



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DENISSON DE OLIVEIRA LIBÓRIO

**PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS PARA
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

Recife
2024

DENISSON DE OLIVEIRA LIBÓRIO

**PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS PARA
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito final para obtenção do título de doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Reatores Químicos e Catálise.

Orientador: Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho

Orientador: Dr. Santiago Arias Henao

Coorientador: Dr. José Marcos Francisco da Silva

Recife

2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Libório, Denisson de Oliveira.

Pirólise de resíduos de biomassas lignocelulósicas para produção de biocombustíveis / Denisson de Oliveira Libório. - Recife, 2024.

160f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2024.

Orientação: José Geraldo de Andrade Pacheco Filho.

Coorientação: Santiago Arias Henao.

Coorientação: José Marcos Francisco da Silva.

Inclui referências e apêndices.

1. Resíduos agroindustriais; 2. Escalabilidade; 3. Bioenergia.
I. Pacheco Filho, José Geraldo de Andrade. II. Henao, Santiago Arias. III. Silva, José Marcos Francisco da. IV. Título.

UFPE-Biblioteca Central

DENISSON DE OLIVEIRA LIBÓRIO

**PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS PARA
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico de Tecnologia e
Geociências, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia
Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 29 / 08 / 2024.

BANCA EXAMINADORA

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. Alberto Wisniewski Junior (Examinador Externo)
Universidade Federal de Sergipe

Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. Jean Constantino Gomes da Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal de Campinas

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. José Luiz Francisco Alves (Examinador Externo)
Universidade Federal da Paraíba

Prof. Dr. Mohand Benachour (Examinador Interno)
Universidade Federal do Pernambuco

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho àqueles que sempre sonham meus sonhos junto a mim: minha amada mãe Mary Lúcia (*in memorian*), meu amado pai Arestides Libório e meus amados irmãos José Arilúcio Libório (*in memorian*), Arisson Libório e Ibson Libório.

AGRADECIMENTOS

Em uma jornada tão desafiadora como é cursar uma pós-graduação, acredito que é praticamente impossível obter sucesso sem o apoio de pessoas especiais que me acompanharam nessa trajetória. Por isso, eu sou grato a Deus e à Virgem Santíssima por serem minhas fontes inesgotáveis de força, fé, sabedoria e coragem, e por me proporcionar uma jornada tão gratificante como essa.

Agradeço aos meus amados pais Arestides Libório e Mary Lúcia (*in memorian*), pelo apoio incondicional, amor infinito e por acreditar nas minhas escolhas e me incentivar sempre. Vocês foram minha âncora nos momentos de desafio e para vocês eu dedico este trabalho. Mãe, a sua partida ainda é inexplicável. A senhora foi a personificação do amor e da resiliência. Sempre será a minha maior inspiração de vida. Minha gratidão por tudo que fez por mim é eterna.

Aos meus estimados irmãos José Arilúcio Libório (*in memorian*), Arisson Libório e Ibson Libório, juntamente com minhas cunhadas Larissa Fonseca e Meiryelle Passos e minha tia Clenice Batista, agradeço por serem minha fonte de alegria e motivação. Suas palavras de encorajamento e gestos de carinho foram fundamentais para manter minha determinação.

Aos meus amados sobrinhos Yan Victor, Maria Clara, Maria Valentina, Maria Piedade e José Valentin, agradeço pelo amor mais puro, contagiante e encantador, que sempre renova minhas energias e enche de ternura o meu coração. Também sou imensamente grato a toda a minha família, amigos de longa data e aos novos amigos que a UFPE me presenteou.

Agradeço também a todos os amigos da turma 2019.1, que com muita força e garra lutaram junto comigo, para vencermos cada batalha dessa jornada. Aqui deixo meu agradecimento especial ao nica Geniel Andrés, por ter sido como um irmão para mim. Dividimos momentos únicos nos dois anos em que convivemos.

Ao professor orientador Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho, eu agradeço inicialmente pelo convite e incentivo a sair da minha zona de conforto para fazer pesquisa em laboratório. Também sou imensamente grato pela orientação acadêmica, parceria e por proporcionar momentos únicos de aprendizagem e amizade. Ao Dr. Santiago Arias Henao, que também me orientou de forma excelente. Sou imensamente grato por todo seu apoio, amizade, dedicação e comprometimento para a conclusão deste trabalho. Ao professor orientador Dr José Marcos Francisco

da Silva, agradeço pela incrível capacidade de compreender minhas dúvidas e preocupações, sou grato pela disposição em me ajudar a superá-las.

Também sou grato a todos os companheiros pesquisadores do Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LABREFINO-LATECLIM/UFPE), por compartilharem comigo momentos de aprendizagem, estudos, desafios e também pela parceria nas execuções das diversas análises. Aqui deixo um agradecimento especial ao Dr. Juan González, pelas sinceras e belas palavras de incentivo a mim dadas no momento que tive a minha maior perda, e a Msc. Érica Dantas, pela amizade e compromisso inabalável de permanecer-nos unidos e prontos para enfrentar todas as batalhas.

Agradeço ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (PPGEQ/UFPE) pela oportunidade de cursar essa pós-graduação. E sou grato também a todos os professores, pela troca de aprendizagem, ensinamentos valiosos e incentivo ao meu crescimento intelectual. Aqui deixo um agradecimento especial à professora Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa, pelo apoio incondicional e pelas contribuições fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Por fim, expresso minha sincera gratidão à Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco (FACEPE/PE), pela bolsa (IBPG-0395-3.06/19) concedida durante os 4 anos de pesquisa. À Secretaria de Estado da Educação e da Cultura de Sergipe (SEDUC/SE), pela licença concedida para me dedicar integralmente aos estudos. E à equipe gestora, professores, servidores e estudantes do Centro de Excelência Deputado Joaldo Vieira Barbosa (CEDJVB - Salgado/SE), pelo apoio e parceria durante todo o tempo em que estive afastado para estudos.

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre a valorização de resíduos agroflorestais através da pirólise não-catalítica e catalítica para produção de combustíveis sustentáveis. Na primeira etapa, foi estudado o efeito da temperatura nos produtos da micropirólise rápida (Py-GC/MS) dos resíduos de bagaço de cana energia, caroço de açaí, cascas de acácia negra e cavaco de eucalipto. Essas biomassas foram caracterizadas por análise imediata, elementar, constituintes lignocelulósicos, poder calorífico e análise termogravimétrica. A análise cinética multicomponente determinou os parâmetros energia de ativação e fator pré-exponencial, através dos modelos isoconversionais de Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose, Friedman e Starink. O valor da energia de ativação de cada componente da biomassa seguiu a ordem: Extrativos < Hemicelulose < Celulose < Lignina. O aumento da temperatura de pirólise favoreceu a produção de hidrocarbonetos e reduziu os compostos oxigenados no bio-óleo. Os parâmetros cinéticos calculados indicaram que essas matérias-primas possuem características favoráveis para conversão em produtos químicos renováveis. Na segunda etapa, foi avaliada a aplicação de catalisadores de óxidos mistos contendo Ni, Co e Fe na pirólise catalítica do caroço de açaí, visando o melhoramento do bio-óleo. Os catalisadores NiCoFe, NiFe e CoFe foram sintetizados e caracterizados via DRX, EDX, adsorção e dessorção de N₂ e NH₃-TPD. Todos apresentaram alta atividade de desoxigenação do bio-óleo, com NiCoFe apresentando menores concentrações de compostos oxigenados e o NiFe e CoFe favorecendo hidrocarbonetos na faixa da gasolina e querosene de aviação. Na terceira etapa, foi realizado o estudo de escalonamento da pirólise do caroço de açaí, visando comparar os bio-óleos obtidos nas escalas micro e bancada. Na bancada, o bio-óleo apresentou menor teor de açúcares e maiores percentuais de fenóis e ácidos carboxílicos, enquanto na micropirólise, há maior teor de açúcares e cetonas, com ambas as escalas preservando compostos como aldeídos, fenóis e ésteres. Na última etapa, foi estudada a escalabilidade da pirólise do cavaco de eucalipto nas escalas micro e minipiloto, sendo observado rendimentos similares, comparáveis entre as escalas. Este estudo incentiva o uso de resíduos agroindustriais para produzir biocombustíveis de segunda geração, visando a descarbonização da indústria.

Palavras-chave: Resíduos agroindustriais; Escalabilidade; Bioenergia.

