados apresentaram menores proporções dos principais componentes que atuam no processo de volatilização da biomassa na etapa de pirólise.

Figura 5.9 - Curvas termogravimétricas normalizadas de TG (a) e DTG (b) do resíduo da semente de guaraná torreficado e *in natura* (não torreficado) em atmosfera de nitrogênio ($\beta= 15$ °C/min)



(a)



(b)

Particularmente a biomassa T225, quando comparada à biomassa *in natura*, apresentou um pico maior de DTG normalizada, registrado na região II (**Figura 5.9b**), diferentemente das biomassas T240 e T255. Por outro lado, a torreficada T255 apresentou uma diminuição significativa do pico da DTG na região de decomposição entre 200 e 400 °C, na qual atribui à maior decomposição de hemicelulose e celulose. Notou-se ainda uma cauda maior na DTG na faixa de temperatura entre 400 e 900 °C com a maior perda de massa, 33,04 % (**Tabela 5.11**).

Isso nos permite sugerir que T255 já havia perdido grande parte da sua hemicelulose, celulose e parte da lignina durante a torrefação na mufla, que contribuíram para reações mais intensas de carbonização durante a decomposição térmica no TGA. Como resultado final, houve a formação do maior resíduo sólido remanescente com aproximadamente 54 % a mais que o sólido da biomassa *in natura*.

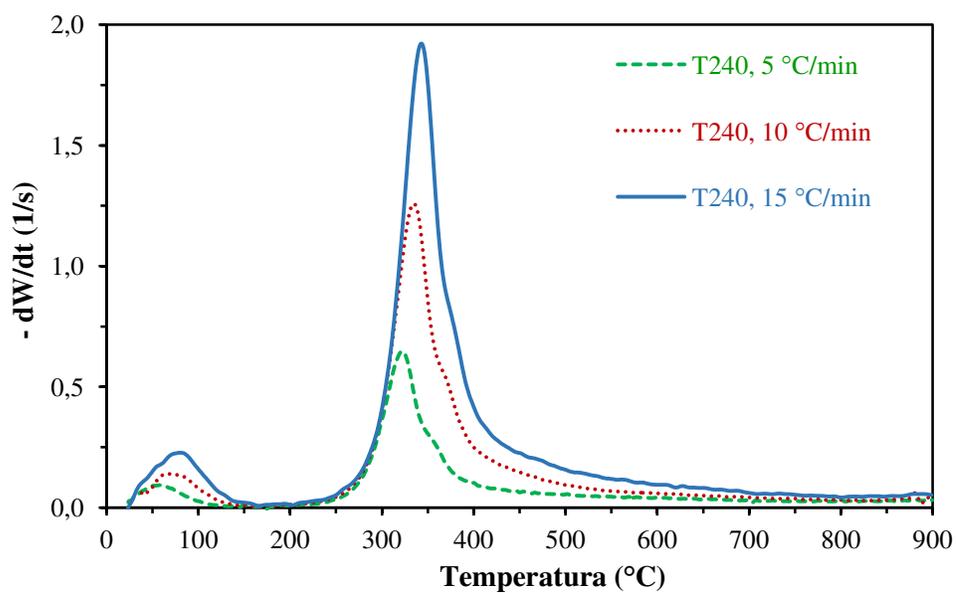
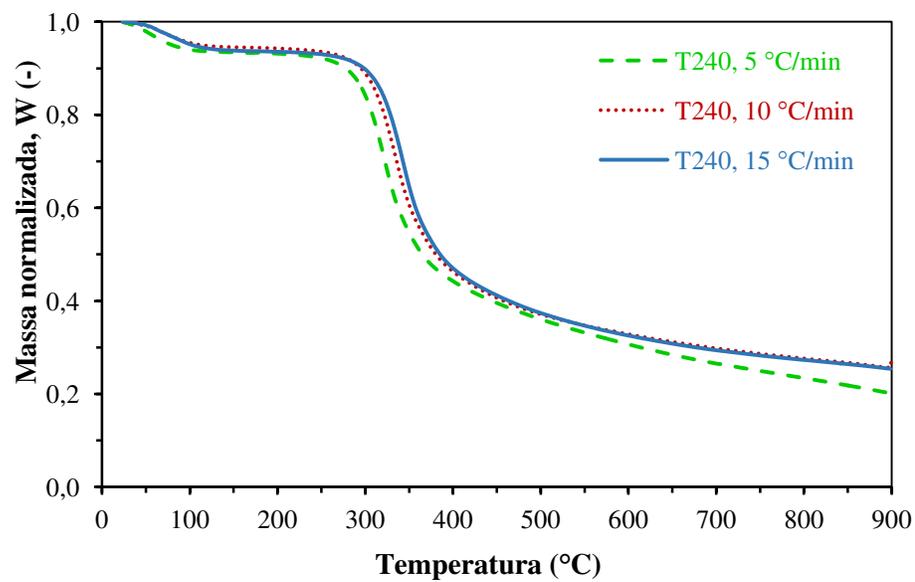
5.4.2.2 Perfil de decomposição térmica da biomassa torrificada a 240 °C por 45 min variando-se a taxa de aquecimento

As curvas termogravimétricas normalizadas obtidas para a biomassa torrificada a 240 °C por 45 min (T240) em três taxas de aquecimento foram representadas na **Figura 5.10**. As perdas de massa nas três regiões consideradas pela termogravimetria apresentadas na **Tabela 5.12**. Observa-se que não houve modificações no perfil de decomposição térmica de T240 com a variação das taxas levando a resultados similares aos da biomassa *in natura* (**Figura 5.8**).

Tabela 5.12 - Perda de massa da biomassa torrificada a 240 °C, 45 min e sólido remanescente em atmosfera de nitrogênio

Taxa de aquecimento (°C/min)	Perda de massa (% m/m) por faixa de temperatura			Sólido remanescente (% m/m)
	I	II	III	
	25 – 200 °C	200 – 400 °C	400 – 900 °C	
5	6,85	48,90	22,17	22,08
10	5,70	47,97	20,72	25,61
15	6,46	46,52	21,64	25,38

Figura 5. 10 - Curvas termogravimétricas normalizadas de TG (a) e DTG (b) do resíduo da semente de guaraná torrificado a 240 °C,45 minutos em atmosfera de nitrogênio



5.5 ANÁLISE CINÉTICA DA BIOMASSA *IN NATURA*

5.5.1 Determinação da energia de ativação aparente pelo método isoconversional de Coats-Redfern modificado para biomassa *in natura*

Para a primeira estimativa da energia de ativação referente ao processo de pirólise, aplicou-se o método global e isoconversional de Coats-Redfern modificado. Para isso foram selecionados os dados das curvas TG/DTG obtidas nas três taxas de aquecimento (5, 10 e 15 °C/min) entre a faixa de W entre 0,90 e 0,38 correspondente à maior faixa de decomposição térmica da biomassa em relação aos seus principais componentes, a saber: hemicelulose, celulose e parte da lignina.

Desse modo, foram calculadas as conversões discretizadas entre 0 e 1 com incrementos de 0,05 na faixa de dados experimentais, $0,38 < W < 0,90$, para obtenção das equações da reta para cada conversão (α) discretizada. As regressões lineares destas retas foram representadas na **Figura 5.11** por meio das quais se obtiveram os parâmetros da equação da reta apresentado pela **Tabela 5.13**. A partir desta, pode-se verificar que os coeficientes angulares (m) foram próximos e tenderam a um paralelismo obtido em cada nível de conversão, como é esperado para métodos isoconversionais (BARONI et al., 2016). Mas observam-se diferentes reações acontecendo com os diferentes distanciamentos entre as retas. A partir das linearizações, foi possível obter as energias de ativação para cada α discretizada.

Assim, pode-se construir a **Figura 5.12** que representa a evolução da energia de ativação calculada em função da conversão. Observando-se os valores das energias de ativação obtidas na faixa de conversão entre 0,10 e 0,80 e as curvas representativas das taxas de conversão experimentais para cada taxa de aquecimento, constata-se que a distribuição de energia correspondeu bem aos dados experimentais para a região de maior decomposição térmica. Os coeficientes de correlação (R^2) nesta mesma faixa de conversão foram maiores que 0,99 (**Tabela 5.13**).

Figura 5.11 - Linearizações obtidas a partir do modelo de Coats-Redfern modificado para biomassa *in natura*

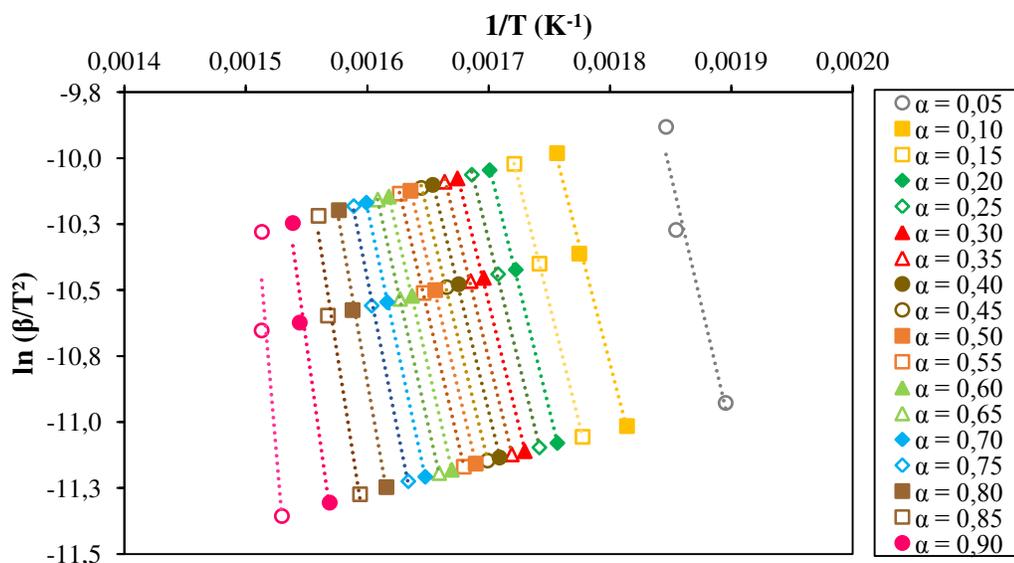
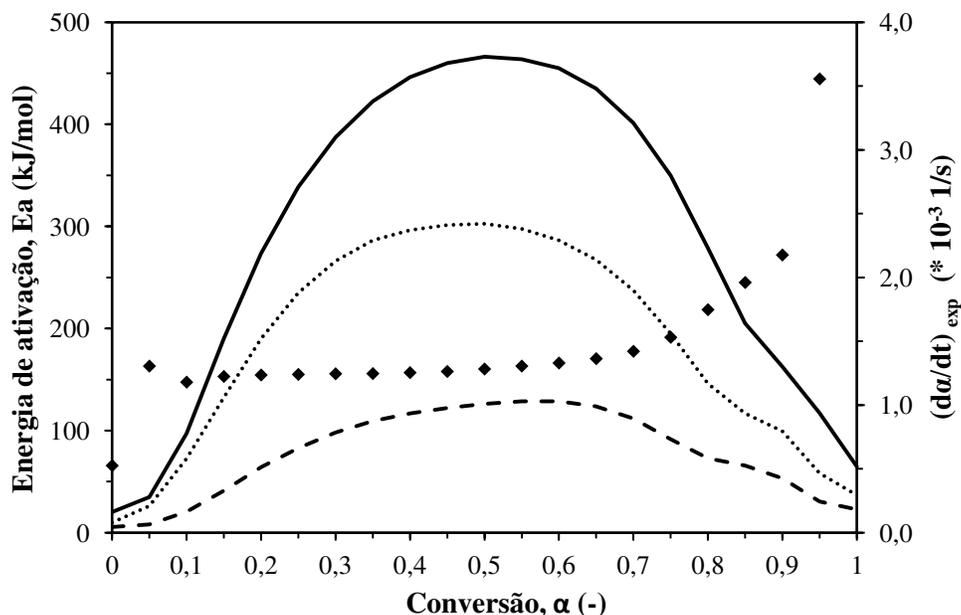


Tabela 5.13 - Conversão, parâmetros de ajuste e energia de ativação obtidos pelo método de Coats-Redfern modificado para biomassa *in natura*

Conversão (-)	Parâmetros da equação da reta			Energia de ativação (kJ/mol)
	Coefficiente angular (m)	Coefficiente linear (b)	R ²	
0,00	-7908,66	9,52	0,9434	65,75
0,05	-19631,98	26,26	0,9518	163,22
0,10	-17739,98	21,15	0,9968	147,49
0,15	-18411,61	21,67	1,0000	153,07
0,20	-18583,61	21,57	0,9994	154,50
0,25	-18655,03	21,40	0,9992	155,10
0,30	-18730,98	21,30	0,9991	155,73
0,35	-18751,40	21,12	0,9993	155,89
0,40	-18860,79	21,10	0,9993	156,81
0,45	-18999,16	21,14	0,9995	157,96
0,50	-19289,44	21,43	0,9997	160,37
0,55	-19635,62	21,81	0,9999	163,25
0,60	-19995,06	22,20	1,0000	166,24
0,65	-20508,17	22,83	1,0000	170,50
0,70	-21377,49	24,02	0,9999	177,73
0,75	-23027,58	26,39	0,9986	191,45
0,80	-26278,82	31,20	0,9935	218,48
0,85	-29482,71	35,70	0,9793	245,12
0,90	-32722,21	40,02	0,9673	272,05
0,95	-53469,43	70,44	0,8760	444,54
1,00	8235,81	-22,90	0,0074	-68,47

Figura 5.12 - Energia de ativação (E_a) e taxa de conversão experimental ($d\alpha/dt$) em função da conversão da biomassa *in natura* – (♦ E_a , --- 5 °C/min,10 °C/min, — 15 °C/min)



Segundo Vyazovkin et al. (2011) não considerar a energia de ativação obtida para $\alpha < 0,1$ e $\alpha > 0,9$ não deve ser tão preocupante uma vez que tais parâmetros podem ser afetados pelas variações de erro dos dados da linha base. Logo, para uma energia de ativação global do processo de pirólise, a média das energias obtidas no intervalo $0,10 \leq \alpha \leq 0,80$, foi igual a $165,64 \pm 18,35$ kJ/mol e apresentou uma variação de até 48,1 %. Dada esta elevada variação da energia de ativação com dependência da conversão, pode-se sugerir que o resíduo de semente de guaraná não pode ser representado por um modelo cinético global, devendo ser analisado por outros modelos cinéticos, como o esquema de reações paralelas e independentes.

Para obter as energias de ativação relativas a hemicelulose e celulose que seriam aplicadas no esquema de reações paralelas e independentes, calcularam-se as médias de energia de ativação dos intervalos $0,10 \leq \alpha \leq 0,65$ e $0,70 \leq \alpha \leq 0,80$, que corresponderam a $158,08 \pm 6,21$ kJ/mol e $195,88 \pm 20,73$ kJ/mol, respectivamente.

O método global não foi aplicado para obter a estimativa da energia de ativação da lignina uma vez que este componente se decompõe em uma ampla faixa de temperatura, entre 160-900 °C (YANG et al., 2007) em razão de sua complexa composição química e estabilidade térmica.

5.5.2 Definição da função de conversão da biomassa *in natura* pela técnica da *master plots*

A investigação da função de conversão da biomassa *in natura* foi feita ao utilizar o método integral de *master plots*. As *master plots* teóricas foram construídas de acordo com o modelo de reação testado, a saber: reação química de primeira ordem (F_1); reação superficial heterogênea considerando contrações de área (R_2) e volume (R_3); difusão unidimensional (D_1), bidimensional (D_2), tridimensional de Jander (D_3) e tridimensional de Ginstling-Brounshtein (D_4); e nucleação com os modelos de Avrami-Erofe'ev bidimensional (A_2), tridimensional de $m=3$ (A_3) e $m=4$ (A_4)

Para a obtenção das *master plots* da biomassa *in natura*, no entanto, utilizou-se a energia de ativação global dada por Coats-Redfern modificado (165,64 kJ/mol), sendo este valor utilizado para o cálculo da variável x e da função $p(x)$ das *master plots* (item 4.6.2).