ABSTRACT

This work presents a detailed study on the valorization of agroforestry waste through thermal and catalytic pyrolysis for producing sustainable fuels. In the first stage, the effect of temperature on the products of fast micropyrolysis (Py-GC/MS) of energy cane bagasse, açai seed and black wattle bark waste was studied. Proximate and ultimate analysis, lignocellulosic constituents, calorific value and thermogravimetric analysis characterized these biomasses. Multicomponent kinetic analysis determined the activation energy and pre-exponential factor parameters using the Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose, Friedman and Starink isoconversional models. The activation energy value of each biomass component followed the order: Extractives < Hemicellulose < Cellulose < Lignin. Increasing the pyrolysis temperature favored the production of hydrocarbons and reduced the oxygenated compounds in the bio-oil. The kinetic parameters calculated indicated that these raw materials have favorable characteristics for conversion into renewable chemical products. In the second stage, the application of mixed oxide catalysts containing Ni, Co and Fe in the catalytic pyrolysis of the açai seed was evaluated, aiming to improve the bio-oil. The NiCoFe, NiFe and CoFe catalysts were synthesized and characterized by XRD, EDX, N₂ adsorption and desorption and NH₃-TPD. All catalytic pyrolysis presented high bio-oil deoxygenation, with NiCoFe showing lower contents of oxygenated compounds and NiFe and CoFe favoring hydrocarbons in the gasoline and aviation kerosene range. In the third stage, a scalability study was carried out on the pyrolysis of the açai seed, to compare the bio-oils obtained on the micro and bench scales. On the bench scale, the bio-oil showed a lower sugar content and higher percentages of phenols and carboxylic acids, while in micro-pyrolysis, there were higher sugar and ketone contents, with both scales preserving compounds such as aldehydes, phenols and esters. In the last stage, the scalability of eucalyptus wood chips pyrolysis on micro and minipilot scales was studied. Similar yields were observed between these scales. This study encourages the use of agro-industrial waste to produce second-generation biofuels, aiming to decarbonize the industry.

Keywords: Agro-industrial waste; Scalability; Bioenergy.

LISTA DE SIGLAS

BET	Brunauer, Emmett e Taller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria de Varredura Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
EDX	Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva
FR	Friedman
FWO	Flynn–Wall–Ozawa
HHV	Poder Calorífico Superior
IBÁ	Instituto Brasileiro de Árvores
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICSD	Banco de Dados de Estrutura Cristalina Inorgânica
ICTAC	Comitê da Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria
i-LITPEG	Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
KAS	Kissinger–Akahira–Sunose
LABIOTA	Laboratório de Biologia Molecular e Tecnologia Ambiental
LABREFINO	Laboratório de Refino
LATECLIM	Laboratório de Tecnologias Limpas
LBE	Laboratório de Bioenergia e Eficiência Energética
LHV	Poder Calorífico Inferior
LNBR	Laboratório Nacional de Biorrenováveis
NH3-TPD	Dessorção de Amônia à Temperatura Programada
PC	Componente Principal
PCA	Análise de Componentes Principais
PMA	Produção Agrícola Municipal
SETA	Sociedade Extrativa Tanino de Acácia Ltda
STK	Starink
TCD	Detector de Condutividade Térmica
TG	Termogravimetria
TIC	Cromatograma de Íons Totais
UFAL	Universidade Federal de Alagoas

UFPA	Universidade Federal do Pará
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UFRPE	Universidade Federal Rural de Pernambuco
USP	Universidade de São Paulo

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura da tese.....	24
Figura 2	Resumo gráfico da tese.	25
Figura 3	Componentes principais da biomassa lignocelulósica.	26
Figura 4	Esquema do possível mecanismo de reação da pirólise da celulose.	28
Figura 5	Vias favoráveis para determinação de furanos e hidroxiacetaldeído.	28
Figura 6	Possível esquema do mecanismo de reação de pirólise da lignina.	29
Figura 7	Aparato experimental do processo de síntese.	45
Figura 8	Esquema do equipamento de pirólise rápida.	48
Figura 9	Aparato experimental para a pirólise em escala de bancada.	50
Figura 10	Unidade minipiloto de gaseificação PP1704IPT (PID).	51
Figura 11	Curvas termogravimétricas (TG/DTG) do bagaço de cana energia sob atmosfera de N ₂ (50 mL.min ⁻¹ , nas taxas de aquecimento 5, 10, 15 e 20 °C.min ⁻¹).	61
Figura 12	Cromatogramas de íons totais da pirólise do bagaço de cana energia nas temperaturas de reação 500, 550, 600 e 650 °C.	62
Figura 13	Distribuição dos produtos da pirólise do bagaço de cana energia. .	63
Figura 14	Distribuição dos produtos oxigenados da pirólise do bagaço de cana energia.	63
Figura 15	Gráfico <i>biplot</i> (<i>loading</i> + <i>score</i>) da PCA dos produtos da pirólise do bagaço de cana energia.	64
Figura 16	Curvas termogravimétricas (TG/DTG) do resíduo de cascas de acácia negra sob atmosfera de N ₂ e taxa de aquecimento de 5 °C.min ⁻¹	73
Figura 17	Cromatogramas de Íons Totais da pirólise rápida das cascas de acácia negra nas temperaturas e 450, 550 e 650 °C.	74
Figura 18	Distribuição dos produtos da pirólise das cascas de acácia negra em 450, 550 e 650 °C.	75
Figura 19	Gráfico <i>biplot</i> (<i>loading</i> + <i>score</i>) da PCA dos produtos da pirólise das cascas de acácia negra agrupados de acordo com sua função orgânica.	75
Figura 20	Distribuição dos compostos oxigenados de acordo com sua função orgânica.	76

Figura 21	Distribuição dos hidrocarbonetos obtidos da pirólise das cascas de acácia negra exauridas.	77
Figura 22	Gráfico <i>biplot</i> (<i>loading</i> + <i>score</i>) da PCA dos compostos da pirólise das cascas de acácia negra.	78
Figura 23	Mecanismos de reação para a pirólise das cascas de acácia negra.	79
Figura 24	<i>Biplot</i> da energia de ativação da DE-hemicelulose, DE-celulose e DE-lignina de diferentes biomassas.	83
Figura 25	Curvas de perda de massa e derivada da perda de massa do caroço de açaí, sob atmosfera de N ₂ às taxas de 5, 10, 15 e 20 °C.min ⁻¹ ...	88
Figura 26	Cromatogramas de íons totais da pirólise rápida do caroço de açaí com temperaturas de reação 500, 550, 600 e 650 °C.	89
Figura 27	Distribuição dos produtos da pirólise rápida do caroço de açaí.	90
Figura 28	Distribuição dos produtos oxigenados da pirólise rápida do caroço de açaí.	91
Figura 29	Gráfico <i>biplot</i> (<i>score</i> + <i>loading</i>) do PCA da distribuição dos produtos oxigenados da pirólise do caroço de açaí.....	91
Figura 30	Gráfico <i>biplot</i> (<i>score</i> + <i>loading</i>) do PCA da distribuição dos produtos da pirólise do caroço de açaí.	92
Figura 31	Difratogramas de raios-X dos catalisadores de óxidos mistos, calcinados a 600°C à 10 °C.min ⁻¹	96
Figura 32	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ (a) e distribuição do tamanho de poro dos óxidos (b).	97
Figura 33	NH ₃ -TPD dos catalisadores NiFe, CoFe e NiCoFe.	98
Figura 34	Agrupamento dos produtos de pirólise de forma geral (a), por função orgânica (b), classificação dos hidrocarbonetos (c) e quantidade de carbono na cadeia dos hidrocarbonetos (d).	99
Figura 35	Gráfico <i>biplot</i> (<i>score</i> + <i>loading</i>) do PCA da distribuição dos produtos da pirólise térmica e catalítica do caroço de açaí.	101
Figura 36	Perfis de temperatura e massa versus tempo da pirólise do caroço de açaí em escala de bancada (a) e fases do bio-óleo obtido (b). ..	104
Figura 37	Distribuição dos produtos presentes no bio-óleo.	105
Figura 38	Distribuição geral dos produtos no bio-óleo (a), agrupamento dos produtos por função orgânica (b), gráfico <i>biplot</i> geral (c) e gráfico <i>biplot</i> dos compostos (d).	106
Figura 39	Perfis termogravimétricos das frações leve e pesada do bio-óleo (atmosfera de N ₂ , 20°C.min ⁻¹)	112

Figura 40	Cromatograma de Íons Totais das frações leve e pesada do bio-óleo da pirólise do eucalipto em escala minipiloto.	112
Figura 41	Distribuição dos produtos presentes nas frações leve e pesada do bio-óleo da pirólise do eucalipto.	113
Figura 42	Distribuição geral dos produtos no bio-óleo das pirólises nas escalas micro e minipiloto.	114
Figura 43	Gráfico <i>biplot</i> (<i>loading</i> + <i>score</i>) dos produtos agrupados de acordo com sua função orgânica.	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Resultados da caracterização do bagaço de cana energia.	60
Tabela 2	Energias de ativações e coeficiente de correlações obtidos pelos métodos FR, FWO, KAS e STK.	66
Tabela 3	Caracterização lignocelulósica e físico-química das cascas de acácia negra.	71
Tabela 4	Valores médios da energia de ativação e coeficiente de correlação (para conversões de 0,05 a 0,95; incremento de 0,001).	81
Tabela 5	Caracterização físico-química e lignocelulósica do caroço de açaí.	86
Tabela 6	Valores médios da energia de ativação e do coeficiente de correlação ($0,05 < \alpha < 0,90$).	93
Tabela 7	Concentrações dos elementos químicos dos catalisadores.	97
Tabela 8	Área superficial e volume de poros dos catalisadores.	97
Tabela 9	Caracterização do cavaco de eucalipto.	110

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	ESTRUTURA DA TESE	23
1.2	RESUMO GRÁFICO.....	25
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	26
2.1	BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	26
2.2	CONVERSÃO DE BIOMASSA POR PIRÓLISE.....	27
2.3	BIOMASSAS AGROFLORESTAIS BRASILEIRAS	30
2.3.1	Bagaço de cana energia.....	31
2.3.2	Caroço de açaí	31
2.3.3	Cascas de acácia negra	32
2.3.4	Cavaco de eucalipto	32
2.4	CATALISADORES DE ÓXIDOS MISTOS UTILIZADOS NA PIRÓLISE DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	33
2.5	PIRÓLISE DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA EM DIFERENTES ESCALAS	35
2.6	ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS	36
2.7	CINÉTICA QUÍMICA DO PROCESSO DE PIRÓLISE	38
3	METODOLOGIA	41
3.1	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS RESIDUAIS	41
3.1.1	PREPARAÇÃO DAS BIOMASSAS.....	41
3.1.2	CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS.....	42
3.1.2.1	Análise imediata	42
3.1.2.2	Composição elementar e poder calorífico	42
3.1.2.3	Análise dos constituintes lignocelulósicos	43
3.1.2.4	Espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva..	44
3.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES DE ÓXIDOS MISTOS.....	44
3.2.1	Síntese dos catalisadores.....	44

3.2.2	Caracterização dos catalisadores	46
3.2.2.1	Difração de raios-X.....	46
3.2.2.2	Espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva..	46
3.2.2.3	Análise textural	47
3.2.2.4	Dessorção de NH ₃ à temperatura programada (NH ₃ -TPD)	47
3.3	MICROPIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA E CATALÍTICA DAS BIOMASSAS	47
3.4	PIRÓLISE DO CAROÇO DE AÇAÍ EM ESCALA DE BANCADA.....	49
3.5	PIRÓLISE DO CAVACO DE EUCALIPTO EM ESCALA MINIPILOTO.....	51
3.6	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE EM ESCALAS DE BANCADA E MINIPILOTO.....	52
3.7	ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) DO PROCESSO DE PIRÓLISE.....	52
3.8	MODELAGEM CINÉTICA MULTICOMPONENTE DAS REAÇÕES DE PIRÓLISE.....	53
3.8.1	Modelo cinético Flynn-Wall-Ozawa (FWO)	56
3.8.2	Modelo cinético Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	56
3.8.3	Modelo cinético Starink (STK)	57
3.8.4	Modelo cinético Friedman (FR)	57
3.8.5	Método de Efeito de Compensação Cinética	58
3.8.6	Análise termogravimétrica das biomassas para obtenção dos parâmetros cinéticos.....	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.1	MICROPIRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA ENERGIA: EFEITO DA TEMPERATURA NOS PRODUTOS VOLÁTEIS E INVESTIGAÇÃO CINÉTICA.....	59
4.1.1	Caracterização do bagaço de cana energia	59
4.1.2	Produtos da micropirólise do bagaço de cana energia	61
4.1.3	Modelagem cinética multicomponente da pirólise do bagaço de cana energia.....	65
4.1.3.1	Deconvolução das curvas de DTG para quatro reações paralelas e independentes	65

4.1.3.2	Energia de ativação das reações do bagaço de cana energia	65
4.1.3.3	Fator pré-exponencial do bagaço de cana energia	67
4.1.3	Conclusão	68
4.2	MICROPIRÓLISE DAS CASCAS DE ACÁCIA NEGRA EXAURIDAS DE TANINOS: EFEITO DA TEMPERATURA NOS PRODUTOS VOLÁTEIS E INVESTIGAÇÃO CINÉTICA	70
4.2.1	Caracterização das cascas de acácia negra	71
4.2.2	Pirólise das cascas de acácia negra exauridas	74
4.2.3	Mecanismo das reações de pirólise das cascas de acácia negra exauridas	78
4.2.4	Modelagem cinética multicomponente da pirólise das cascas de acácia negra exaurida de tanino	80
4.2.5	Conclusão	84
4.3	MICROPIRÓLISE DO CAROÇO DO AÇAÍ: EFEITO DA TEMPERATURA NOS PRODUTOS VOLÁTEIS E INVESTIGAÇÃO CINÉTICA.....	85
4.3.1	Caracterização do caroço de açaí	85
4.3.2	Pirólise do caroço de açaí	89
4.3.3	Modelagem cinética multicomponente da pirólise do caroço de açaí	92
4.3.4	Conclusão	94
4.4	MICROPIRÓLISE CATALÍTICA DO CAROÇO DE AÇAÍ: EFEITO DOS CATALISADORES NOS PRODUTOS VOLÁTEIS	95
4.4.1	Caracterização catalisadores	95
4.4.2	Pirólise catalítica do caroço de açaí	98
4.4.3	Conclusão	101
4.5	PIRÓLISE EM ESCALA DE BANCADA DO CAROÇO DO AÇAÍ.....	103
4.5.1	Caracterização dos produtos obtidos da pirólise	103
4.5.1.1	Biocarvão.....	103
4.5.1.2	Bio-óleo	104
4.5.1.3	Biogás.....	106
4.5.2	Comparação entre os bio-óleos obtidos da micropirólise e pirólise em escala de bancada do caroço de açaí	106

4.5.3	Conclusão	108
4.6	PIRÓLISE EM ESCALA MINIPILOTO DO CAVACO DE EUCALIPTO	109
4.6.1	Caracterização do cavaco de eucalipto.....	109
4.6.2	Caracterização dos produtos obtidos da pirólise do cavaco de eucalipto.....	111
4.6.2.1	Biocarvão.....	111
4.6.2.2	Bio-óleo	111
4.6.3	Comparação entre os bio-óleos obtidos da micropirólise e pirólise em escala minipiloto do cavaco de eucalipto	113
4.6.4	Conclusão	116
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	118
	REFERÊNCIAS	120
	APÊNDICE A – PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	134
	APÊNDICE B – MATERIAL DE SUPORTE À SEÇÃO 4.1.....	135
	APÊNDICE C – MATERIAL DE SUPORTE À SEÇÃO 4.2.....	141
	APÊNDICE D – MATERIAL DE SUPORTE À SEÇÃO 4.3.....	147
	APÊNDICE E – MATERIAL DE SUPORTE À SEÇÃO 4.4.....	150
	APÊNDICE F – MATERIAL DE SUPORTE À SEÇÃO 4.5.....	152
	APÊNDICE G – MATERIAL DE SUPORTE À SEÇÃO 4.6	157

1 INTRODUÇÃO

Visando alcançar metas para zerar emissões líquidas de carbono e reduzir os eventos climáticos extremos, pesquisadores vêm desenvolvendo tecnologias para diversificar e aumentar as fontes renováveis na matriz energética mundial (Qiu *et al.* 2022). A biomassa lignocelulósica residual não alimentar, oriunda principalmente de resíduos florestais, agrícolas e industriais, é um recurso de carbono renovável promissor para obtenção de hidrocarbonetos sustentáveis, por ser abundante, com produção de milhões de toneladas por ano, conter alto teor de carbono, sendo atualmente aproveitada para produzir energia com baixa eficiência ou descartada como resíduo sólido urbano, causando problemas ambientais (Afraz *et al.* 2024).

Devido ao seu potencial agrícola, o Brasil possui diversas fontes de biomassas residuais, podendo-se destacar: a cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*), com produção em torno de 196 milhões de toneladas de bagaço (safra 2023/24) (BRASIL, 2023); o açaí (*Euterpe oleracea*), com produção de 1,4 milhão de toneladas de resíduos de caroço em 2022 (BRASIL, 2022); a acácia negra (*Acacia meamsii* De Wild) que é uma das espécies florestais mais plantadas no Brasil, com mais de 90 mil hectares de área plantada (Ageflor, 2022); e o eucalipto (*Eucalyptus grandis*), que é a árvore mais plantada do Brasil, correspondendo a 7,5 milhões de hectares em 2021, o que representa 76% da área total de árvores plantadas (IBÁ, 2022).

As biomassas residuais destas culturas podem ser convertidas em combustíveis e produtos químicos de alto valor agregado, com baixas emissões de carbono, quando submetidas a processos termoquímicos ou biológicos. Esses combustíveis podem substituir parcialmente aqueles de origem fóssil, desempenhando um importante papel na redução da poluição ambiental e na neutralidade de carbono (Ke *et al.* 2022).

A pirólise rápida é um dos processos termoquímicos que pode converter a biomassa em combustíveis a temperaturas entre 400 e 600 °C, sob atmosfera inerte, altas taxas de aquecimento e baixos tempos de reação (Ansari *et al.* 2021). Esse processo tem sido bastante estudado para conversão de biomassas lignocelulósicas como eucalipto (Sharma *et al.* 2023), álamo e pinho (Lin *et al.* 2022), palha de trigo (Liu *et al.* 2021a), cascas de arroz (Hafid *et al.* 2021), bagaço de cana-de-açúcar (Setter *et al.* 2020), entre outras.