As comparações das *master plots* teóricas e experimentais foram representadas na **Tabela 5.14** e na **Figura 5.13 a 5.15**, nas quais se pode observar que a função de conversão que melhor se assemelhou aos dados experimentais, entre conversão discretizadas de 0,10 a 0,80, foi o modelo de difusão tridimensional de Ginstling-Brounshtein (D_4). Este apresentou a menor média da soma dos mínimos quadrados ($S_{mq} = 1,24$), definido pela Equação 4.46. O modelo D_4 é adequado para partículas esféricas (KHAWAM; FLANAGAN, 2006) e demonstra ser compatível com a geometria do resíduo da semente de guaraná, ao observar a **Figura 4.4**.

Ao observar somente as faixas de conversão discretizadas entre 0,10-0,45, verificou-se que os perfis das curvas experimentais não são tão próximos ao modelo difusional D_4 como pode ser visto na **Figura 5.14**. Com isso, explicitaram-se os respectivos dados de S_{mq} em duas regiões de conversão (0,10-0,45 e 0,45-0,80) para melhor avaliar o desvio das *master plots* teóricas em relação às experimentais, conforme **Tabela 5.15**.

Conclui-se que no primeiro estágio de conversão até o ponto intermediário 0,45, a biomassa *in natura* pode seguir o modelo de reação F_1 , o qual apresentou menor média de S_{mq} em relação às curvas experimentais ($S_{mq} = 0,0324$). A partir do ponto intermediário de conversão 0,45 o comportamento das *master plots* teóricas passou a ser semelhante ao modelo de reação de difusão D_4 ($S_{mq} = 1,16$), o que provavelmente influenciou nos resultados da **Tabela 5.14**. É provável que a ocorrência das múltiplas reações da biomassa tenha ocorrido neste comportamento da biomassa *in natura*.

Figura 5.13 - *Master plots* experimentais e teóricas dos modelos de reação de primeira ordem (F1), contrações de área (R2) e volume (R3) da biomassa *in natura*

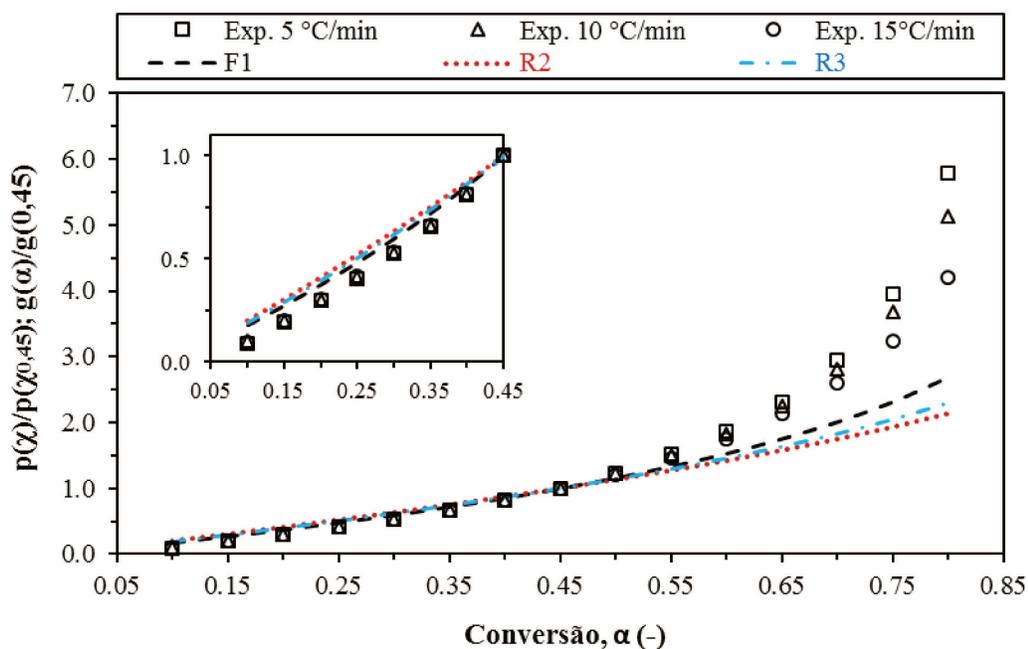


Figura 5.14 - *Master plots* experimentais e teóricas dos modelos de reação de difusão da biomassa *in natura*

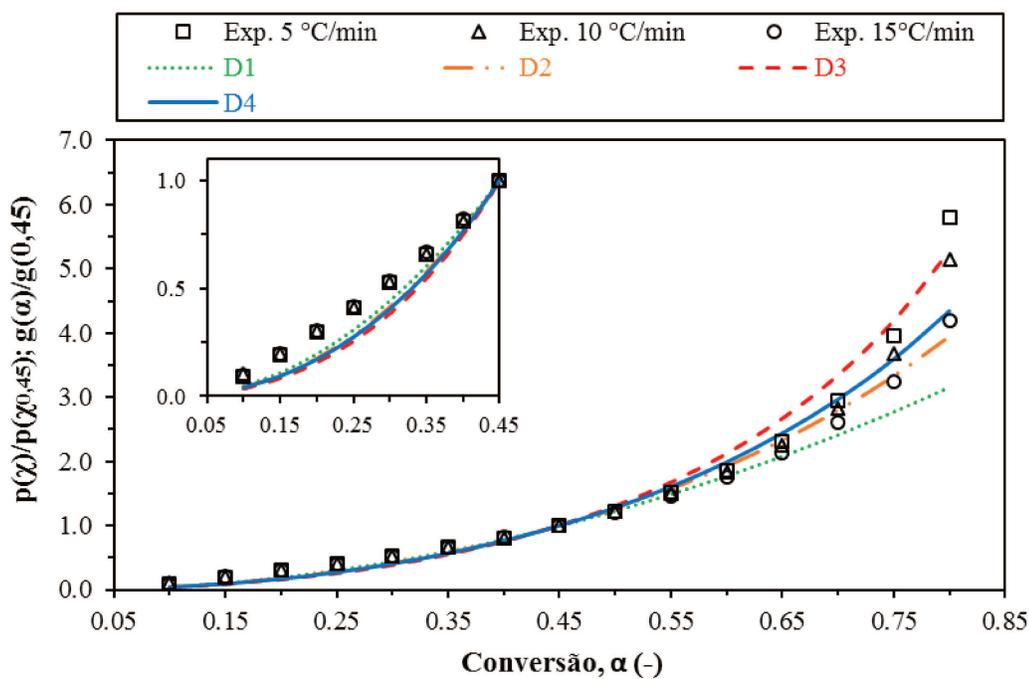


Figura 5.15 - *Master plots* experimentais e teóricas dos modelos de reação de nucleação da biomassa *in natura*

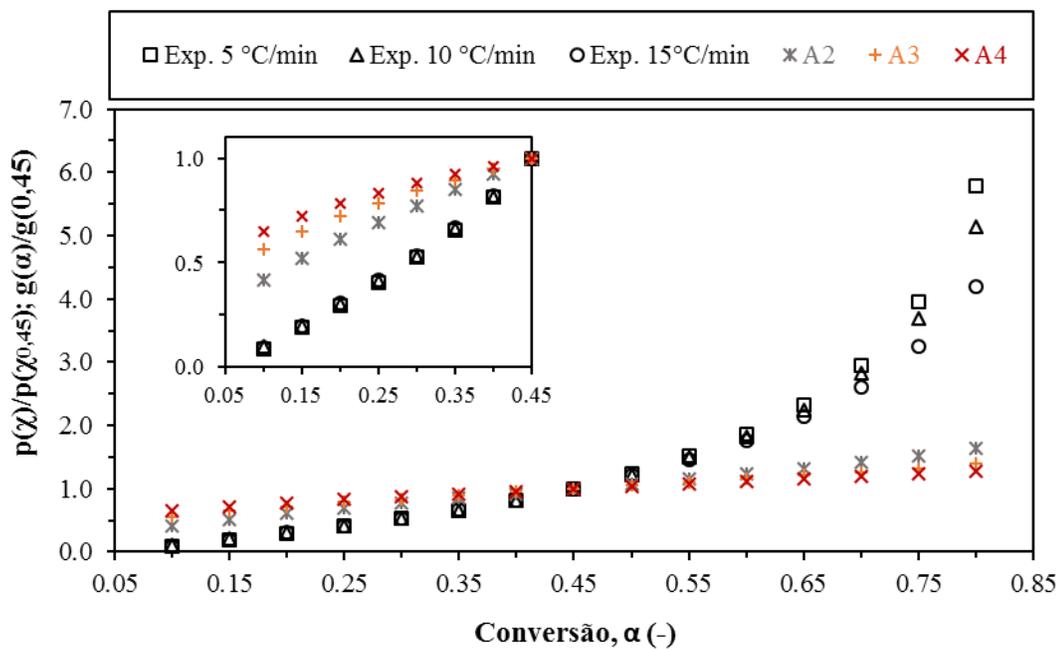


Tabela 5.14 - Soma dos mínimos quadrados (S_{mq}) obtidas para os modelos de reação aplicados para biomassa *in natura* no *master plots* (conversão 0,10-0,80)

Código	S_{mq} 5°C/min	S_{mq} 10°C/min	S_{mq} 15°C/min	S_{mq} média
F1	13,68	8,91	3,69	8,76
R2	19,76	13,95	7,17	13,63
R3	17,87	12,36	6,04	12,09
D1	8,71	4,98	1,37	5,02
D2	3,91	1,65	0,26	1,94
D3	0,80	0,95	3,23	1,66
D4	2,36	0,82	0,54	1,24
A2	27,55	20,72	12,39	20,22
A3	32,03	24,69	15,59	24,11
A4	34,25	26,69	17,25	26,06

Tabela 5.15 - Soma dos mínimos quadrados (S_{mq}) obtidas para os modelos de reação aplicados para biomassa *in natura* no *master plots* para duas faixas de conversão discretizada

Código do modelo	Faixa de conversão, α (0,10- 0,45)				Faixa de conversão, α (0,45 - 0,80)			
	S_{mq} 5°C/min	S_{mq} 10°C/min	S_{mq} 15°C/min	S_{mq} Média	S_{mq} 5°C/min	S_{mq} 10°C/min	S_{mq} 15°C/min	S_{mq} Média
F1	0,0362	0,0319	0,0291	0,0324	13,64	8,88	3,66	8,73
R2	0,0727	0,0667	0,0624	0,0673	19,69	13,88	7,11	13,56
R3	0,0590	0,0537	0,0500	0,0542	17,81	12,31	5,99	12,03
D1	0,0375	0,0414	0,0452	0,0413	8,67	4,94	1,32	4,98
D2	0,0609	0,0656	0,0710	0,0658	3,85	1,58	0,19	1,87
D3	0,0917	0,0972	0,1041	0,098	0,70	0,86	3,12	1,56
D4	0,0707	0,0756	0,0815	0,0760	2,29	0,75	0,46	1,16
A2	0,5088	0,4917	0,4822	0,4942	27,04	20,23	11,90	19,73
A3	0,9268	0,9030	0,8914	0,9071	31,10	23,79	14,70	23,20
A4	1,23	1,20	1,18	1,20	33,02	25,49	16,06	24,86

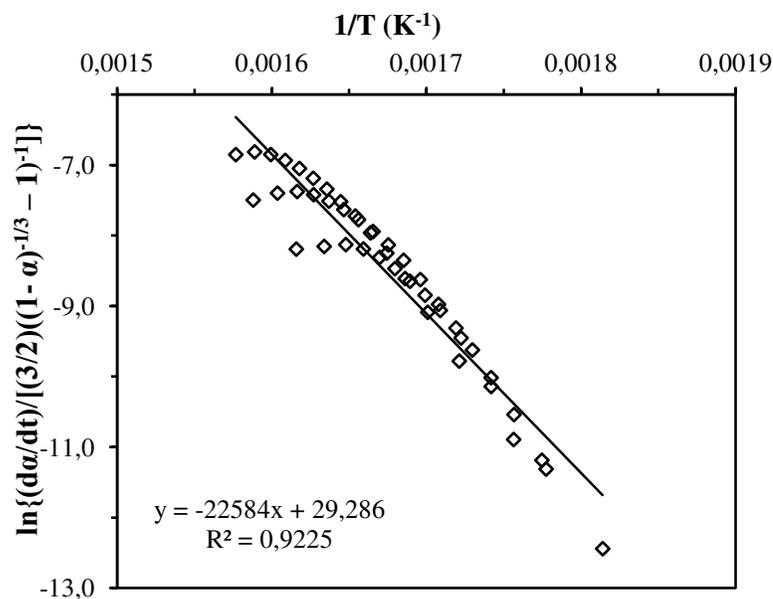
5.5.3 Definição do fator pré-exponencial da biomassa *in natura* e obtenção da energia de ativação global

O fator pré-exponencial (A) do processo de pirólise da biomassa *in natura* foi obtido como o último passo para a obtenção dos parâmetros cinéticos de um modelo de reação global. Este parâmetro foi determinado pela linearização de $\ln[(d\alpha/dt)/f(\alpha)]$ em função do inverso da temperatura absoluta ($1/T$). Uma vez que a melhor função de conversão $f(\alpha)$ para biomassa *in natura* foi definida pelo método de *master plots* (item 5.5.2), utilizou-se $f(\alpha)$ do modelo de reação tridimensional (D_4) da **Tabela 3.2**.

A equação linear e sua representação gráfica estão apresentadas na **Figura 5.16**, cujo coeficiente R^2 foi igual a 0,9225. Pode-se considerar o intercepto da equação como $\ln(A)$ para obter o valor de A , sendo igual a $5,23 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ e $\log A$ igual a $12,72 \text{ s}^{-1}$. A inclinação da reta pode ser utilizada para a obtenção da energia de ativação, sendo igual a $187,77 \text{ kJ/mol}$. Uma variação de 13,4 % foi observada comparando-se a energia de ativação ao modelo isoconversional de Coats-Redfern modificado, enquanto que a maior variação aceitável é 10 % (JANKOVIC, 2008). Este resultado corrobora que a biomassa *in natura* apresenta energia de ativação com forte dependência da conversão e que não deve ser representada por uma reação

global de passo único que baseia-se na lei de Arrhenius, idealizada para gases ideais (LOPES, 2016; VYAZOVKIN et al., 2011)

Figura 5.16 - Linearização da equação da taxa de conversão por função de conversão em função do inverso da temperatura absoluta da reação global de decomposição térmica da biomassa *in natura*



5.5.4 Ajuste dos parâmetros cinéticos pelo esquema de três reações paralelas e independentes da biomassa *in natura*

A aplicação do esquema de reações paralelas e independentes visou obter os parâmetros cinéticos ajustados em relação à cada componente principal da biomassa *in natura*, a saber hemicelulose, celulose e lignina. Para isso, aplicou-se uma análise cinética de três reações paralelas e independentes considerando os dados de decomposição térmica entre 200 °C e 900 °C.

As estimativas da energia de ativação da hemicelulose e celulose foram baseadas nos valores de energia de ativação para a etapa de pirólise segundo um modelo de reação global (item 5.5.1), considerando que estes componentes possuem ordem de reação 1 (ÓRFÃO et al., 1999; WANG et al., 2012). A lignina por apresentar composição química muito complexa e com ampla faixa de temperatura de decomposição térmica (YANG et al., 2007), assumiu-se ordem de reação

igual a 2. A estimativa da energia de ativação da lignina foi baseada nos dados da literatura, que variaram entre 21 a 60 kJ/mol e ordem de reação entre 1 e 3 (MANYA et al., 2003; SANTOS et al., 2012; YU et al., 2015).