Os produtos obtidos da pirólise são gases não condensáveis (gás de pirólise), vapores condensáveis (bio-óleo) e biocarvão (Dai *et al.* 2019). O gás de pirólise e bio-óleo são provenientes da degradação dos componentes lignocelulósicos da biomassa, enquanto o biocarvão é a fração sólida não volatilizada (Santos *et al.* 2020). Dos constituintes majoritários da biomassa lignocelulósica, a hemicelulose (cerca de 20 a 30% da biomassa) é composta por pentoses e hexoses, que podem ser degradadas a baixas temperaturas (250 a 350 °C) com baixa energia de ativação, em torno de 95 kJ.mol⁻¹. A celulose é um polímero de cadeia longa com unidades de glicose (corresponde a 40 a 60% da biomassa) e é degradada em temperaturas mais altas, de 325 a 400 °C, com energia de ativação mais alta, entre 166 e 250 kJ.mol⁻¹. A lignina é formada por compostos fenólicos aromáticos (em torno de 10 a 25% da biomassa) e possui uma ampla faixa de temperatura de degradação (300 a 700 °C). Esses três constituintes estão ligados por ligação covalente e essa interação pode influenciar no processo de conversão (Chen *et al.* 2019a).

O bio-óleo obtido da pirólise possui altos índices de compostos oxigenados e água e alta acidez, resultando em um produto instável, com baixo poder calorífico e sem utilização direta nos motores atuais. No entanto, ele pode ser transformado em biocombustíveis *drop-in* por meio de *upgrading* com uso de catalisadores heterogêneos (Mayer *et al.* 2018). Os catalisadores bifuncionais do tipo óxidos mistos têm sido bastante utilizados na pirólise rápida de biomassas lignocelulósicas como óxido de alumínio contendo Ni, Fe, Cu, Zn ou Mo (Gupta *et al.* 2022), óxidos de ferro (Lin *et al.* 2021), óxidos de nióbio (De Rezende Locatel *et al.* 2021), CaO (Gupta *et al.* 2021), Ce–Zr–Al–O (Li *et al.* 2020), Mg–Al (Navarro *et al.* 2018), entre outros. Eles apresentam propriedades ácidas e básicas ajustáveis, grande área superficial, baixo custo e alta eficiência na produção de hidrocarbonetos e redução de componentes indesejados (Grams, Jankowska e Goscianska, 2023).

Os metais de baixo custo Ni, Co e Fe têm sido utilizados em catalisadores bi ou trimetálicos, para favorecer o processo de desoxigenação dos constituintes do bio-óleo de pirólise. Em suas formas monometálicas, o Ni e Co são pouco oxofílicos e possuem baixa eletrofilicidade. Essas propriedades favorecem a hidrogenólise das ligações C–C e a abertura de anéis aromáticos, porém, proporcionam uma baixa atividade direta na quebra das ligações C=O e C–O, o que desfavorece as reações de desoxigenação (Lup *et al.* 2017a).

Por ter característica oxofílica, o Fe favorece as reações de desidrogenação direta, hidrodessoxigenação, descarbonilação e descarboxilação. A combinação entre esses metais na forma Ni-Fe, Co-Fe e Ni-Co-Fe pode promover uma sinergia entre suas propriedades criando um caráter bifuncional nos catalisadores. Isso proporciona maior atividade catalítica e aumenta a sua seletividade para compostos de maior interesse (Robinson, Hensley e Medlin, 2016).

Os estudos de pirólise não catalítica e catalítica de biomassa realizados em sistema Py-GC/MS (microescala), são primordiais para obtenção de dados preliminares de vários tipos de resíduos e catalisadores. Essas informações são essenciais para projeto e operação de reatores realistas em escalas maiores, como o de bancada e o piloto (Gamliel *et al.* 2015). Na literatura, são poucas as pesquisas que abordam a pirólise em multi escala. Trabalhos como os de Li, Zhang e Jiang (2023) e Hehnen e Arnold (2023) fazem essa abordagem no âmbito da modelagem e simulação por meios de dados de análise termogravimétrica. Já Eschenbacher *et al.* (2020), Wang *et al.* (2020a), Fang *et al.* (2020) e Gamliel *et al.* (2015) apresentam a abordagem multi escalar via experimentos em escala micro e de bancada. Essa pouca disponibilidade de trabalhos foi a motivação para um estudo de comparação das escalas micro para bancada e minipiloto, visando uma conversão efetiva da biomassa nos produtos de pirólise.

Além disso, um minucioso estudo da cinética do processo é importante para um melhor entendimento do mecanismo das inúmeras reações químicas que ocorrem durante a pirólise de uma biomassa lignocelulósica (Vyazovkin *et al.* 2020). A modelagem dos parâmetros cinéticos energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial da equação de Arrhenius (A) é importante também na avaliação do potencial uso das biomassas lignocelulósicas para produção de bioenergia.

Para isso, a análise termogravimétrica juntamente com os modelos isoconversionais de Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose, Starink e Friedman, têm sido frequentemente utilizados para obtenção dos parâmetros cinéticos de pirólise de biomassas lignocelulósicas (Santos *et al.* (2021); Santos *et al.* (2020); Mumbach *et al.* (2022a) e Alves *et al.* (2022a)). Devido à complexidade dessas reações, pesquisadores têm utilizado a abordagem cinética multicomponente, que considera a ocorrência de três reações em paralelo, ajustadas através de funções de deconvolução de hemicelulose, celulose e lignina (Mumbach *et al.* (2022b); Alves *et al.* (2022b)). A aplicação do modelo isoconversional separadamente em eventos de

degradação da biomassa obtidos pela deconvolução dos picos das derivadas das análises termogravimétricas, permite realizar uma cinética para cada etapa de modo a garantir que a energia de ativação seja aproximadamente constante em função da conversão numa mesma etapa reacional (Vyazovkin *et al.* 2020).

Diante disso, o objetivo geral deste trabalho foi apresentar alternativas para a valorização dos resíduos agroflorestais brasileiros bagaço de cana energia, caroço de açaí, cascas de acácia negra exauridas de taninos e cavaco de eucalipto, por meio da pirólise não catalítica e catalítica em escala micro, contemplando uma abordagem cinética das reações. Além disso, apresentar um estudo de mudança de escala micro para bancada e, posteriormente, para minipiloto. Para isso, a pesquisa concentrou-se nos seguintes objetivos específicos:

- Preparar as biomassas bagaço de cana energia, cascas de acácia negra, caroço de açaí e cavaco de eucalipto, e caracterizá-las via análise imediata, análise elementar, poder calorífico, constituintes lignocelulósicos e análise termogravimétrica;
- Sintetizar os catalisadores de óxidos mistos NiFe, CoFe e NiCoFe e caracterizar por meio das análises difração de raios-X, espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, adsorção e dessorção de N₂ e dessorção de NH₃ à temperatura programada;
- Avaliar o efeito da temperatura nos produtos voláteis obtidos da micropirólise rápida do bagaço de cana energia e investigação cinética através de modelos isoconversionais;
- Avaliar o efeito da temperatura nos produtos voláteis obtidos da micropirólise rápida das cascas de acácia negra exauridas de taninos e investigação cinética através de modelos isoconversionais e proposição de mecanismo de reações;
- Avaliar o efeito da temperatura nos produtos voláteis obtidos da micropirólise rápida do caroço de açaí e investigação cinética através de modelos isoconversionais;
- Avaliar o efeito dos catalisadores de óxidos mistos contendo Ni, Co e Fe nos produtos voláteis obtidos da micropirólise rápida catalítica do caroço de açaí a 550 °C;
- Estudar o efeito da escalabilidade na distribuição dos produtos voláteis da pirólise do caroço de açaí a 500 °C utilizando reatores micro e bancada;

- Estudar o efeito da escalabilidade na distribuição dos produtos voláteis da pirólise do cavaco de eucalipto utilizando reatores micro e minipiloto.

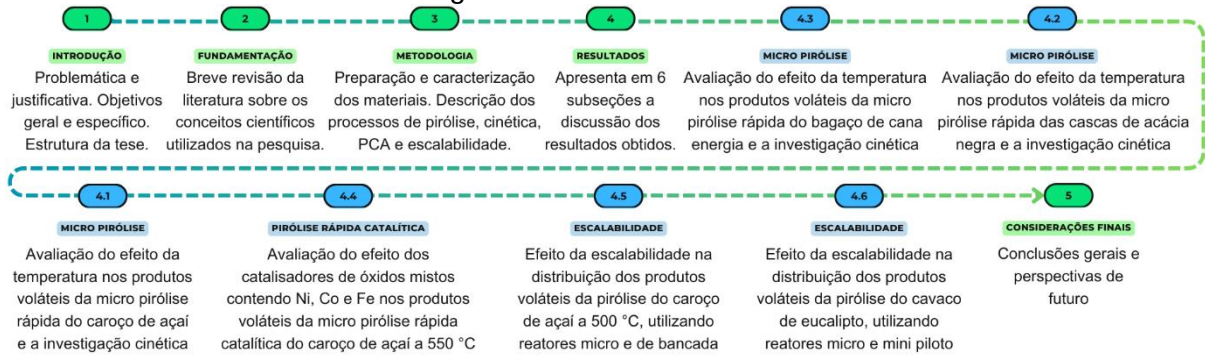
1.1 ESTRUTURA DA TESE

Este trabalho está dividido em cinco seções, com a Figura 1 ilustrando os principais tópicos abordados. Na Seção 1, foram definidos os problemas da pesquisa, justificando sua importância através de um conciso levantamento da literatura e apresentando os objetivos gerais e específicos. A Seção 2 expõe as questões científicas que orientaram a pesquisa com uma breve revisão da literatura sobre biomassa lignocelulósica, resíduos bagaço de cana energia, cascas de acácia negra exauridas de taninos, caroço de açaí e cavaco de eucalipto, pirólise, catalisadores óxidos mistos contendo Ni, Co e Fe, análise de componentes principais, escalabilidade e cinética química.

A Seção 3 descreve a metodologia para preparação e caracterização das biomassas e catalisadores utilizados, bem como os processos de pirólise não catalítica e catalítica em escala micro do bagaço de cana energia, cascas de acácia negra e caroço de açaí, análise de componentes principais, cinética química utilizando modelos isoconversionais Friedman, Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose e Starink, e os processos de pirólise em escala de bancada do caroço de açaí e minipiloto do cavaco de eucalipto.

A Seção 4, subdividida em subseções, apresenta e discute os resultados. Na subseção 4.1, 4.2 e 4.3 são apresentados os resultados da avaliação do efeito da temperatura nos produtos voláteis da micropirólise rápida do bagaço de cana energia, cascas de acácia negra e caroço de açaí, respectivamente, e a investigação cinética. A subseção 4.4 discute a avaliação do efeito dos catalisadores de óxidos mistos contendo Ni, Co e Fe nos produtos voláteis da micropirólise rápida catalítica do caroço de açaí a 550 °C. A subseção 4.5 analisa o efeito da escalabilidade na distribuição dos produtos voláteis da pirólise do caroço de açaí a 500 °C, utilizando reatores micro e de bancada. Na subseção 4.6, é discutido o estudo do efeito da escalabilidade na distribuição dos produtos voláteis da pirólise do cavaco de eucalipto, utilizando reatores micro e minipiloto. Por fim, a Seção 5 apresenta as conclusões gerais desta tese e as perspectivas de futuro.

Figura 1 – Estrutura da tese.



Fonte: O Autor (2024)

1.2 RESUMO GRÁFICO

Figura 2 – Resumo gráfico da tese.



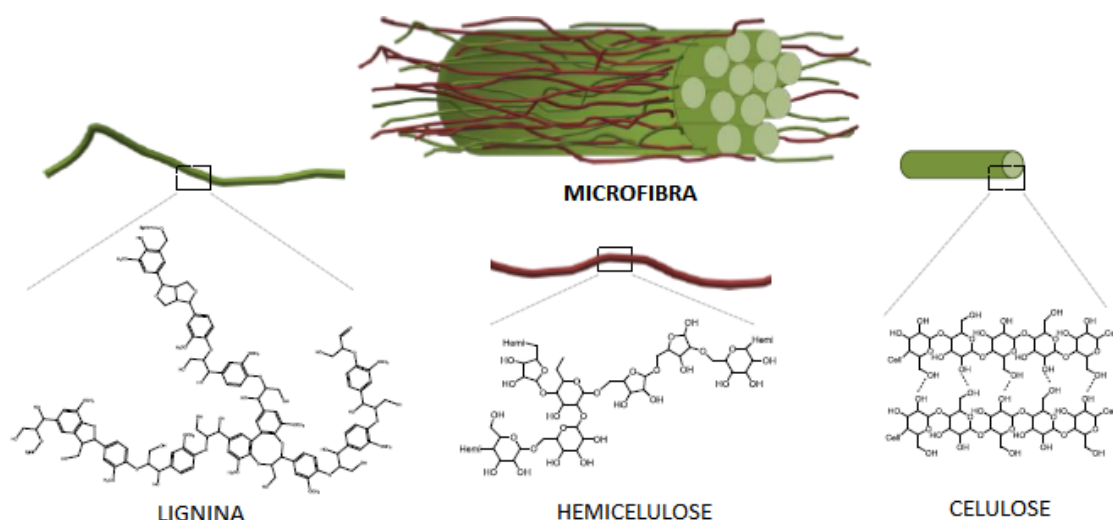
Fonte: O Autor (2024)

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A biomassa lignocelulósica é um dos recursos de energia renovável contendo carbono. É um material polimérico fibroso complexo de composição variável, baixo custo, amplamente disponível e com potencial de baixa emissão de CO₂. Predominantemente de origem vegetal, é composta majoritariamente por três componentes principais: hemicelulose, celulose e lignina, ilustrados na Figura 3. Há também uma pequena quantidade de extrativos e materiais inorgânicos (Afraz *et al.* 2024).

Figura 3 - Componentes principais da biomassa lignocelulósica



Fonte: Hommes, Heeres e Yue (2019). Adaptado

A celulose é um polissacarídeo de cadeia longa com unidades de glicose conectadas por ligações β-(1-4) glicosídicas. Sua diferenciação entre os tipos dar-se pelo grau de polimerização, cristalinidade e compostos nas extremidades da sua cadeia. É o componente mais abundante, compondo de 40 a 60% da biomassa (Chen *et al.* 2019a).

A hemicelulose é um polissacarídeo composto por pentoses e hexoses, com estrutura amorfa e ramificada, constitui entre 15 e 30% da biomassa e é facilmente hidrolisada em componentes monoméricos. É a hemicelulose que envolve as fibras de celulose e as liga à lignina que, por sua vez, representa de 10 a 25% da biomassa,

é composta por álcoois coniferílico, sinapílico e p-cumarílico e possui uma estrutura tridimensional amorfa (Chen *et al.* 2019b).

2.2 CONVERSÃO DE BIOMASSA POR PIRÓLISE

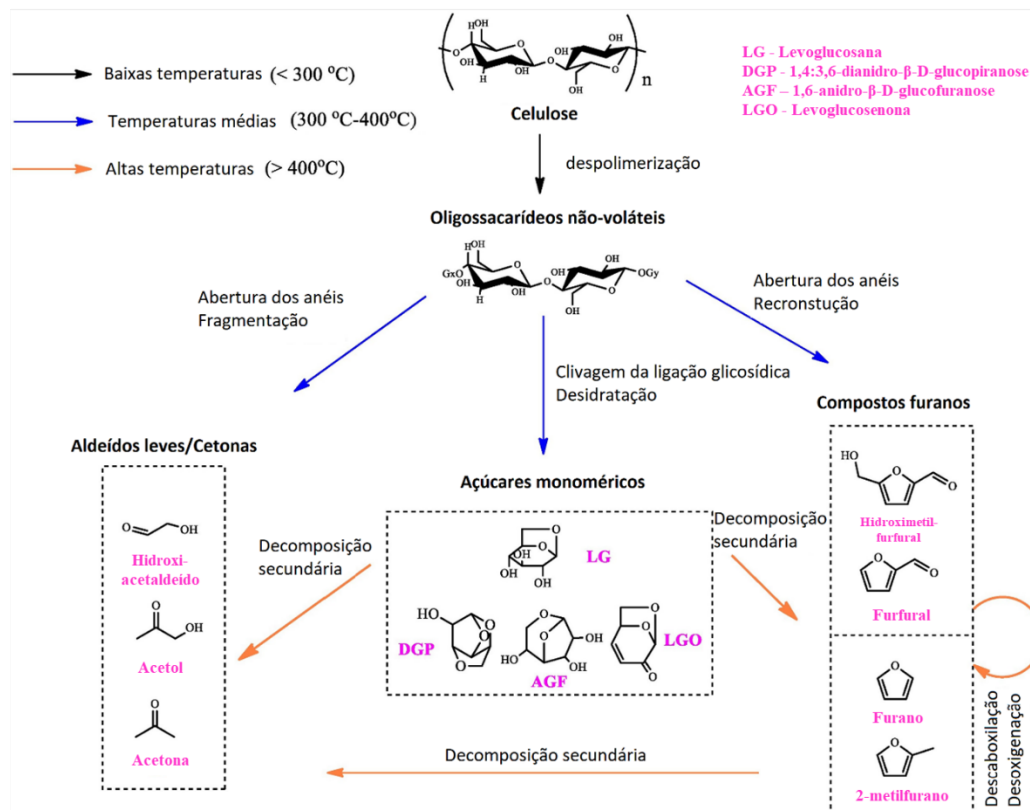
A pirólise consiste em um conjunto de reações endotérmicas e exotérmicas em que os constituintes lignocelulósicos da biomassa sofrem decomposição a temperaturas elevadas (400 a 600 °C) sob atmosfera inerte. A distribuição e qualidade dos produtos obtidos (gás de pirólise, bio-óleo e biocarvão) dependem da composição da biomassa, tamanho da partícula e dos parâmetros de processo, como taxa de aquecimento, temperatura de reação e tempo de permanência. Tais parâmetros classificam a pirólise como lenta, intermediária e rápida (Hoang *et al.* 2021).