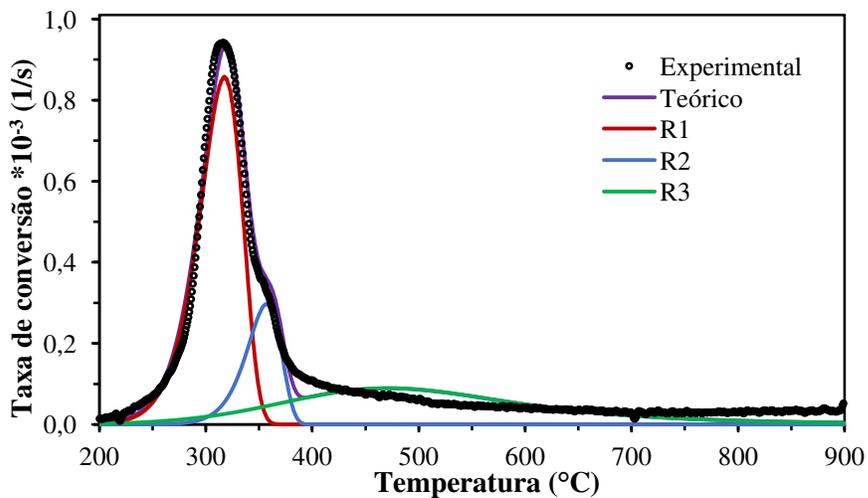
Na **Figura 5.17** obteve-se a representação das curvas da taxa de conversão teóricas com dependência da temperatura de cada componente principal, calculadas para as três taxas de aquecimento. Os parâmetros cinéticos de cada reação do componente principal foram descritos na **Tabela 5.16**. Os desvios obtidos entre os dados experimentais com os dados calculados foram entre 2,06 % e 2,80 %, considerado um bom ajuste por ser menor que 5,0 %, segundo a recomendação de Órfão et al. (1999).

Tabela 5.16 - Parâmetros cinéticos e fração mássica de cada componente principal da biomassa *in natura* obtidos pelo esquema de três reações paralelas e independentes

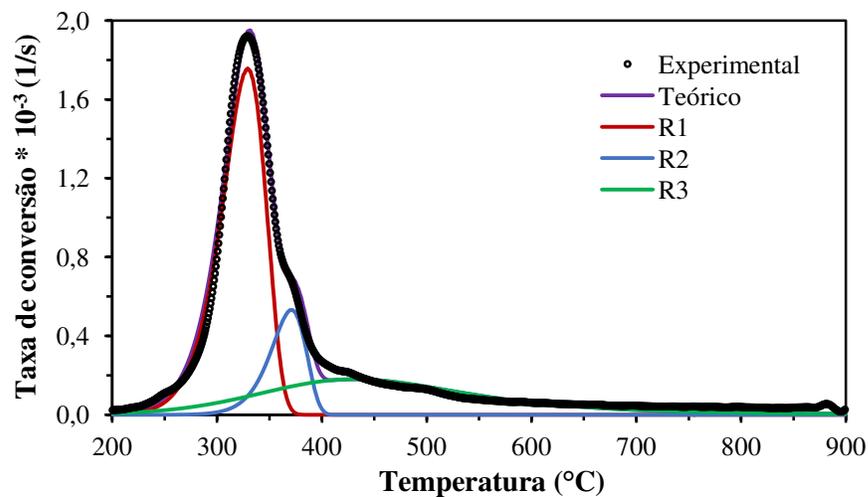
<i>In natura (não torrificada)</i>						
Taxa (°C/min)	Número da reação	E_a (kJ/mol)	Log A (s ⁻¹)	n	Fração mássica	D (%)
5	R1	140,00	10,00	1	0,53	2,80
	R2	200,00	14,28	1	0,15	
	R3	52,00	0,55	2	0,32	
10	R1	140,00	10,03	1	0,57	2,09
	R2	200,00	14,21	1	0,14	
	R3	52,00	1,11	2	0,29	
15	R1	140,00	9,98	1	0,60	2,06
	R2	200,00	14,21	1	0,13	
	R3	52,00	1,15	2	0,27	
Média	R1	140,00	10,00 ± 0,03	1	0,57 ± 0,04	-
	R2	200,00	14,23 ± 0,04	1	0,14 ± 0,01	
	R3	52,00	0,94 ± 0,34	2	0,29 ± 0,03	

E_a energia de ativação; A fator pré-exponencial; n , ordem de reação e; D, desvio dos dados calculados em relação ao experimental; desvio padrão amostral entre parênteses.

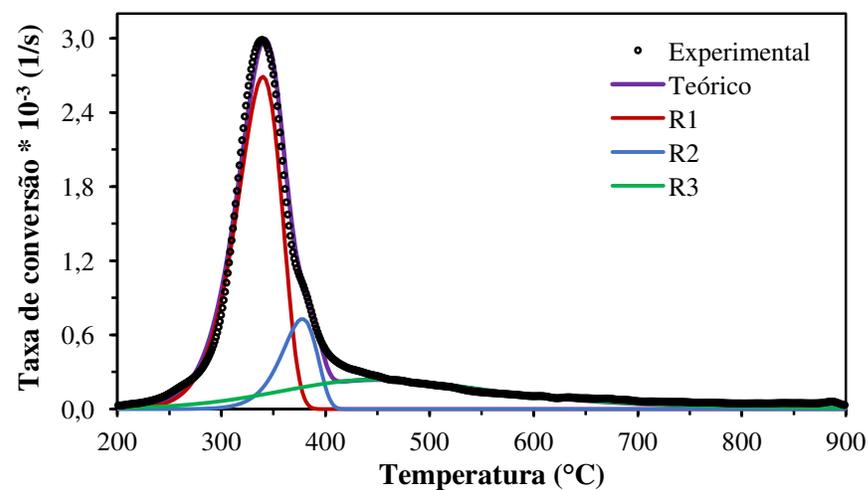
Figura 5.17 - Taxa de conversão em função da temperatura da biomassa *in natura* (não torrificada) nas taxas: 5 °C/min (a), 10 °C/min (b) e 15 °C/min (c)



(a) $\beta = 5^\circ\text{C}/\text{min}$



(b) $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$



(c) $\beta = 15^\circ\text{C}/\text{min}$

Em relação às frações mássicas de cada componente, sabe-se pela análise composicional (**Tabela 5.1**), que a hemicelulose é o componente majoritário da parede celular do resíduo de semente de guaraná, seguida da lignina e pela celulose. Considerando o perfil de decomposição da biomassa juntamente com o melhor ajuste, as maiores proporções utilizadas para a hemicelulose na modelagem situou-se entre 0,53 e 0,60. Para a lignina, atribuíram-se frações entre 0,27 e 0,32 e para celulose, 0,13 e 0,15.

Os resultados dos parâmetros cinéticos e das frações mássicas do material volatilizado obtidos (**Tabela 5.16**) podem ser comparados aos resultados da semente de fruto longan (**Tabela 3.1**). Junpirom et al. (2010) aplicaram o esquema de apenas duas reações paralelas e independentes para a obtenção dos parâmetros cinéticos. Para a reação da hemicelulose, foi estimado a fração mássica de 0,56 e obteve-se E_a igual a 124,31 kJ/mol e $\log A$ igual a 9,67, enquanto que para a lignina para uma ordem de reação 1,55, obteve-se E_a 33,47 kJ/mol e $\log A$ igual a 0,46. Desse modo, pode-se considerar que os parâmetros obtidos para este trabalho estão coerentes com os da literatura, dado à similaridade do perfil de decomposição térmica e o tipo de biomassa.

5.6 ANÁLISE CINÉTICA DE BIOMASSAS TORRIFICADAS

5.6.1 Esquema de reações paralelas e independentes das biomassas nas condições preliminares ($T = 225\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $255\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 30\text{ min}$)

Para a primeira parte da análise cinética de biomassas torrificadas, decidiu-se avaliar os dados da termogravimetria de T225 e T255 através do esquema de três reações paralelas e independentes (3RPI). Ao considerar que houve uma proporcionalidade entre o aumento da temperatura de torrefação e o incremento das reações de carbonização na decomposição térmica (região III, **Figura 5.9**) avaliou-se ainda o uso de quatro reações paralelas e independentes (4RPI) para a obtenção dos parâmetros cinéticos destas biomassas selecionadas.

Para uma estimativa inicial, nesta aplicação do esquema 3RPI utilizaram-se os mesmos parâmetros cinéticos da biomassa *in natura* com variações apenas na fração mássica da biomassa. Essa adaptação também foi aplicada ao esquema de 4RPI, no entanto, apenas para as reações 1 e

2 (R1 e R2, respectivamente). Os parâmetros cinéticos ajustados, juntamente com a fração mássica e seus respectivos desvios em comparação com os dados experimentais foram apresentados na **Tabela 5.17**.

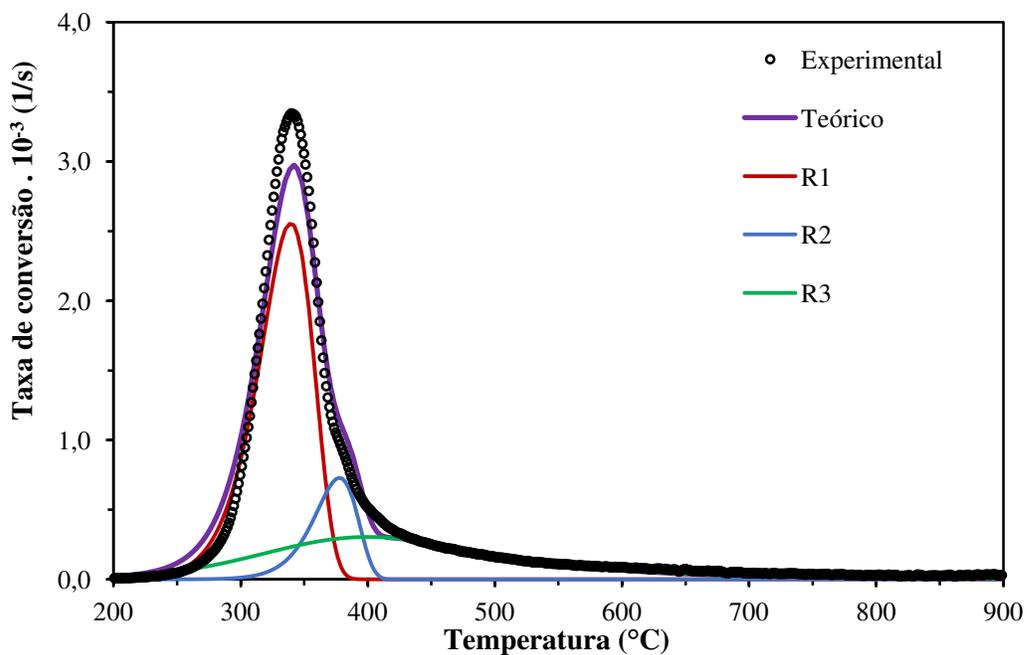
Tabela 5. 17 - Parâmetros cinéticos das biomassas torrificadas a 225 °C e 255 °C por 30 minutos obtidos pelo esquema de três e quatro reações paralelas e independentes ($\beta = 15$ °C/min)

Condições experimentais	Número de Reação	E_a (kJ/mol)	Log A (s ⁻¹)	n	Fração mássica (-)	D (%)
225 °C, 30 min (T225)	R1	140,00	9,99	1	0,57	3,10
	R2	200,00	14,20	1	0,13	
	R3	52,00	1,50	2	0,30	
225 °C, 30 min (T225)	R1	140,00	10,02	1	0,57	2,59
	R2	200,00	14,56	1	0,13	
	R3	100,00	5,59	2	0,12	
	R4	50,00	1,08	2	0,18	
255 °C, 30 min (T255)	R1	140,00	9,79	1	0,23	2,86
	R2	200,00	13,92	1	0,17	
	R3	52,00	1,46	2	0,60	
255 °C, 30 min (T255)	R1	140,00	9,95	1	0,23	1,37
	R2	200,00	14,22	1	0,17	
	R3	100,00	5,43	2	0,35	
	R4	50,00	0,76	2	0,25	

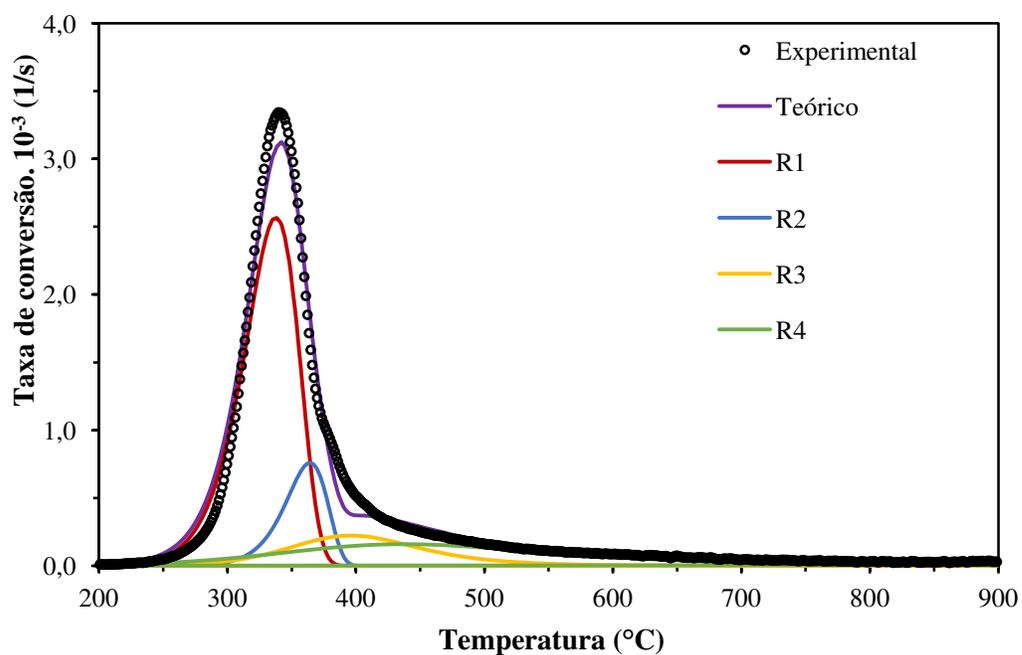
E_a energia de ativação; A fator pré-exponencial; n , ordem de reação e; D, desvio dos dados calculados em relação ao experimental

As representações das curvas das taxas de conversão teóricas e experimentais de T225 e T255, com dependência da temperatura, foram apresentadas nas **Figuras 5.18 e 5.19**.

Figura 5.18 - Taxa de conversão (da/dt) em função da temperatura dados pelo esquema de três reações (a) e quatro reações (b) paralelas e independentes ($\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C/min}$): da biomassa torrificada a $225 \text{ }^\circ\text{C}$ e 30 min

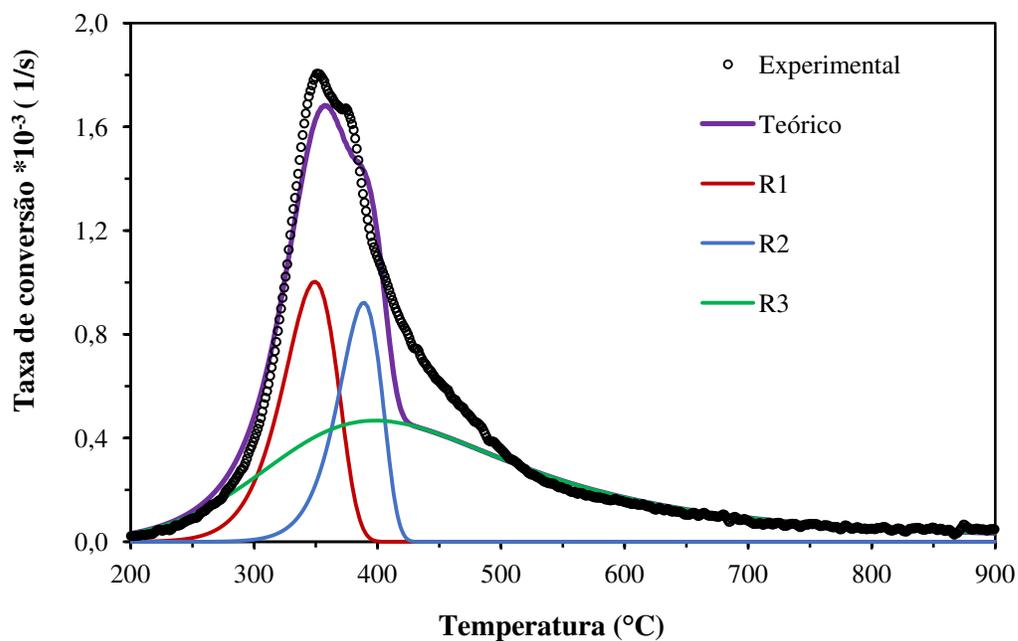


(a)

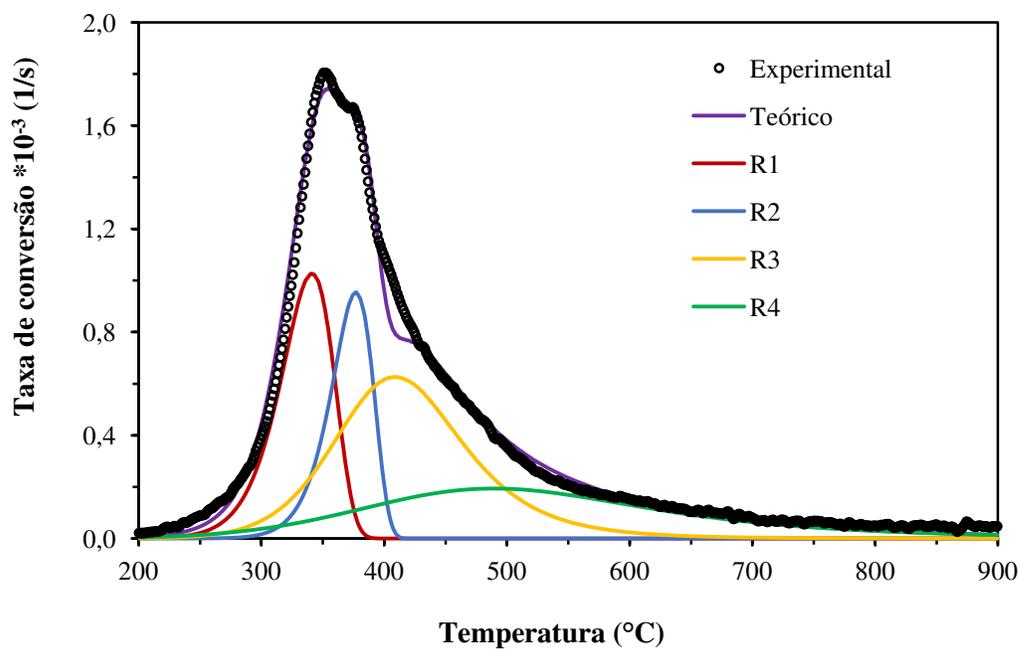


(b)

Figura 5.19 - Taxa de conversão (da/dt) em função da temperatura dados pelo esquema de três reações (a) e quatro reações (b) paralelas e independentes ($\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C/min}$): da biomassa torrificada a $255 \text{ }^\circ\text{C}$ e 30 min



(a)



(b)

De acordo com os resultados da cinética das duas biomassas torrificadas selecionadas, verificou-se que houve um melhor ajuste da aplicação de 3 RPI para a torrificada 225 °C e 30 min, enquanto que para a biomassa torrificada a 255 °C e 30 min, o melhor ajuste ocorreu com 4 RPI . Ao verificarmos que as caracterizações químicas e térmicas e o perfil de decomposição térmica apresentados por T255 são próximos à biomassa *in natura*, poderia se esperar que a avaliação cinética fosse similar. No entanto, quando se utilizou maior temperatura de torrefação (255°C), o produto sólido apresentou um maior efeito das reações de carbonização na reação de decomposição térmica. Com isso, para a próxima parte da avaliação cinética de biomassas torrificadas, decidiu-se por ampliar as investigações de uma biomassa com a temperatura de torrefação intermediária, 240 °C, através da aplicação do modelo de reação global (Coats-Redfern modificado) e 4 RPI.

5.6.2 Análise cinética de biomassa torrificada na melhor condição operacional (T=240 °C; t= 45 min)

5.6.2.1 Modelo global de Coats-Redfern modificado da biomassa torrificada

Para a estimativa das energias de ativação aparente da biomassa torrificada a 240 °C por 45 min aplicou-se o modelo de Coats-Redfern modificado utilizando os dados termogravimétricos a partir da seleção da faixa $0,43 < W < 0,91$ correspondente à etapa de pirólise. Para obter a energia de ativação do modelo isoconversional, foram calculadas as conversões discretizadas entre 0 e 1 com incrementos de 0,05, a fim de obter as equações da reta para cada conversão (**Tabela 5.18**). As famílias de retas obtidas foram representadas na **Figura 5.20**

Figura 5.20 - Linearizações obtidas a partir do modelo de Coats-Redfern modificado para biomassa torrificada a 240 °C e 45 min

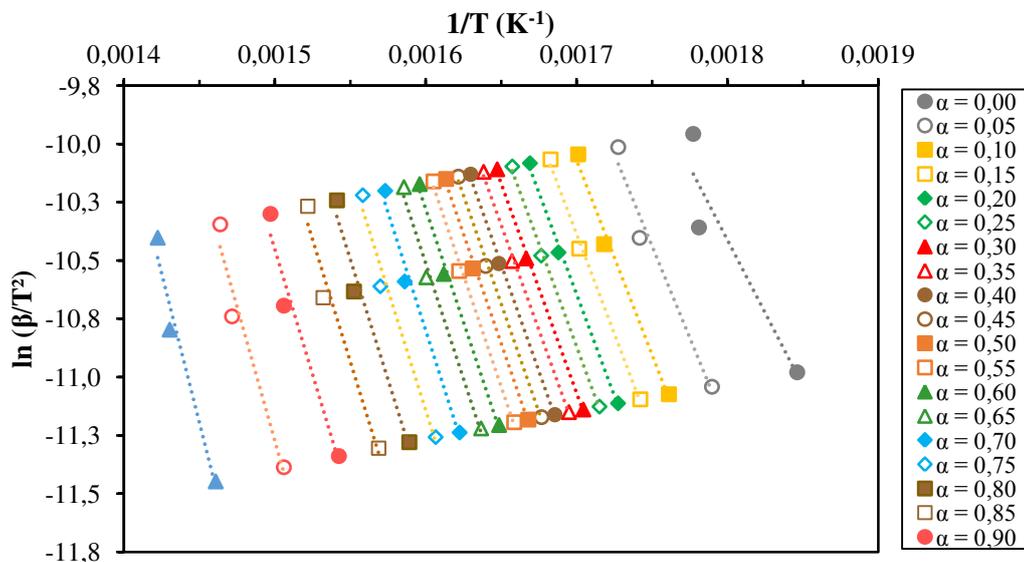
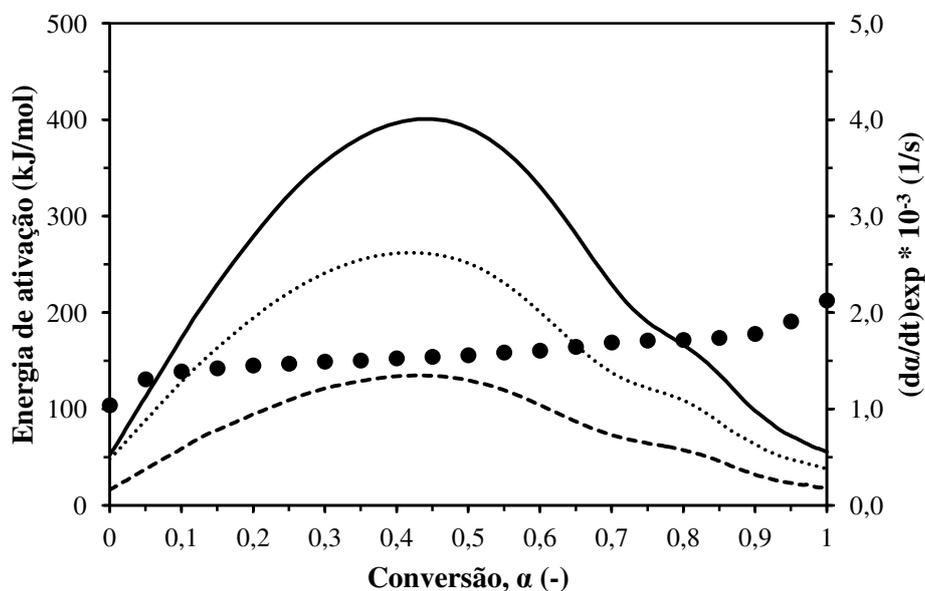


Tabela 5.18 - Conversão, parâmetros de ajuste e energia de ativação obtidos pelo método de Coats-Redfern modificado para biomassa torrificada a 240 °C e 45 min

Conversão (-)	Parâmetros da equação da reta			Energia de ativação (kJ/mol)
	m (angular)	b (linear)	R ²	
0,00	-12490,84	12,07	0,8819	103,85
0,05	-15724,66	17,08	0,9731	130,73
0,10	-16707,75	18,33	0,9903	138,91
0,15	-17098,78	18,68	0,9965	142,16
0,20	-17451,77	19,02	0,9971	145,09
0,25	-17674,84	19,18	0,998	146,95
0,30	-17932,26	19,42	0,9985	149,09
0,35	-18069,37	19,47	0,9981	150,22
0,40	-18340,36	19,74	0,9983	152,48
0,45	-18534,66	19,90	0,9977	154,10
0,50	-18729,95	20,05	0,9972	155,72
0,55	-19069,67	20,42	0,9962	158,54
0,60	-19301,41	20,60	0,9939	160,47
0,65	-19773,54	21,13	0,9912	164,40
0,70	-20319,34	21,71	0,9844	168,935
0,75	-20560,31	21,75	0,978	170,9384
0,80	-20630,30	21,48	0,9759	171,5203
0,85	-20889,53	21,44	0,9697	173,6756
0,90	-21390,80	21,63	0,9609	177,8431
0,95	-22943,54	23,14	0,9569	190,7526
1,00	-25561,52	25,87	0,9658	212,5184

Na **Figura 5.21** foi possível verificar que para a faixa de conversão entre 0,10 e 0,90 as energias de ativação calculadas corresponderam bem aos resultados experimentais comparados pelas taxas de conversão. A energia de ativação média para esta faixa de conversão foi $157,71 \pm 11,86$ kJ/mol, com 28,0 % de variação. Similarmente à conclusão obtida para a biomassa *in natura* (item 5.5.1), a elevada variação da energia de ativação comprova que a biomassa torrificada também não pode ser representada por um modelo de passo único, servindo apenas de estimativa inicial para análise cinética de múltiplas reações.

Figura 5 21 - Energia de ativação e taxa de conversão experimental em função da conversão da biomassa torrificada a 240 °C por 45 min obtida pelo método de Coats-Redfern modificado – (• E_a , --- 5 °C/min, 10 °C/min, — 15 °C/min)



Para obter as energias de ativação relativas à hemicelulose e celulose no ajuste do esquema de reações paralelas e independentes, obtiveram-se as médias de energia no intervalo $0,10 \leq \alpha \leq 0,65$ e $0,70 \leq \alpha \leq 0,90$ iguais a 151,51 kJ/mol e 172,58 kJ/mol respectivamente. Nestes intervalos de α , os coeficientes de determinação R^2 foram superiores a 0,96 (**Tabela 5.18**).

5.6.2.2 Definição da função de conversão da biomassa torrificada a 240 °C e 45 min

De forma semelhante ao método aplicado para biomassa *in natura*, o método das *master plots* foi aplicado para determinar a função de conversão que conduziria a biomassa torrificada já que a torrefação impactou em modificações físicas, químicas e térmicas no produto sólido. Para a obtenção da variável x e $p(x)$, utilizou-se a energia de ativação global de Coats-Redfern modificado de 157,71 kJ/mol (conforme item 4.6.2).

Assim, foram feitas as comparações das *master plots* teóricas e experimentais como apresentado nas **Figuras 5.22 a 5.24**. Observou-se que a função de conversão que melhor se assemelhou aos dados experimentais foi o modelo de difusão tridimensional de Jander (D_3), confirmado pela menor soma de mínimos quadrados (**Tabela 5.19**), apesar de ainda ter um valor muito elevado ($S_{mq} = 32,18$). Este resultado foi similar ao apresentado para biomassa *in natura*, ao obedecer um modelo de difusão tridimensional, porém, os resultados da biomassa torrificada se ajustaram melhor ao modelo D_3 .