A pirólise lenta é um método convencional caracterizado por baixas taxas de aquecimento e elevado tempo de residência, favorecendo a formação de biocarvão, e é bastante utilizada na produção de carvões derivados de biomassa (Rehman *et al.* (2024); Manmeen *et al.* 2023). Na pirólise intermediária, a biomassa é degradada em taxas de aquecimento mais altas e o tempo de residência são mais baixos. Por outro lado, a pirólise rápida requer elevadas taxas de aquecimento e curto tempo de permanência, favorecendo principalmente a produção de bio-óleo, que é constituído por diversos compostos orgânicos como açúcares, fenóis, aldeídos, álcoois, ácidos, furanos, éteres, ésteres e hidrocarbonetos (Dai *et al.* 2020).

Esses compostos são obtidos inicialmente pela decomposição da hemicelulose, celulose e lignina em moléculas mais simples, chamados de produtos primários da pirólise. Em seguida, eles são submetidos a diversas reações como despolimerização, desidratação, desoxigenação, hidrodessoxigenação, descarbonilação, descarboxilação e oligomerização, para obtenção de produtos de alto valor agregado e combustíveis com altos teores de hidrocarbonetos (Hoang *et al.* (2021); Chen *et al.* (2019a); Lup *et al.* (2017a)).

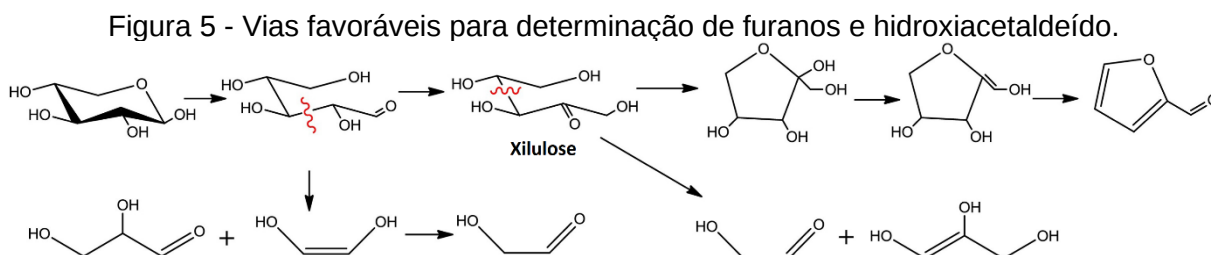
A pirólise da celulose ocorre na faixa de 325 a 400 °C, com energia de ativação entre 166 e 250 kJ·mol⁻¹. A sua despolimerização forma oligossacarídeos não voláteis, os quais serão fragmentados e reconstruídos ou serão desidratados e terão clivagem da ligação glicosídica, formando respectivamente aldeídos leves, cetonas, furanos e açúcares monoméricos (Yang *et al.* 2007). O esquema da reação da pirólise da celulose está ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Esquema do possível mecanismo de reação da pirólise da celulose.



Fonte: Chen *et al.* (2019a). Adaptado.

A hemicelulose é mais fácil de degradar em comparação com a celulose. Ocorre em baixas temperaturas (250 a 350 °C) e demanda uma baixa energia de ativação (95,39 kJ·mol⁻¹). Seus produtos majoritários são ácidos carboxílicos, seguidos de cetonas não aromáticas, furanos, açúcares e aldeídos não aromáticos. A formação de furfural e hidroxiacetaldeído é favorável na hemicelulose devido a xilose ser um dos constituintes predominantes na sua composição (Yang *et al.* 2007). Na Figura 5 são mostradas as vias mais favoráveis para a formação de tais produtos.

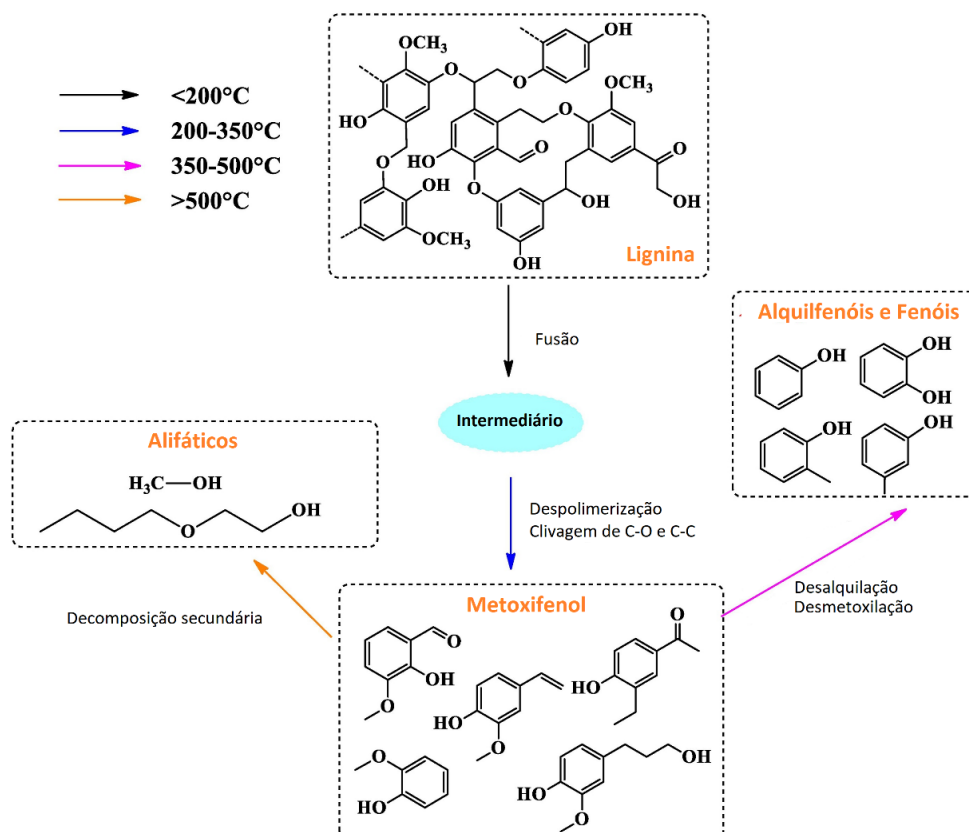


Fonte: Wang *et al.* (2017). Adaptado.

Já a degradação da lignina pode ocorrer em uma ampla faixa de temperatura (300 a 700 °C) e uma alta energia de ativação ($174,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Os produtos da sua pirólise a 400 °C são em sua maioria compostos do tipo guaiacil e siringil que, por desmetoxilação, são convertidos em fenóis a 600 °C.

A pirólise da lignina é mais complexa que a da celulose e hemicelulose. A lignina passa inicialmente por reações de abrandamento com temperaturas menores que 200 °C formando produtos líquidos, que por sua vez despolimerizam-se em monolignóis à temperatura entre 200 e 350 °C. Esses em seguida são convertidos em metoxifenóis através da clivagem de ligações do tipo C–O e C–C, que com temperatura entre 350 e 500 °C são transformados em fenóis e alquilfenóis por meio de desalquilação e desmetoxilação. Por fim, em temperaturas maiores que 500 °C os metoxifenóis são convertidos em alifáticos, ou seja, metano (Chen *et al.* 2019a). A Figura 6 ilustra um possível esquema do mecanismo de reação de pirólise da lignina.

Figura 6 - Possível esquema do mecanismo de reação de pirólise da lignina.



Fonte: Chen *et al.* (2019a). Adaptado.

Devido a possibilidade da conversão de resíduos agroflorestais em três produtos de alto valor, a pirólise de biomassas lignocelulósicas tem sido amplamente estudada. Manmeen *et al.* (2023) estudaram a otimização dos parâmetros do processo de pirólise lenta (reator tubular de bancada) da casca de durião para obtenção de biocarvão e bio-óleo, concluindo que a variável temperatura de reação (300 °C) foi a única que apresentou significância quanto ao rendimento dos produtos da pirólise, cerca de 56% de biocarvão e 38% de bio-óleo.

Prasetiawan *et al.* (2023) estudaram o efeito da composição da biomassa no rendimento do bio-óleo obtido da pirólise (reator de bancada, leito fixo; Py-GC/MS; 500 °C) de uma mistura de casca de arroz, bagaço de cana-de-açúcar e cacho de frutos vazios de óleo de palma. Foi verificado que o bio-óleo apresentou altos teores de compostos fenólicos, ésteres e aldeídos, quando comparados com o bio-óleo obtido através da pirólise de matéria-prima única.

Rodríguez-Machín *et al.* (2023) avaliaram o efeito do pré-tratamento com ácido cítrico do bagaço de cana-de-açúcar na composição e estabilidade do bio-óleo obtido da pirólise (reator contínuo, escala de laboratório, 500 °C). Observou-se o aumento no rendimento de levoglucosana de 17% para 35% e a diminuição dos teores de ácidos carboxílicos e fenóis. Concluindo que esse pré-tratamento da biomassa não resulta em bio-óleo de qualidade para fins de combustível.

Chaves Fernandes *et al.* (2020) avaliaram o efeito da temperatura de pirólise (reator de bancada, leito fixo; 450–950 °C) nas propriedades físico-químicas do biocarvão derivado do eucalipto. Foi observado uma correlação positiva da temperatura com os parâmetros pH, condutividade elétrica e carbono elementar, e uma correlação negativa da temperatura com teor de material volátil, oxigênio e hidrogênio elementar, área superficial, aromatização, hidrofobicidade e índices de polaridade.

2.3 BIOMASSAS AGROFLORESTAIS BRASILEIRAS

O Brasil destaca-se como um dos maiores produtores agrícolas do mundo, devido à sua vasta extensão territorial somado ao clima propício para o cultivo de uma ampla variedade de culturas. Essa posição de destaque na agricultura tornou o país uma fonte significativa de resíduos que não compete com a alimentação e pode ser utilizado de maneira sustentável e eficaz para a geração de bioenergia e produção de

biomateriais (Colpani *et al.* (2022); Silva *et al.* (2018)). No âmbito deste trabalho, os resíduos selecionados para fins bioenergéticos foram: bagaço de cana energia, caroço de açaí, cascas de acácia negra exauridas de taninos e cavaco de eucalipto. Essa seleção foi baseada na disponibilidade local, características biológicas, físico-químicas e potencial de conversão energética e impactos ambientais associados à sua utilização.

2.3.1 Bagaço de cana energia

Dados do 2º levantamento do acompanhamento da safra brasileira 2023/24, divulgado pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), mostram que produção da cana-de-açúcar foi de 652,9 milhões de toneladas, um crescimento de 6,9% em relação à safra 2022/23. Seu beneficiamento gera cerca de 30% de bagaço, o que corresponde a cerca de 196 milhões de toneladas desse resíduo, que atualmente é utilizado para fins energéticos com baixa eficiência devido à alta umidade (BRASIL, 2023).

O termo cana energia refere-se a espécies modificadas da cana-de-açúcar e foi desenvolvida especificamente para a produção de biomassa e biocombustíveis. É obtida a partir do cruzamento genético das espécies *Saccharum officinarum* e *Saccharum spontaneum*, conferindo alto teor de fibras (20–40% em massa) e produtividade de biomassa 2,5 vezes maior do que a cana-de-açúcar convencional. Baseado na sua composição, elas são classificadas em tipo I e II. O tipo I possui teor de sacarose entre 10 e 14% e teor de fibra variando de 15 a 20% em massa. Já o tipo II tem teor de sacarose ainda menor (<10%) e alto teor de fibra (>20%) (Pokhrel *et al.* (2021); De Carvalho e Tannous (2017)).

2.3.2 Caroço de açaí

Especificamente na região amazônica brasileira, o cultivo do açaizeiro (*Euterpe oleracea* e *Euterpe precatoria*) produz em média 1,3 milhão de toneladas de açaí por ano, para atender as demandas dos mercados nacional e internacional que aumenta a cada ano (Barbosa e De Carvalho Júnior, 2022). Dados do relatório de Produção Agrícola Municipal 2022 (PMA), divulgado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) mostra uma produção de aproximadamente 1,7 milhão de

toneladas de açaí em 2022. Seu beneficiamento gera cerca de 85% de caroço, que em 2022 correspondeu aproximadamente 1,2 milhão de toneladas dessa biomassa (BRASIL, 2022).

Para diminuir os problemas ambientais causados pelo descarte inadequado desse resíduo, pesquisadores têm buscado tecnologias para melhor aproveitamento, como seu uso para fabricação de briquetes (De Oliveira, Trugilho e De Oliveira, 2022), produção de biocarvão via pirólise lenta (Sato *et al.* (2020); Sato *et al.* (2019)), entre outros.

O caroço de açaí é uma biomassa que se destaca por ser constituído majoritariamente em hemicelulose, celulose e lignina, tendo, portanto, altos teores de materiais voláteis. Geralmente possui umidade baixa, o que é vantajoso para seu uso como biomassa para geração de energia ou produção de biocombustíveis (De Oliveira, Trugilho e De Oliveira, 2022).

2.3.3 Cascas de acácia negra

Uma importante fonte de biomassa florestal é a acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.). Originária da Austrália e com mais de 3270 espécies e 82 gêneros, a acácia-negra é uma das espécies florestais mais plantadas no Brasil, cobrindo uma área de mais de 90 mil hectares (Ageflor, 2022). É usada principalmente na indústria de celulose para produzir carvão vegetal a partir da madeira. Da casca da árvore, são extraídos taninos, usados como floculantes para tratamento de água e no curtimento de couro. No entanto, a casca exaurida após a remoção do tanino é usada atualmente para gerar energia por meio de combustão com baixa eficiência, devido à alta umidade desse resíduo. Por ser rica em hemicelulose, celulose e lignina, a pirólise dessa biomassa pode ser uma alternativa para a produção de biocombustível. Os poucos trabalhos relatados na literatura sobre a conversão da acácia negra se concentraram na produção de carvão vegetal (Tonnoir *et al.* (2022); Furtado *et al.* (2015)).

2.3.4 Cavaco de eucalipto

O eucalipto (*Eucalyptus grandis*) emergiu como a espécie de árvore predominante no Brasil, alcançando, em 2021, produtividade de 38,9 m³ por hectare anualmente. Isso equivale a uma extensão de 7,5 milhões de hectares, representando

aproximadamente 76% da área total dedicada a plantações florestais. Essas plantações concentram-se principalmente nos estados de Minas Gerais, São Paulo e Mato Grosso do Sul, atingindo o nível mais elevado desde 2014, como relatado no relatório anual 2022 da Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ). O eucalipto destaca-se no cenário brasileiro, desempenhando um papel fundamental na produção de madeira de alta qualidade, celulose, papel e produtos de madeira processada (IBÁ, 2022).

Os resíduos provenientes da colheita e processamento representam uma fonte de biomassa lignocelulósica e incluem tocos, galhos, cascas e serragem. Estudos disponíveis na literatura utilizaram esses resíduos como matéria-prima para a produção de energia, especialmente na forma de pellets de madeira e cavacos para produção de biocarvão (Chaves Fernandes *et al.* 2020). No entanto, são poucos os trabalhos reportados que propõe a conversão dessa biomassa em bio-óleo, como na pesquisa de Heidari *et al.* (2019).

2.4 CATALISADORES DE ÓXIDOS MISTOS UTILIZADOS NA PIRÓLISE DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Os altos teores de umidade e compostos oxigenados presentes no bio-óleo obtido da pirólise, impedem sua comercialização e aplicação direta nos motores atuais, devido ao baixo poder calorífico, elevada acidez e baixa estabilidade causadas pela presença de compostos oxigenados. Com isso, é necessário fazer um melhoramento do bio-óleo para reduzir a concentração de oxigênio e aumentar o teor de hidrocarbonetos, tornando-o assim semelhante aos combustíveis atuais (Dai *et al.* 2020).

Catalisadores heterogêneos têm sido aplicados para o melhoramento do bio-óleo por meio da pirólise catalítica, por promover reações químicas que aumentam a eficiência do processo de conversão da biomassa, favorecendo a formação de produtos de interesse e aumentando seu poder calorífico (Grams, Jankowska e Goscianska, 2023).

Óxidos metálicos bifuncionais, geralmente com sítios ácidos de Brønsted ou acidez de Lewis, são amplamente aplicados na pirólise catalítica de biomassa lignocelulósica por serem de baixo custo, apresentarem propriedades ácidas e básicas ajustáveis, além de alta eficiência na desoxigenação dos constituintes do bio-óleo e produção de hidrocarbonetos.

Gupta, Lanjewar e Mondal (2022) estudaram a aplicação dos catalisadores Ni–Al, Fe–Al, Cu–Al, Zn–Al e Mo–Al na pirólise catalítica da folha de pinheiro (550 °C) e foi verificada uma significativa desoxigenação do bio-óleo e altos rendimentos de hidrocarbonetos e compostos fenólicos. Nesse estudo, os catalisadores Ni–Al e Fe–Al favoreceram bio-óleo de alta qualidade com elevado teor de carbono (~63 e ~60%, respectivamente), hidrocarbonetos (~36, ambos os catalisadores) e compostos fenólicos (~46 e ~42%, respectivamente).