Figura 5.22 - *Master plots* experimentais e teóricas dos modelos de reação de primeira ordem (F1), contrações de área (R2) e volume (R3) da biomassa torrificada a 240 °C e 45 min

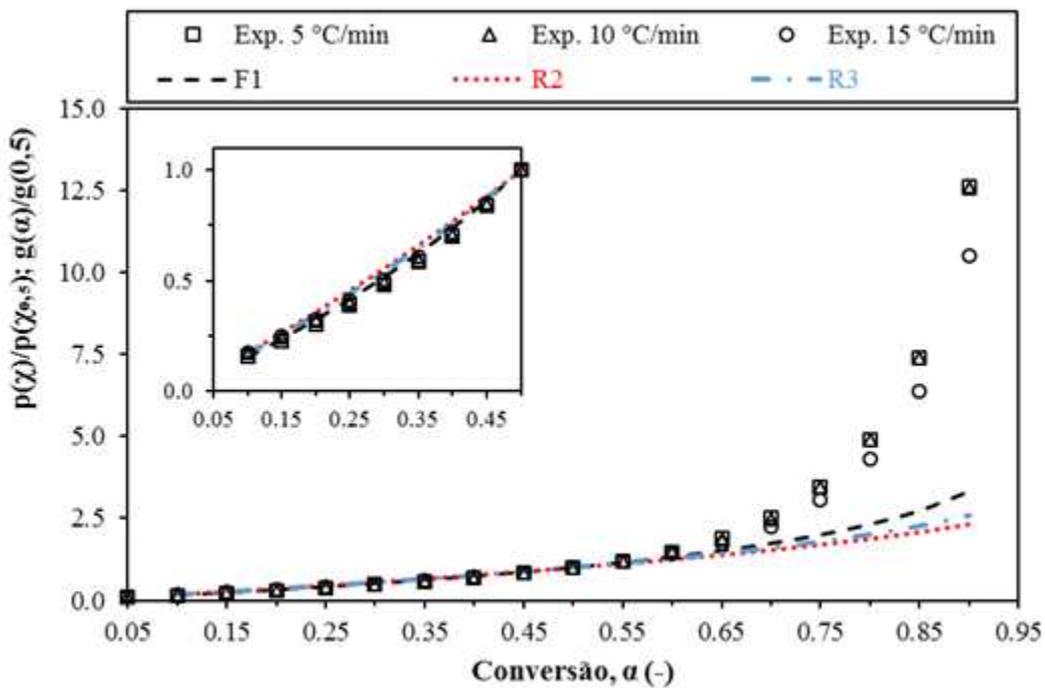


Figura 5.23 - *Master plots* experimentais e teóricas dos modelos de reação de difusão da biomassa torrificada a 240 °C e 45 min

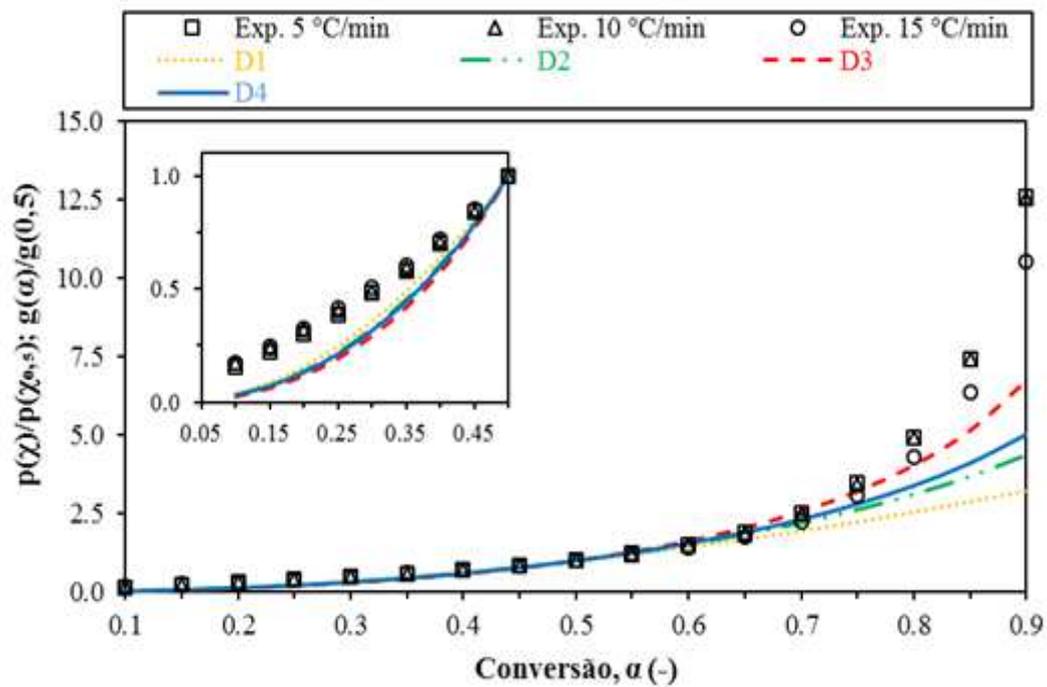


Figura 5.24 - *Master plots* experimentais e teóricas dos modelos de reação de nucleação da biomassa torrificada a 240 °C e 45 min

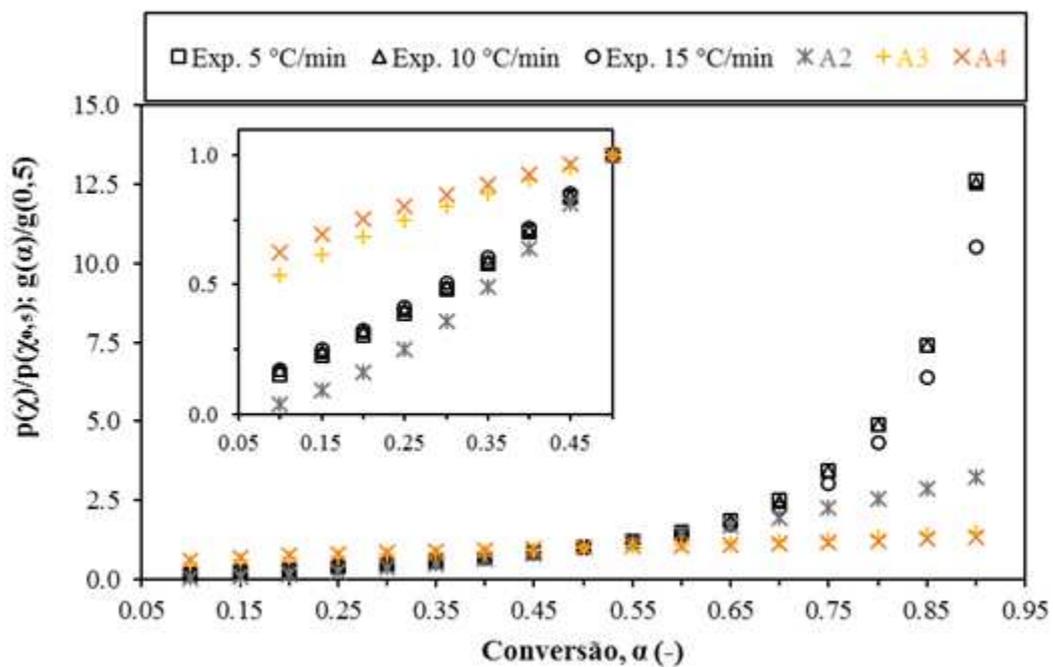


Tabela 5.19 - Soma dos mínimos quadrados (S_{mq}) obtidas para os modelos de reação aplicados para biomassa torrificada a 240 °C e 45 min no *master plots* (conversão 0,10-0,90)

Código	S_{mq} 5°C/min	S_{mq} 10°C/min	S_{mq} 15°C/min	S_{mq} Média
F1	117,45	116,53	70,51	101,50
R2	147,05	146,02	93,78	128,95
R3	138,64	137,64	87,10	121,13
D1	115,42	114,53	69,14	99,70
D2	85,80	85,04	46,98	72,61
D3	40,37	39,87	16,31	32,18
D4	71,09	70,41	36,47	59,32
A2	167,20	166,06	110,02	147,76
A3	180,34	179,14	120,78	160,09
A4	186,38	185,16	125,78	165,77

Similarmente à avaliação da biomassa *in natura*, decidiu-se apresentar os valores de S_{mq} referentes às duas regiões de conversão discretizada (**Tabela 5.20**), a fim de avaliar o desvio das *master plots* teóricas em relação às experimentais. Na faixa de conversão entre 0,10 e 0,50, verificou-se que curvas experimentais se assemelham ao modelo de reação de primeira ordem (F_1) com $S_{mq} = 0,0036$. Já na faixa de conversão entre 0,50 e 0,90, o menor S_{mq} obtido foi para o modelo D_3 (31,96), ressaltando-se que todos os demais modelos também apresentaram desvios muitos elevados em relação ao experimental. Sugere-se que esta discrepância dos resultados experimentais com os modelos de reação testados possa ter ocorrido pelo fato da biomassa torrificada já ter iniciado suas reações de carbonização em que se avaliou a última região de conversão discretizada.

Durante a etapa de carbonização da decomposição térmica do material, notadamente as reações são mais lentas e favorecem a formação do produto sólido (SCHEIRS et al., 2001), com isso, fica ainda mais difícil a determinação o modelo de reação da biomassa torrificada ao utilizar os métodos de um único passo. Com isso, conclui-se que, não há um modelo representativo da biomassa torrificada levando a necessidade de aplicação de modelos que incluam reações múltiplas.

Tabela 5.20 - Soma dos mínimos quadrados obtidas para os modelos de reação aplicados para biomassa torrificada a 240 °C e 45 min no *master plots* para duas faixas de conversão discretizada

Código do modelo	Faixa de conversão, $\alpha = 0,10$ a $0,50$				Faixa de conversão, $\alpha = 0,50$ a $0,90$			
	S_{mq} 5°C/min	S_{mq} 10°C/min	S_{mq} 15°C/min	S_{mq} Média	S_{mq} 5°C/min	S_{mq} 10°C/min	S_{mq} 15°C/min	S_{mq} Média
F1	0,0057	0,0035	0,0014	0,0036	117,45	116,53	70,51	101,49
R2	0,0292	0,0206	0,0130	0,0209	147,02	146,00	93,77	128,93
R3	0,0192	0,0128	0,0070	0,0130	138,62	137,63	87,09	121,12
D1	0,0980	0,1215	0,1386	0,1194	115,32	114,41	69,00	99,58
D2	0,1396	0,1668	0,1881	0,1648	85,66	84,87	46,79	72,44
D3	0,1922	0,2232	0,2487	0,2214	40,18	39,64	16,07	31,96
D4	0,1565	0,1850	0,2077	0,1831	70,94	70,22	36,26	59,14
A2	0,3904	0,3477	0,3193	0,3525	166,81	165,72	109,70	147,41
A3	0,8028	0,7400	0,7005	0,7478	179,54	178,40	120,08	159,34
A4	1,1128	1,0382	0,9926	1,0479	185,27	184,12	124,79	164,73

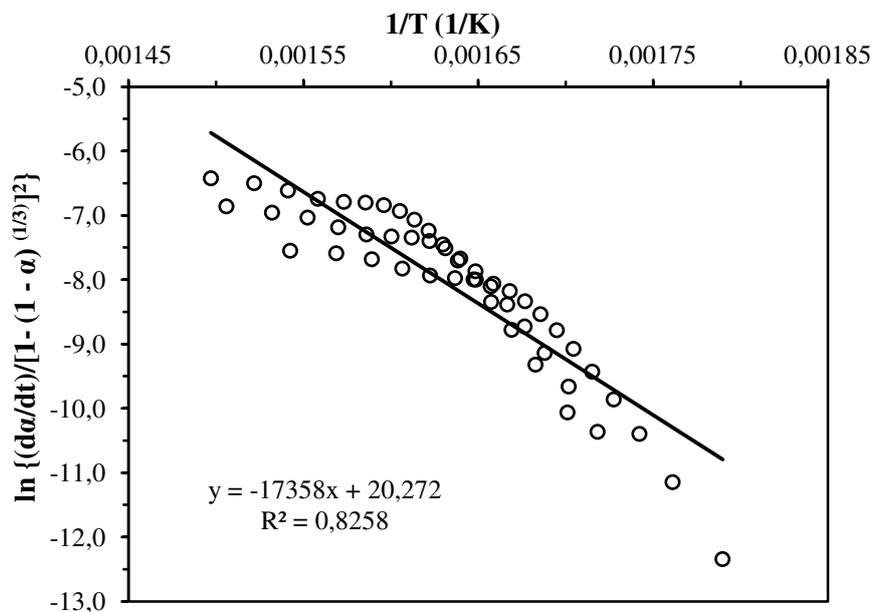
5.6.2.3 Definição do fator pré-exponencial da biomassa torrificada a 240 °C e 45 min e obtenção da energia de ativação global

O fator pré-exponencial da biomassa torrificada (A) foi obtido pelo mesmo método da biomassa *in natura*. Porém a função de conversão selecionada foi o do modelo de reação de difusão tridimensional de Jander (D₃) com $f(\alpha) = [1-(1-\alpha)^{(1/3)}]^2$. Embora este modelo não tenha sido considerado totalmente viável (item 5.6.2.2), decidiu-se utilizá-lo para estimar o fator pré-exponencial e energia de ativação global.

A representação gráfica da linearização $\ln[(d\alpha/dt)/f(\alpha)]$ em função do inverso da temperatura absoluta (1/T) foi apresentada na **Figura 5.25** tendo como coeficiente de determinação R² igual a 0,8258. Pelo intercepto da equação da reta (20,272), o fator pré-exponencial foi igual a $6,38 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. A inclinação da reta pode ser utilizada para a obtenção da energia de ativação, sendo igual a 144,32 kJ/mol. Esta energia de ativação possui uma variação de 9,3 % em comparação aquela obtida pelo modelo isoconversional de Coats-Redfern modificado, sendo abaixo dos 10 % recomendado por Jankovic (2008). Apesar de apresentar uma variação menor que a da biomassa *in natura* (item 5.4.3), verifica-se que o R² da linearização não foi adequado, e, juntamente com a avaliação da definição de sua função de conversão, podem não representar os parâmetros cinéticos da biomassa torrificada com confiabilidade. Assim, suporta-se o

uso do esquema de reações paralelas e independentes para a análise cinética da biomassa torrificada a 240 °C por 45 minutos.

Figura 5.25 - Linearização da equação da taxa de conversão em função do inverso da temperatura absoluta da reação global de decomposição térmica da biomassa torrificada a 240°C e 45 min



5.6.2.4 Esquema de quatro reações paralelas e independentes da biomassa torrificada a 240 °C e 45 min

A partir da análise cinética das biomassas torrificadas 225 °C por 30 min e 255 °C e 30 min (item 5.6.1) decidiu-se avaliar a cinética da biomassa torrificada 240 °C e 45 min aplicando 4RPI. Na **Figura 5.26** representaram-se as taxas de conversão teóricas e experimentais com dependência da temperatura e com taxas de aquecimento de 5°C/min, 10°C/min e 20°C/min, respectivamente. Analisando-se estes resultados, observou-se o bom ajuste entre os dados teóricos e experimentais, com desvios relativos entre 2,68 % e 3,00 % (**Tabela 5.21**).

Os parâmetros cinéticos da biomassa torrificada 240 °C e 45 min foram descritos na **Tabela 5.21** e obtiveram-se energias de ativação de 140 kJ/mol, 200 kJ/mol, 100 kJ/mol e 50 kJ/mol com log A iguais a 10,01 s⁻¹, 14,40 s⁻¹, 5,58 s⁻¹, 0,50 s⁻¹ para as reações 1, 2, 3 e 4, respectivamente. A reação 1 correspondeu à decomposição

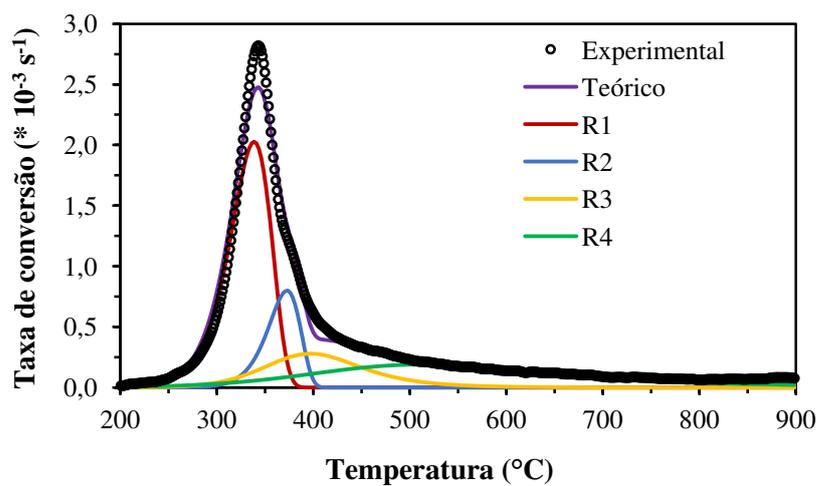
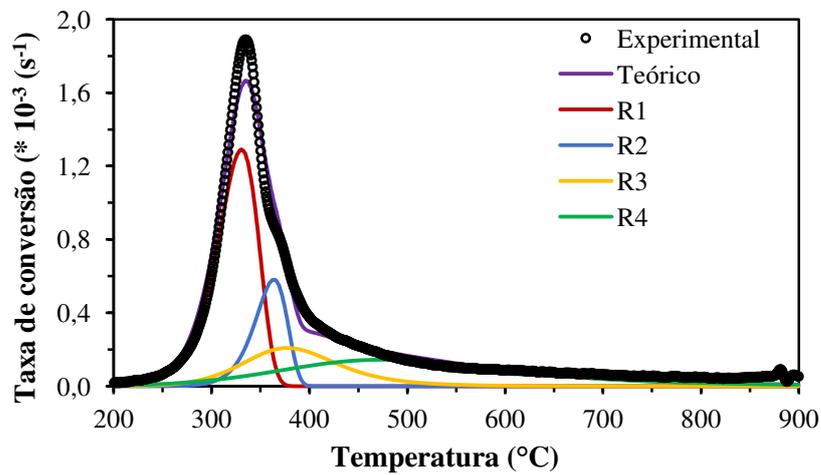
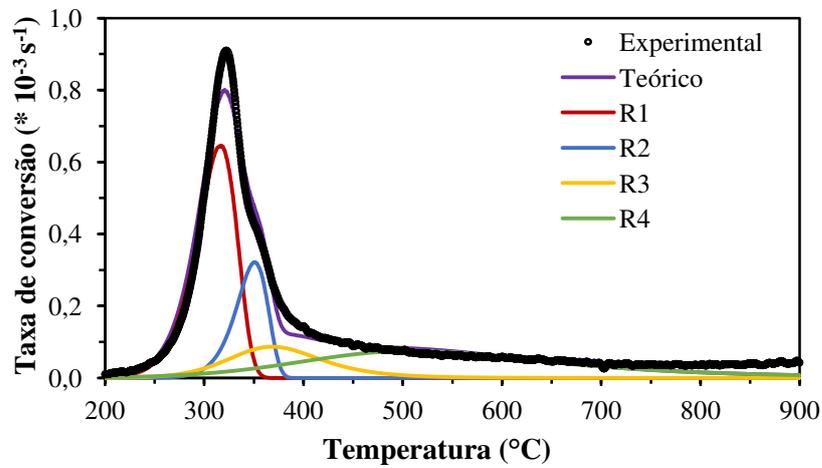
térmica principalmente da hemicelulose, a reação 2 da celulose, e as reações 3 e 4 corresponderam à decomposição da lignina e carbonização do sólido. Assim, conclui-se que o esquema de quatro reações paralelas e independentes se mostrou apropriado para descrever a decomposição térmica da biomassa torrificada T240.

Tabela 5.21 - Resultados dos parâmetros cinéticos e fração mássica de cada componente principal da biomassa torrificada a 240 °C e 45 min obtidos pelo esquema de quatro reações paralelas e independentes

<i>Torrificada (240 °C, 45 min)</i>						
Taxa (°C/min)	Número de reação	E_a (kJ/mol)	Log A (s^{-1})	n	Fração mássica (-)	D (%)
5	R1	140,00	10,02	1	0,40	3,00
	R2	200,00	14,46	1	0,16	
	R3	100,00	5,49	2	0,13	
	R4	50,00	0,17	2	0,31	
10	R1	140,00	10,01	1	0,42	2,82
	R2	200,00	14,41	1	0,15	
	R3	100,00	5,67	2	0,16	
	R4	50,00	0,68	2	0,27	
15	R1	140,00	10,01	1	0,45	2,68
	R2	200,00	14,34	1	0,14	
	R3	100,00	5,58	2	0,15	
	R4	50,00	0,64	2	0,26	
Média	R1	140,00	$10,01 \pm 0,01$	1	$0,42 \pm 0,03$	-
	R2	200,00	$14,40 \pm 0,06$	1	$0,15 \pm 0,01$	
	R3	100,00	$5,58 \pm 0,09$	2	$0,15 \pm 0,02$	
	R4	50,00	$0,50 \pm 0,28$	2	$0,28 \pm 0,03$	

E_a energia de ativação; A fator pré-exponencial; n, ordem de reação e; D, desvio dos dados calculados em relação ao experimental-

Figura 5.26 - Taxa de conversão (da/dt) em função da temperatura da biomassa torrificada a 240 °C e 45 min para diferentes taxas de aquecimento - esquema de quatro reações paralelas e independentes



CAPÍTULO 6 CONCLUSÕES

- Em relação às características físicas, químicas e térmicas do resíduo de semente de guaraná *in natura*, comprovou-se o potencial da biomassa em aplicações futuras em processos de pirólise, considerando resultados de análise imediata, elementar e de poder calorífico superior e inferior comparáveis aos resultados de outras biomassas lignocelulósicas destinadas à termoconversão. Visando aplicações futuras nestes processos, constatou-se também que o resíduo de semente de guaraná torreficado apresentou o incremento de suas características energéticas quando comparada à biomassa *in natura*.
- Em relação à cinética de processos de pirólise, o uso do método isoconversional Coats-Redfern modificado aliado ao esquema de reações paralelas e independentes revelou-se satisfatório na determinação de parâmetros cinéticos da reação de decomposição térmica da biomassa *in natura* e torreficada, sendo útil para estudos cinéticos de pirólise.
- A partir da análise estatística do modelo quadrático dos ensaios de torrefação, verificou-se que apenas a temperatura do processo é a que exerce maior influência no processo de torrefação estudado;
- A partir da caracterização das propriedades da biomassa torreficada foi constatado que houve uma tendência no aumento do poder calorífico superior do produto sólido e decréscimo do rendimento mássico conforme o aumento da temperatura de operação;
- A torrefação modificou o comportamento térmico das biomassas torreficadas, apresentando menores picos de DTG na região de pirólise (200-400 °C) conforme o aumento da temperatura de torrefação. Na região 400-900°, verificou-se a presença das reações de carbonização sendo proporcionais ao aumento da temperatura de torrefação.
- A partir da análise cinética de um modelo global de pirólise da biomassa *in natura* foram definidos a energia de ativação global de 187,77 kJ/mol e fator pré-exponencial de $5,23 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ para a biomassa *in natura*. Pelo mesmo modelo, foram

definidas a energia de ativação 144,32 kJ/mol e fator pré-exponencial de $6,38 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ para biomassa torrificada.

- A variação entre as máximas e mínimas de energia de ativação obtidas pelo método isoconversional de Coats-Redfern modificado foram de 48% na faixa de conversão entre 0,10 e 0,80 para *in natura* e 28% entre 0,10 e 0,90 da biomassa torrificada. Com isso, concluiu-se que houve uma grande dependência da energia de ativação com a conversão, propondo-se a análise cinética da pirólise pelo uso do esquema de reações paralelas e independentes;
- O método das *master plots* integral aplicado para biomassa *in natura* e torrificada definiram, *a priori*, uma função de conversão de difusão tridimensional pela equação de Ginstling–Brounshtein e Jander, respectivamente. Porém, pela análise da soma dos mínimos quadrados em duas faixas de conversão discretizadas, concluiu-se que os resultados não puderam ser conclusivos para este parâmetro tendo em vista a influência das reações múltiplas;
- Pelo esquema de três reações paralelas e independentes da biomassa *in natura* foi possível a obtenção de parâmetros cinéticos com bom ajuste e desvios menores que 3%. Com isso parâmetros obtidos foram: energias de ativação obtidas 140 kJ/mol (hemicelulose), 200 kJ/mol (celulose) e 52 kJ/mol (lignina); $\log A$ $10,0 \text{ s}^{-1}$ (hemicelulose), $14,23 \text{ s}^{-1}$ (celulose) e $0,94 \text{ s}^{-1}$ (lignina); ordem de reação 1 (hemicelulose e celulose) e 2 (lignina), com frações mássicas de 0,57 (hemicelulose), 0,14 (celulose) e 0,29 (lignina);
- Os parâmetros cinéticos da biomassa torrificada pelo método de reações paralelas e independentes foram os mesmos que o da biomassa *in natura* no que diz respeito às reações de hemicelulose e celulose, modificando-se apenas as frações mássicas. Porém, verificou-se a necessidade de se adicionar uma quarta reação na análise em função da melhoria do ajuste, alterando-se os parâmetros da lignina. Desse modo, os parâmetros cinéticos das quatro reações paralelas e independentes foram melhor ajustados e com desvios menores que 3% sendo iguais a : 140 kJ/mol (hemicelulose), 200 kJ/mol (celulose), 100 kJ/mol reações de carbonização e 50 kJ/mol (lignina); $\log A$ $10,01 \text{ s}^{-1}$ (hemicelulose), $14,40 \text{ s}^{-1}$ (celulose) $5,58 \text{ s}^{-1}$ (reações carbonização) e $0,50 \text{ s}^{-1}$ (lignina); ordem de reação 1 (hemicelulose e celulose) e 2

(reações de carbonização e lignina), com frações mássicas de 0,42 (hemicelulose), 0,15 (celulose), 0,15 (reações de carbonização) e 0,28 (lignina).

PERSPECTIVAS PARA FUTUROS TRABALHOS

- Continuar o estudo cinético das biomassas considerando efeitos de transferência de calor e massa para que possam ser aplicados em processos de termoconversão.
- Aplicar a biomassa torrificada como matéria-prima em processos de pirólise rápida de forma a avaliar a qualidade do bio-óleo a ser obtido.
- Obter outras caracterizações da biomassa torrificada para a determinação da massa específica aparente e real, análise composicional, métodos para avaliar a moabilidade e a hidrofobicidade do material; estudo da estrutura morfológica do material por microscopia eletrônica de varredura e determinação da densidade energética.
- Para a continuidade da torrefação em mufla, recomenda-se utilizar termopares auxiliares localizados no interior do recipiente no qual o material será torrificado, de forma a acompanhar a temperatura no interior do sólido e evitar reações de decomposição térmica que não sejam adequadas à torrefação.
- Utilizar outros acessórios e/ou equipamentos com aquisição de dados de temperatura que possam obter um melhor controle e acompanhamento da temperatura durante o processo da torrefação.
- Ampliar o estudo para avaliar os outros produtos da torrefação como os voláteis condensáveis e não condensáveis.
- Expandir o estudo do planejamento experimental para avaliar outras variáveis da torrefação, tais como diâmetro de partícula e teor de umidade inicial.
- Estudar a densificação do resíduo de semente de guaraná para aplicações em processos de termoconversão.
- Realizar uma análise técnico-econômica para validar a torrefação e a pirólise do resíduo de semente de guaraná com aplicação na cadeia produtiva da produção de guaraná.

REFERÊNCIAS

- ACHARJEE, T. C.; CORONELLA, C. J.; VASQUEZ, V. R. Effect of thermal pretreatment on equilibrium moisture content of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 102, n.7, p. 4849-4854, 2011.
- ALLEN, T. Determination of pore size distribution by gas adsorption. In: ALLEN, T. (Ed.). **Particle size measurement - Surface area and pore size determination**. 5 ed. London: Chapman & Hall, 1997. cap. 3, p. 104-144.
- ANEEL - AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. 2008. 3. ed. Brasília. 236 p.
- ANKOM TECHNOLOGY a. **Method 6 – Neutral detergent fiber in feeds, NDF Method**. Disponível <https://www.ankom.com/sites/default/files/document-files/Method_6_NDF_Method_A200_RevE_11_04_14.pdf>. Acesso em: 9 jun. 2015.
- ANKOM TECHNOLOGY b. **Acid detergent fiber in feeds – filter bag technique (for A200 and A200I), ADF Method**. Disponível em: <https://ankom.com/sites/default/files/document-files/Method_12_ADF_%20Method_A2000_RevE_4_10_15.pdf>. Acesso em: 9 jun. 2015.
- ANKOM TECHNOLOGY c. **Method 8 – Determining acid detergent lignin in beakers**. Disponível em: <https://ankom.com/sites/default/files/document-files/Method_8_Lignin_in_beakers_3_13_13.pdf>. Acesso em: 9 jun. 2015.
- ANTUNES, P. B. **Análise comparativa das frações polpa, casca, semente e pós comercial do guaraná (*Paullinia cupana*): Caracterização química e atividade antioxidante in vitro**. 2011, 114 f. Dissertação (Mestrado em Nutrição Humana Aplicada) - Universidade de São Paulo, São Paulo
- ARAÚJO, A. A. S.; MERCURI, L. P.; SEIXAS, S. R. S.; STORPIRTIS, S.; MATOS, J. R. Determinação dos teores de umidade e cinzas de amostras comerciais de guaraná utilizando métodos convencionais e análise térmica. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 42, n. 2, p. 1-9, 2006.
- ARIAS, B.; PEVIDA, C.; FERMOSE, J.; PLAZA, M. G.; RUBIERA, F.; PIS, J. J. Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 2, p. 169-175, 2008.
- ASTM D 1105-96 2013. **Standard Test Method for Preparation of Extractive-Free Wood**. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA. DOI: 10.1520/D1105-96.
- ASTM D 1108-96 2013. **Standard Test Method for Dichloromethane Solubles in Wood**. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA. DOI: 10.1520/D1108.

ASTM D 240-09 2009. **Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter**. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA. DOI: 10.1520/D0240-09.

ASTM E 1690 2008. **Standard Test Method for Determination of Ethanol Extractives in Biomass**. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA. DOI: 10.1520/E1690-08

ASTM E 1755-01 2007. **Standard Test Method for Ash in Biomass**. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA. DOI: 10.1520/E1755-01R07.

ASTM E 1756 2008. **Standard Test Method for Determination of Total Solids in Biomass**. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA. DOI: 10.1520/E1756-08.

ASTM E 871-82 2006. **Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels**. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA. DOI: 10.1520/E0871-82R06.

ASTM E 872-82 2006. **Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels**. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA. DOI: 10.1520/E0872-82R06.

ATROCH, A. L. **Avaliação e seleção de progênies de meios irmãos de guaranazeiro (*Paullinia cupana* var. *sorbilis* (Mart.) Ducke) utilizando caracteres morfo-agronômicos**. 2009, 72 f. Tese (Doutorado em Genética, Conservação e Biologia Evolutiva) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus.

BACH, Q. V.; TRAN, K. Q.; SKREIBERG, Ø.; KHALIL, R. A. Effects of CO₂ on wet torrefaction of biomass. **Energy Procedia**, v. 61, p. 1200-1203, 2014.

BAMFORD, C. H.; TIPPER, C. F. H. Theory of solid state reaction kinetics. In: BAMFORD, C. H.; TIPPER, C. F. H. (Ed.). **Comprehensive chemical kinetics - Reactions in the solid state**. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1980. cap. 3, p. 41-109.

BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; CRUZ, M. P. Composição química de extrativos lipofílicos e polares de madeira de *Eucalyptus grandis*. **Ciencia y Engenharia/ Science and Engineering Journal**, v. 14, n. 2, p. 13-19, 2005.

BARONI, E. G. **Estudo cinético da pirólise do endocarpo de tucumã (*Astrocaryum aculeatum* G. Meyer) para obtenção de biocombustíveis**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2015.

BARONI, E. G.; TANNOUS, K.; RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TINOCO-NAVARRO, L. K. The applicability of isoconversional models in estimating the kinetic parameters of biomass pyrolysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 2, p. 909-917, 2016.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4a ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414p.

BASU, P. Biomass characteristics. In: BASU, P. (Ed.). **Biomass gasification and pyrolysis – Practical design and theory**. New York: Academic Press, 2010. cap. 2, p. 27-64.

BENONI, H.; DALLAKIAN, P.; TARAZ, K. Studies of the essential oil from guarana. **Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung**, vol. 203, n. 1, p. 95-98, 1996.

BIZZO, W. A.; SÁNCHEZ, C. G. Estequiometria das reações de combustão e gaseificação. In: SÁNCHEZ, C. G. (Ed.). **Tecnologia da gaseificação de biomassa**. Campinas: Átomo, 2010, p. 215-246.

BOATENG, A. A.; MULLEN, C. A. Fast pyrolysis of biomass thermally pretreated by torrefaction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, p. 95-102, 2013.

BRASIL: Ministério de Minas e Energia. 2014. **Inventário Energético de Resíduos Rurais**. Disponível em: <www.epe.gov.br/mercado/Documents>. Acesso em: 19 abr. 2016.

BRASIL: Ministério do Desenvolvimento Agrário. 2004. **Assentamento produzirá energia com a casca do cupuaçu**. Disponível em: <www.mda.gov.br/sitemda/noticias/>. Acesso em: 5 nov. 2015.

BRAUN, R. L.; BURNHAM, A. K.; REYNOLDS, J. G.; CLARKSON, J. E. Pyrolysis kinetics for lacustrine and marine source rocks by programmed micropyrolysis. **Energy & Fuels**, v. 5, n. 1, p. 192-204, 1991.

BRIDGEMAN, T. G.; JONES, J. M.; WILLIAMS, A.; WALDRON, D. J. An investigation of the grindability of two torrefied energy crops. **Fuel**, v. 89, n. 12, p. 3911-3918, 2010.

BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. **Organic Geochemistry**, v. 30, n. 12, p. 1479-1493, 1999.

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

BURKHARDT, S.; KUMAR, L.; CHANDRA, R.; SADDLER, J. How effective are traditional methods of compositional analysis in providing an accurate material balance for a range of softwood derived residues? **Biotechnology for Biofuels**, v. 6, n. 1, p. 10, 2013.

CAPAREDA, S. C. Biomass properties for biological conversion. In: **Introduction to biomass energy conversions**. Boca Raton: CRC Press, 2013. p. 155-199.

CARNEIRO, J. DA S.; CAVALCANTE, B. S.; SILVA, M. D. B.; SILVA, R. S. Estudo de viabilidade do aproveitamento energético da queima de caroços de açaí produzidos no município de Castanhal-PA. **Amazônia em Foco**, v. 2, n. 2, p. 47-63, 2013.

CARRÈRE, N. D.; MULLER, S.; MITZKAT, M. REVE - a new industrial technology for biomass torrefaction: pilot studies. **Fuel processing technology**, v. 126, p. 155-162, 2014.

CARVALHO, M. DA G. V. S. **Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pasta Kraft de Eucalyptus globulus**. 1999, 282 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de Coimbra, Coimbra.

CASTRO, A. M. G.; SARRUGE, J. R.; RIBEIRO, O. C. Extração e exportação de macronutrientes por frutos de guaraná (*Paullinia cupana* var. *sorbilis*) no município de Maués - AM. **Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**, v. 32, p. 609-614, 1975.

CHANG, S.; ZHAO, Z.; ZHENG, A.; HE, F.; HUANG, Z.; LI, H. Characterization of Products from Torrefaction of Sprucewood and Bagasse in an Auger Reactor. **Energy Fuels**, v.26, n.11,p. 7009-7017, 2012.

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.; ZHOU, J.; ZHANG, Q. Effects of torrefaction on the pyrolysis behavior and bio-oil properties of rice husk by using TG-FTIR and Py-GC/MS. **Energy Fuels**, v. 28, n. 9, p. 5857–5863, 2014a.

CHEN, W. H.; KUO, P. C.; LIU, S. H.; WU, W. Thermal characterization of oil palm fiber and eucalyptus in torrefaction. **Energy**, v.71, p. 40-48, 2014b.

CHEN, D.; ZHENG, Z.; FU, K.; ZENG, Z.; WANG, J.; LU, M. Torrefaction of biomass stalk and its effect on the yield and quality of pyrolysis products. **Fuel**, v. 159, p. 27-32, 2015a.

CHEN, W. H.; PENG, J.; BI, X. T. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44 p. 847–866, 2015b.

CHEN, S. F.; MOWERY, R. A.; SEVCIK, R. S.; SCARLATA, C. J.; CHAMBLISS, C. K. Compositional analysis of water-soluble materials in switchgrass. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 6, p. 3251-3258, 2010.

CHEW, J.J.; DOSHI, V. Recent advances in biomass pretreatment – Torrefaction fundamentals and technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15 p. 4212–4222, 2011.

CHIN, K. L.; H'NG, P. S.; GO, W. Z.; WONG, W. Z.; LIM, T. W.; MAMINSKI, M.; PARIDAH, M. T.; LUQMAN, A. C. Optimization of torrefaction conditions for high energy density solid biofuel from oil palm biomass and fast growing species available in Malaysia. **Industrial Crops and Products**, v. 49, p. 768-774, 2013.

COELHO, S. T.; VELAZQUEZ, S. M. S. G.; SANTOS, S. M. A; LORA, B. A. Geração de eletricidade utilizando sistemas de gaseificação de biomassa in natura em

comunidades isoladas da região Amazônica - Projeto GASEIBRAS. 6. **Encontro de Energia no Meio Rural**, 2006.

COLLARD, F. X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 594-608, 2014.

CONESA, J. A.; DOMENE, A. Biomasses pyrolysis and combustion kinetics through n-th order parallel reactions. **Thermochemica Acta**, v. 523, n. 1-2, p. 176-181, 2011.

CORREIA, P. **Dicionário das Plantas Úteis do Brasil**. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional, v. 3, p. 545, 1984.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GOMEZ, E. O. Caracterização da biomassa. In: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GOMEZ, E. O. (Ed.). **Biomassa para energia**. Campinas: Unicamp, 2008. cap. 2, p. 31-60.

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.

DIAS, J. D. S.; dos SANTOS, D. T.; BRAGA, M.; ONOYAMA, M. M.; MIRANDA, C. H.; BARBOSA, P. F.; ROCHA, J. D. **Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais**. Embrapa Agroenergia-Documentos, 2012. ISSN 2177-4439.

DODDAPANENI, T. R. K. C.; KONTTINENA, J.; HUKKAA, T. I.; MOILANENA, A. Influence of torrefaction pretreatment on the pyrolysis of *Eucalyptus* clone: A study on kinetics, reaction mechanism and heat flow. **Industrial Crops and Products**, v. 92, p. 244-254, 2016.

ESELTINE, D.; THANAPAL, S. S.; ANNAMALAI, K.; RANJAN, D. Torrefaction of woody biomass (Juniper and Mesquite) using inert and non-inert gases. **Fuel**, v. 113, p. 379-388, 2013.

FARMACOPÉIA Brasileira. 4ª ed. São Paulo: Atheneu, 2004. p. 236.

FELFLI, F. E. F. **Torrefação de biomassa, viabilidade técnica e potencial de mercado**. 2003,180 f. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FELFLI, F. F.; LUENGO, C. A.; SUÁREZ, J. A.; BEATÓN, P. A. Wood briquette torrefaction. **Energy for Sustainable Development**, v. 9, n. 3, p. 19-22, 2005.

FERREIRA-LEITÃO, V.; GOTTSCHALK, L. M. F.; FERRARA, M. A.; NEPOMUCENO, A. L.; MOLINARI, H. B. C.; BOM, E. P. S. Biomass residues in Brazil: Availability and potential uses. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 1, p. 65-76, 2010.

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

GALWEY, A. K.; BROWN, M. E. Kinetic background to thermal analysis and calorimetry. In: BROWN, M. E. **Handbook of thermal analysis and calorimetry: Principles and practice**. Amsterdam: Elsevier Science, 1998. cap. 3, p. 147-224.

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 249-258, 2012.

GARCÍA-MARAVÉ, A.; SALVACHÚA, D.; MARTÍNEZ, M. J.; DIAZ, L. F.; ZAMORANO, M. Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees. **Waste Management**, v. 33, n. 11, p. 2245-2249, 2013.

GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 582-587, 2009.

GOTOR, F. J.; CRIADO, J. M.; MALEK, J.; KOGA, N. Kinetic Analysis of Solid-State Reactions: The Universality of Master Plots for Analyzing Isothermal and Nonisothermal Experiments. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 104, n. 46, p. 10777-10782, 2000.

GUIMARÃES, H. R. **Estudo da torrefação da cana-energia e seu efeito sobre a cinética de decomposição térmica**. 2016, 210 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GUIZANI, C.; SANZ, F. J. E.; SALVADOR, S. Effects of CO₂ on biomass fast pyrolysis: reaction rate, gas yields and char reactive properties. **Fuel**, v. 116, p. 310-320, 2014.

HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C. Hydrothermal Carbonization (HTC) of Lignocellulosic Biomass. **Energy and Fuels**, v. 25, p. 1802-1810, 2011.

HOLMBOM, B. Extractives. In: SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. **Analytical Methods in Wood Chemistry Pulp and Papermaking**. Heidelberg: Springer, 1999. p. 125-146.

IDAM - Instituto de Desenvolvimento Agropecuário e Florestal Sustentável do Estado do Amazonas. **Relatório de acompanhamento e preço médio do Estado – Guaraná**. Manaus, AM, 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Levantamento sistemático da produção agrícola: dezembro 2016**. Disponível em: <ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_[mensal]/Fasciculo/lspa_201612.pdf >. Acesso em: 14 jan. 2016.

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

JANKOVIC, B. Kinetic analysis of the nonisothermal decomposition of potassium metabisulfite using the model-fitting and isoconversional (model-free) methods. **Chemical Engineering Journal**, v.139, n. 1, p.128–135, 2008.

JEN, L. C. Estequiometria das reações de combustão. In: **Curso de Combustão Industrial**. São Paulo: AET IPT, 1987, p. 4-21 apud PINHEIRO, G. F.; SANTOS, R.; RENDEIRO, G. Análise da eficiência de uma planta piloto de geração de energia elétrica utilizando biomassa. **Biomassa & Energia**, v. 2, n. 3, p. 187-193, 2005.

JENKINS, B. M.; BAXTER, L. L.; MILES JR, T. R.; MILES, T. R. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 54, n. 1-2, p. 17-46, 1998.

JUNPIROM, S.; TANGSATHITKULCHAI, C.; TANGSATHITKULCHAI, M. Thermogravimetric analysis of longan seed biomass with a two-parallel reactions model. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n.3, p. 791-801, 2010.

KHAWAM, A.; FLANAGAN, D. R. Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 17315-17328, 2006.

KIM, Y. H.; LEE, S. M.; LEE, H. W.; LEE, J. W. Physical and chemical characteristics of products from the torrefaction of yellow poplar (*Liriodendron tulipifera*). **Bioresource technology**, v. 116, p. 120-125, 2012.

KLASS, D. Thermal Conversion : Pyrolysis and liquefaction. **Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals**, p. 651, 1998.

KURI, C. M. B. The guarana industry in Brazil. **International Business & Economics Research Journal**, v. 7, n. 5, 2008.

KUSKOSKI E. M.; ROSEANE, F.; GARCÍA A. A.; TRONCOSO, G. A. M. Propiedades químicas y farmacológicas del fruto guaraná (*Paullinia cupana*). **Vitae, Revista De La Facultad de Química Farmacéutica**, v. 12, n. 2, 2005.

LASODE, O. A.; BALOGUN, A. O.; MCDONALD, A. G. Torrefaction of some Nigerian lignocellulosic resources and decomposition kinetics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 109, p. 47-55, 2014.

LOPES, F. C. R. **Análise cinética da decomposição térmica do resíduo da semente do guaraná (*Paullinia cupana*) em atmosfera oxidante**. 2016, 157f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

LORA, E. E. S.; ZAMPIERI, M. Balanço de massa e energia nos processos de combustão. In: CORTEZ, L. A. B., LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas: Unicamp, 2008. cap. 6, p. 133-153.

LOURENÇO, J. B. **Estudo das características fluidodinâmicas de misturas da madeira de eucalipto e do caroço do fruto do tucumã com inerte visando aplicação em processos de termoconversão**. 2012, 174 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

LUENGO, C. A., FELFLI, F. E. F.; BEZZON, G. Pirólise e Torrefação de Biomassa. In: CORTEZ, L. A. B., LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas: Unicamp, 2008. cap. 10, p. 333-352.

MANYÀ, J. J.; VELO, E.; PUIGJANER, L. Kinetics of biomass pyrolysis: a reformulated three-parallel-reactions model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 3, p. 434-441, 2003.

MASSARANI, G.; PEÇANHA, R. P., Dimensão característica e formas de partículas. **Anais do XIV Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos**, Campinas, p. 313-312. 1986.

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

MELKIOR, T.; JACOB, S.; GERBAUD, G.; HEDIGER, S.; LE PAPE, L.; BONNEFOIS, L.; BARDET, M. NMR analysis of the transformation of wood constituents by torrefaction. **Fuel**, v. 92, n. 1, p. 271-280, 2012.

MENDELEEV, D. I. Composições (Coleção de trabalhos). **Relatórios da Academia de Ciências da União das Repúblicas Socialistas Soviéticas**: Moscou, v. 15, p. 115-118, 1949.

MENG, J.; PARK, J.; TILOTTA, D.; PARK, S. The effect of torrefaction on the chemistry of fast-pyrolysis bio-oil. **Bioresource Technology**, v. 111, p. 439-446, 2012.

MENZINGER, M.; WOLFGANG, R. The meaning and use of the Arrhenius activation energy. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 8, n. 6, p. 438-444, 1969.

NASCIMENTO, V. F. **Caracterização de biomassas amazônicas – ouriço de castanha-do-brasil, ouriço de sapucaia e caroço do fruto do tucumã – visando sua utilização em processos de termoconversão**. 2012, 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

NAZARÉ, R. F. R. **Processamento de guaraná em pó solúvel**. Belém: Embrapa CPA TU, 1998. 24 p.

NOCQUET, T.; DUPONT, C.; COMMANDRE, J. M.; GRATEAU, M.; THIERY, S.; SALVADOR, S. Volatile species release during torrefaction of wood and its macromolecular constituents: Part 1—Experimental study. **Energy**, v. 72, p. 180-187, 2014.

ÓRFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model. **Fuel**, v. 78, n. 3, p. 349-358, 1999.

PADILHA, J. L.; CANTO, S. A. E.; RENDEIRO, G. Avaliação do potencial dos caroços de açaí para geração de energia. **Biomassa & Energia**, v. 2, n. 3, p. 231-239, 2005.

PEREIRA, J. C. R. **Sistemas de produção 2 – Cultura do guarnazeiro no Amazonas**. 4a ed. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2005. 40 p.

PEREIRA, M. P. C. F.; COSTA, E. V. S.; PEREIRA, B. L. C.; CARVALHO, A. M. M. L.; CARNEIRO, A. C. O.; A.C. OLIVEIRA. Torrefação de cavacos de eucalipto para fins energéticos. **Pesquisa florestal brasileira**, v. 36, n. 87, p. 269-275, 2016.

PÉREZ-HIDALGO, M.; GUERRA-HERNÁNDEZ, E.; GARCÍA-VILLANOVA, B. Determination of insoluble dietary fiber compounds: cellulose, hemicellulose and lignin in legumes. **Ars Pharmaceutica**, v.38, n.4, p. 357-364, 1997.

PIMENTA, C. J.; VILELA, E. R.; CARVALHO JUNIOR, C. Componentes de parede celular de grãos de frutos de café (*Coffea arabica L.*) submetidos a diferentes tempos à espera da secagem. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 26, n. 2, p. 203-209, 2004.

PINHEIRO, G. F.; RENDEIRO, G.; PINHO, J. T. Densidade energética de resíduos vegetais. **Biomassa & Energia**, v. 2, n. 2, p. 113-123, 2005.

PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. Torrefaction of wood: Part 2. Analysis of products. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 77, n. 1, p. 35-40, 2006.

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; MENDES, R. F.; RIBEIRO, M. X.; TRUGILHO, P. F.; LEITE, E. R. S. Torrefação e carbonização de briquetes de resíduos do processamento dos grãos de café. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.16, n.11, p.1252-1258, 2012.

PÜTÜN, A. E.; ÖNAL, E.; UZUN, B. B.; ÖZBAY, N. Comparison between the “slow” and “fast” pyrolysis of tobacco residue. **Industrial Crops and Products**, v. 26, p. 307-314, 2007.

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

REN 21 - RENEWABLE ENERGY POLICY NETWORK. **Renewables 2016 - Global Status Report**. Ren 21 Community, 2016, 271 p.

REPELLIN, V.; GOVIN, A.; ROLLAND, M.; GUYONNET, R. Energy requirement for fine grinding of torrefied wood. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 7, p. 923-930, 2010.

RIBEIRO, B. D.; COELHO, M. A. Z.; BARRETO, D. W. Production of caffeine-rich guarana extracts using an enzymatic process and tannin adsorption. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 15, n. 3, p. 261-270, 2012.

RILEY, N. A. Projection sphericity. **Journal of Sedimentary Research**, v. 11, n. 2, p. 94-95, 1941.

ROCHA, G. J. M.; NASCIMENTO, V. M.; GONCALVES, A. R.; SILVA, V. F. N.; MARTÍN, C. Influence of mixed sugarcane bagasse samples evaluated by elemental and physical-chemical composition. **Industrial Crops and Products**, v. 64, p. 52-58, 2015.

RODRÍGUEZ, G.; LAMA, A.; RODRÍGUEZ, R.; JIMENEZ, A.; GUILLÉN, R.; FERNADEZ-BOLAÑOS, J. Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5261–5269, 2008.

RODRIGUES, T. O.; ROUSSET, P. L. A. Effects of torrefaction on energy properties of eucalyptus grandis wood. *Cerne*, v. 15, n. 4, p. 446-452, 2009.

ROUSSET, P.; MACEDO, L.; COMMANDRÉ, J.-M.; MOREIRA, A. Biomass torrefaction under different oxygen concentrations and its effect on the composition of the solid by-product. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 96, p.86-91, 2012.

RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J. **Análise da decomposição térmica de palha de cana-de-açúcar em atmosferas inerte e oxidante mediante métodos termoanalíticos**. 2016, 165 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TANNOUS, K.; OLIVARES-GÓMEZ, E. An empirical model to obtain the kinetic parameters of lignocellulosic biomass pyrolysis in an independent parallel reactions scheme. **Fuel Processing Technology**, v. 140, p. 222-230, 2015.

RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TANNOUS, K. Isoconversional kinetic study of the thermal decomposition of sugarcane straw for thermal conversion processes. **Bioresource Technology**, v. 196, n. 11241, p. 1-9, 2015.

SABIL; K. M., AZIZ, M. A.; LAL, B.; UEMURA, Y. Effects of torrefaction on the physiochemical properties of oil palm empty fruit bunches, mesocarp fiber and kernel shell. **Biomass and Bioenergy**, v. 56, p. 351-360, 2013.

SADHUKHAN, A. K.; GUPTA, P.; SAHA, R. K. Modelling and experimental studies on pyrolysis of biomass particles. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 81, n. 2, p. 183-192, 2008.

SÁNCHEZ, C. G. Caracterização das biomassas. In: **Tecnologia da Gaseificação de Biomassa**. 1. ed. Campinas: Átomo, 2010. p. 200-209.

SÁNCHEZ, O. R.; HERNANDÉZ, P. B.; MORALES, G. R.; NÚÑEZ, F. U.; VILLAFUERTE, J. O.; LUGO, V. L.; RAMÍREZ, N. F.; DÍAZ, C. E. B.; VÁZQUEZ, P. C. Characterization of lignocellulosic fruit waste as an alternative feedstock for bioethanol production. **Bioresources**, v. 9, n. 2, p. 1873-1885, 2014.

SANTOS, K. G. **Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo**. 2011, 235 f. Tese de doutorado (Doutor em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

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

SARVARAMINI, A.; ASSIMA, G. P.; LARACHI, F. Dry torrefaction of biomass-Torrefied products and torrefaction kinetics using the distributed activation energy model. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 498-507, 2013.

SCHEIRS, J.; CAMINO, G.; TUMIATTI, W. Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose. **European Polymer Journal**, v. 37, n. 5, p. 933-942, 2001.

SCHIMPL, F. C.; SILVA, J. F.; GONÇALVES, J. F. C.; MAZZAFERA, P. Guarana: Revisiting a highly caffeinated plant from the Amazon. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 150, n. 1, p. 14-31, 2013.

SHARMA, R. K.; WOOTEN, J. B.; BALIGA, V. L.; LIN, X.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, M. R. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. **Fuel**, v. 83, n. 11-12, p. 1469-1482, 2004.

SLUITER, A.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D. Determination of Extractives in Biomass. **National Renewable Energy Laboratory (NREL) Analytical Procedures**, p. 1-9, 2008.

SLUITER, J. B.; RUIZ, R. O.; SCARLATA, C. J.; SLUITER, A. D.; TEMPLETON, D. W. Compositional analysis of lignocellulosic feedstocks. 1. Review and description of methods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 16, p. 9043-9053, 2010.

SOUZA, F.; VALE, A. T. Densidade energética de briquetes de biomassa lignocelulósica e sua relação com os parâmetros de briquetagem. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 36, n. 88, p. 405-413, 2016.

STEFANIDIS, S. D.; KALOGIANNIS, K. G.; ILIOPOULOU, E. F.; MICHAÏLOF, C. M.; PILAVACHI, P. A.; LAPPAS, A. A. Study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignina. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 143-150, 2014.

STENSENG, M.; JENSEN, A.; JOHANSEN, K. D. Investigation of biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 58-59, p. 765-780, 2001.

SUFRAMA - Superintendência da Zona Franca de Manaus. **Potencialidades regionais estudo de viabilidade econômica - guaraná**. Manaus, 2003. 28 p.

TANNOUS, K.; SILVA, F. S. Particles and Geometric Shapes Analyzer APOGEO. In: KHOSROW-POUR, M. **Encyclopedia of Information Science and Technology**. 3. ed. Hersley: IGI Global, 2015. cap. 349, p. 3568-3579.

THE COCA-COLA COMPANY. José Turano. **Processo para fabricação de extrato a partir de semente secas de guaraná**. BR n. PI 0404004-0, 20 set. 2004.

TINOCO-NAVARRO, L. K. **Determinação Da Cinética De Pirólise Do Ouriço Da Castanha De Sapucaia (Lecythis Pisonis) Por Termogravimetria**. 2015, 164 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

TUMULURU, J. S.; SOKHANSANJ, S.; HESS, J. R.; WRIGHT, C. T.; BOARDMAN, R. D. A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. **Industrial Biotechnology**, v. 7, n. 5, p. 384-401, 2011.

UDÉN, P.; ROBINSON, P. H.; WISEMAN, J. Use of detergent system terminology and criteria for submission of manuscripts on new, or revised, analytical methods as well as descriptive information on feed analysis and/or variability. **Animal Feed Science and Technology**, v. 118, n. 3, p. 181-186, 2005.

UEMURA, Y.; SAADON, S.; OSMAN, N.; MANSOR, N.; TANOUE, K. I. Torrefaction of oil palm kernel shell in the presence of oxygen and carbon dioxide. **Fuel**, v. 144, p. 171-179, 2015.

VAN DER STELT, M. J. C.; GERHAUSER, H.; KIEL, J. H. A.; PTASINSKI, K. J. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 9, p. 3748-3762, 2011.

VAN SOEST, P.J.; ROBERTSON J. B.; LEWIS, B. A. Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition. **Journal of dairy science**, v. 74, n. 10, p. 3583-3597, 1991.

VAN SOEST, P. J.; WINE, R. H. Use of Detergents in the Analysis of Fibrous Feeds. IV. Determination of Plant Cell-Wall Constituents. **Journal of the A.O.A.C.**, v. 50, n. 1, 1967.

VÁRHEGYI, G.; JR ANTAL, M. J.; JAKAB, E.; SZABÓ, P. Kinetic modeling of biomass pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 42, n. 1, p. 73-87, 1997.

VASSILEV, S. V.; VASSILEVA, C. G.; VASSILEV, V. S. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview. **Fuel**, v. 158, p. 330-350, 2015.

VEIGA, L. L. A. **Desenvolvimento de metodologia por CLAE-DAD-FL aplicada à quantificação de HPAs em sementes de guaraná torrado (*Paullinia cupana*)**. 2013, 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; POPESCU, C.; SBIRRAZZUOLI, N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, n. 1-2, p. 1-19, 2011.

WANG, X.; WAN, X.; CHEN, M.; WANG, J. Kinetic Model of Biomass Pyrolysis Based on Three-component Independent Parallel First-order Reactions. **The Chinese Journal of Process Engineering**, v.12, n. 6, 2012.

WANNAPEERA, J.; FUNGTAMMASAN, B.; WORASUWANNARAK, N. Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, n. 1, p. 99-105, 2011.

WANNAPEERA, J.; WORASUWANNARAK, N. Upgrading of woody biomass by torrefaction under pressure. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 96, p.173–180, 2012.

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 1-33, 2011.

YAN, W.; ACHARJEE, T. C.; CORONELLA, C. J.; VÁSQUEZ, V. R. Thermal Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 28, n. 3, p. 435-440, 2009.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.

YU, H.; LIU, F.; KE, M.; ZHANG, X. Thermogravimetric analysis and kinetic study of bamboo waste treated by *Echinodontium taxodii* using a modified three-parallel-reactions model. **Bioresource Technology**, v. 185, p. 324-330, 2015.

ZHENG, A.; ZHAO, Z.; CHANG, S.; HUANG, Z.; HE, F.; LI, H. Effect of torrefaction temperature on product distribution from two-staged pyrolysis of biomass. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 5, p. 2968-2974, 2012.

ZHENG; A.; ZHAO, Z.; CHANG, S.; HUANG, Z.; WANG, X.; HE, F.; LI, H. Effect of torrefaction on structure and fast pyrolysis behavior of corncobs. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 370–377, 2013.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Classificação granulométrica do resíduo de semente de guaraná coletado na empresa Agropecuária Jayoro Ltda

Tabela A.1 - Classificação granulométrica do resíduo de semente de guaraná coletado na empresa Agropecuária Jayoro Ltda em 09.07.2014

Peneira Tyler	Fabricante da peneira	Abertura da peneira (μm)	Diâmetro médio entre peneiras (μm)	Fração mássica retida (%)			
				Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média
4	Granutest	4.760	-	1,75	1,83	0,88	1,49
6	Granutest	3.360	4.060	0,38	0,56	0,51	0,99
8	Granutest	2.380	2.870	0,25	0,60	-0,42	0,31
10	Granutest	1.680	2.030	0,79	1,03	0,05	0,38
14	Bertel	1.180	1.430	1,17	1,31	0,56	0,82
20	Bertel	850	1.015	1,71	1,99	1,25	1,33
28	Granutest	600	725	4,22	4,33	4,03	2,92
35	Granutest	420	510	7,80	8,14	9,03	6,26
48	Granutest	297	358,5	13,81	13,62	15,37	11,30
65	Granutest	210	253,5	22,33	23,67	24,54	18,89
100	Granutest	150	180	36,02	31,25	35,65	28,91
150	Bertel	106	128	9,77	11,68	8,56	22,16
Fundo	-	-	-	0,00	0,00	0,00	5,00

Tabela A.2 - Distribuição granulométrica dos diferentes diâmetros de partículas selecionados para as caracterizações físicas, químicas, térmicas e de termodecomposição (TG)

Grupo de partículas	Peneira Tyler	Fabricante da peneira	Abertura da peneira (µm)	Diâmetro médio entre peneiras (µm)	Fração mássica retida (%)				Diâmetro médio de Sauter (µm)
					Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	
2	4	Granutest	4.760	-	0,00	0,00	0,00	0,00	2.816,7 ± 89,2
	6	Granutest	3.360	4.060	0,03	2,73	0,67	1,15	
	8	Granutest	2.380	2.870	89,76	88,58	90,90	89,75	
	10	Granutest	1.680	2.030	10,16	5,47	8,40	8,01	
	14	Bertel	1.180	1.430	0,04	0,04	0,03	0,04	
	Fundo				0,00	0,00	0,00	0,00	
3	10	Granutest	1.680	2.030	0,00	0,00	0,00	0,00	721,6 ± 2,5
	14	Bertel	1.180	1.430	0,03	0,01	0,00	0,01	
	20	Bertel	850	1.015	2,84	3,86	3,67	3,46	
	28	Granutest	600	725	92,75	92,64	92,59	92,66	
	35	Granutest	420	510	4,24	3,33	3,68	3,75	
	Fundo				0,13	0,16	0,06	0,12	
4	35	Granutest	420	510	2,20	1,20	0,80	1,40	260,5 ± 4,2
	48	Granutest	297	358,5	0,40	0,80	0,80	0,67	
	65	Granutest	210	253,5	90,52	91,52	91,72	91,25	
	100	Granutest	150	180	3,40	2,80	3,20	3,13	
	150	Bertel	106	128	0,40	0,20	1,20	0,60	
	Fundo	-	-	-	1,20	0,80	1,20	1,07	

APÊNDICE B - Resultados da porosimetria de mercúrio do resíduo de semente de guaraná *in natura*

Seguem os resultados da análise de distribuição de tamanhos de poros da amostra “Resíduo semente de guaraná $d_p=4,06$ mm” e dados da determinação da massa específica aparente, recebida em 10/03/2015 pelo Laboratório de Revestimentos Cerâmicos/UFSCar sob o número de protocolo 068/15-04. O ensaio foi realizado através da técnica de porosimetria de mercúrio. A massa aplicada foi de 0,3176 g.

Tabela B.1 - Dados experimentais da distribuição de tamanhos de poros do resíduo de semente de guaraná *in natura* ($d_p = 4.060 \mu\text{m}$)

Pressão (psi)	D (μm)	Volume acumulado intrudido (cm^3/g)	Volume acumulado intrudido (%)
2	88,50	0,000	0,0
3	59,00	0,000	0,0
4	44,25	0,000	0,0
5	35,40	0,000	0,0
6	29,50	0,000	0,0
7	25,29	0,000	0,0
8	21,07	0,000	0,0
29	6,10	0,006	14,3
49	3,61	0,013	28,6
99	1,79	0,025	57,1
189	0,94	0,031	71,4
289	0,61	0,035	78,5
399	0,44	0,038	85,7
1059	0,17	0,041	92,8
1509	0,12	0,044	100,0
5009	0,04	0,044	100,0

Tabela B.2 - Dados experimentais da determinação da massa específica aparente (ρ_p) do resíduo de semente de guaraná *in natura* ($d_p = 4.060 \mu\text{m}$)

Massa de amostra (g)	0,381
Massa picnômetro vazio (g)	55,589
Massa picnômetro cheio Hg (g)	72,593
Massa picn + amostra + Hg (g)	69,148
Densidade Hg na temperatura do ensaio (g/cm^3)	13,600
Massa Hg no picnometro vazio (g)	17,004
Massa Hg no picnometro com amostra (g)	13,179
Massa Hg que ocuparia o vol. am. (g)	3,826
Volume ocupado pela amostra (cm^3)	0,281
Massa específica aparente (g/cm^3)	1,354

APÊNDICE C - Dados experimentais da picnometria de gás hélio do resíduo de semente de guaraná *in natura*

Seguem os resultados da análise de picnometria de gás hélio da amostra “Resíduo semente de guaraná $d_p=4.060 \mu\text{m}$ ” recebida em 10/03/2015 pelo Laboratório de Revestimentos Cerâmicos/UFSCar sob o número de protocolo 068/15 – 04.

Tabela C.1 - Dados experimentais para a determinação da massa específica real (ρ_s) do resíduo de semente de guaraná *in natura* ($d_p = 4.060 \mu\text{m}$)

Amostra	Massa (g)	Run	Volume (cm^3)	Massa específica real (g/cm^3)
Resíduo de semente de guaraná	1,4379	1	0,9935	1,4474
		2	0,9954	1,4445
		3	0,9961	1,4435
		4	0,9967	1,4426
		5	0,9970	1,4423
		Média	$0,996 \pm 0,001$	$1,444 \pm 0,002$