Lin *et al.* (2021) avaliaram o efeito dos catalisadores Fe₂O₃ e Fe₃O₄ na pirólise de resíduos alimentícios (microondas, 1000 °C, atmosfera de CO₂). Os resultados mostraram que o rendimento do gás de pirólise e a concentração do gás de síntese aumentaram para 70,34% em massa e 61,50% em mol, respectivamente. O teor de hidrocarbonetos alifáticos no bio-óleo produzido com o catalisador Fe₂O₃ aumentou para 67,48%. No entanto, quando comparados entre si, o Fe₃O₄ apresentou melhores propriedades de absorção de microondas e propriedades catalíticas.

De Rezende Locatel *et al.* (2021) avaliaram o efeito dos óxidos mistos Nb–O, Nb–W, Nb–Al e Nb–Mn na pirólise rápida catalítica de faia (reator tubular, 500 °C, *ex situ*) e compararam os resultados com o catalisador HZSM-5. Foi verificado um desempenho semelhante entre os óxidos mistos e a zeólita em termos de seletividade de fase líquida e desoxigenação dos bio-óleos produzidos.

Li *et al.* (2020) estudaram o efeito do catalisador Ce_{0,8}Zr_{0,2-x}Al_xO₂ (x=0, 0,05, 0,1, 0,15 e 0,2) na composição do bio-óleo da pirólise de celulose (Py-GC/MS, 500 °C) com diferentes temperaturas catalíticas (300–550 °C). Os resultados mostraram que todos os catalisadores formaram hidrocarbonetos (T_{catalítica} de 400–550 °C). A produção de furanos foi favorecida com temperaturas catalíticas baixas (≤350 °C), enquanto a produção de hidrocarbonetos aromáticos foi favorecida em temperaturas maiores ou iguais a 450 °C, com destaque para Ce_{0,8}Zr_{0,15}Al_{0,05}O₂ (85% a 550 °C). Além disso, a acidez do material Ce_{0,8}Zr_{0,15}Al_{0,05}O₂ proporcionou altas concentrações de benzeno e tolueno.

Os metais Ni e Co têm sido utilizados em processos de desoxigenação devido a sua alta atividade catalítica na hidrodesoxigenação, hidrogenação, descarbonilação, desidrogenação e descarboxilação. Além disso, eles favorecem a hidrogenólise de ligações C–C, favorecendo a abertura de anéis e a formação de hidrocarbonetos de baixa massa molecular sob altas temperaturas. A baixa eletrofilicidade desses metais desfavorece à quebra de ligações C=O e C–O, no entanto, eles podem ser

combinados com metais oxofílicos como o Fe para aumentar a eficiência na atividade de desoxigenação (Lup et al. (2017a); Lup et al. (2017b)).

2.5 PIRÓLISE DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA EM DIFERENTES ESCALAS

A realização de estudos de mudança de escala é essencial para assegurar que os processos possam ser ampliados de forma eficiente, econômica e segura (Eschenbacher *et al.* 2020).

A micropirólise (Py-GC/MS), também chamada de pirólise analítica, é uma técnica bastante utilizada para obter rapidamente informações preliminares confiáveis sobre o processo de pirólise não catalítica e catalítica. Esse sistema consiste na conexão de um reator de pirólise a um cromatógrafo a gás, que, por sua vez, está acoplado a um espectômetro de massas. Nele utilizam-se pequenas quantidades dos materiais e os parâmetros são facilmente ajustáveis, favorecendo seu uso em estudos relativamente rápidos de diversos tipos de biomassas e catalisadores (Ghysels *et al.* 2023).

Pesquisadores têm estudado pirólise de biomassa lignocelulósica em escalas micro (Py-GC/MS) e de bancada, verificando uma concordância qualitativa na composição dos produtos obtidos. Choi *et al.* (2015) estudaram o desempenho de catalisadores ácidos (γ -Al₂O₃ e sílica-alumina) e básicos (MgO) na composição do bio-óleo obtido na pirólise de carvalho vermelho a 500 °C em ambas as escalas (micro reator Frontier e reator de leito borbulhante). Foi observado que os dados da micropirólise forneceram informações essenciais sobre um catalisador, no entanto, foi verificada uma discrepância nos rendimentos dos produtos e na atividade dos catalisadores. Essa diferença indicou limitações de transferência de calor e massa que ambos os processos possuem e que influenciam na seletividade de produtos, como o tempo de permanência dos vapores pirolíticos nos reatores.

Yildiz *et al.* (2016) avaliaram se o desempenho de zeólitas na pirólise de pinus a 500 °C em escala micro (micro reator Frontier) foi semelhante ou diferente do observado em escala minipiloto (reator de leito fixo). Observou-se uma parcial semelhança na composição das frações orgânicas. As diferenças encontradas foram atribuídas à alta taxa de aquecimento, baixo tempo de residência e à ausência de condensação dos vapores pirolíticos em sistemas Py-GC/MS em comparação com reatores de pirólise em escala minipiloto.

Fang *et al.* (2020) investigaram as características dos produtos obtidos da pirólise em escala micro (micro reator CDS) e bancada (forno tubular) de serragem a 550 °C, utilizando zeólitas modificadas com Fe e Zn como catalisadores. Foi verificado que as composições dos bio-óleos seguem as mesmas tendências, no entanto, assim como nos demais estudos, também apresentaram algumas variações na seletividade. Tais diferenças foram atribuídas aos tipos distintos de reatores e ao tempo de residência. O reator tubular contribuiu para altas concentrações de compostos fenólicos e o Py-GC/MS para hidrocarbonetos aromáticos e cetonas.

Eschenbacher *et al.* (2020) estudaram a correlação entre a pirólise da palha de trigo a 530 °C em escala micro (micro reator tandem Frontier) e bancada (reator centrífugo ablativo), utilizando 15 catalisadores. Os resultados mostraram que as tendências observadas em reatores de microescala podem fornecer indicações qualitativas sobre o desempenho de catalisadores em escalas maiores, permitindo estimar rendimentos e propriedades do produto em escala de bancada. As discrepâncias observadas foram referentes à alta atividade de desoxigenação, elevadas concentrações de hidrocarbonetos leves e altos teores de hidrocarbonetos aromáticos no bio-óleo obtido da pirólise em escala de bancada, o que foi atribuído à elevada massa de catalisadores utilizado.

Ghysels *et al.* (2023) avaliaram a pirólise da semente de tagua (jarina) a 350 °C em micro escala (micro reator tandem Frontier) e em um reator de leito fluidizado, utilizando H_3PO_4 e ZnCl_2 como catalisadores. Foi observado um baixo rendimento de levoglucosenona (composto alvo) na fração orgânica da pirólise em escala de bancada e foi atribuído o longo tempo de residência dos vapores pirolíticos no reator.

2.6 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

Inventado em 1901 por Karl Pearson, a Análise de Componentes Principais (PCA) é um dos métodos mais importantes utilizados na quimiometria por ser a base para diversos métodos de reconhecimento de padrões, classificação e calibração multivariada. É um método simples e não paramétrico utilizado para extrair informações relevantes de conjuntos de dados confusos (Souza e Poppi, 2012).

Também chamada de Transformada Discreta de Karhunen-Loève (KLT) ou ainda Transformada de Hotelling, a PCA tem como objetivo visualizar a estrutura dos dados, encontrar similaridades entre amostras, detectar amostras anômalas (*outliers*)

e reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados com menor perda possível. Para isso, transforma-se um conjunto de variáveis originais correlacionadas em outro conjunto de variáveis não correlacionadas de mesma dimensão, denominadas Componentes Principais (PC) (Souza e Poppi, 2012).

Cada PC é uma combinação linear de todas as variáveis originais, são independentes entre si e estimadas com o propósito de reter, em ordem de estimação, o máximo de informação, em termos da variação total contida nos dados. Procura-se redistribuir a variação observada nos eixos originais de forma a se obter um conjunto de eixos ortogonais não correlacionados (Smith *et al.* 2020).

Pesquisadores da área de conversão de biomassas lignocelulósicas através processos termoquímicos têm utilizado a análise de PCA para avaliar a correlação existente entre as diversas variáveis existentes no processo, visando reconhecer possíveis padrões que auxiliam a sua otimização.

Choi, Choi e Park (2012) avaliaram através de PCA o efeito do tamanho da partícula e da taxa de alimentação da biomassa, fluxo de nitrogênio e temperaturas de aquecimento e resfriamento na reação de pirólise de cipreste calvo sobre o rendimento do produto final. Foi verificado que o aumento da taxa de alimentação da biomassa aumenta (cerca de 3%) o rendimento de bio-óleo, enquanto o aumento do tamanho da partícula diminuiu em 6%. O aumento do fluxo de nitrogênio também implica numa diminuição em cerca de 4% no rendimento. Por fim, foi observado que o aumento da temperatura de resfriamento diminui (cerca de 8%) o rendimento do bio-óleo.

Xin *et al.* (2019) utilizaram a PCA para entender os efeitos do pré-tratamento da biomassa de pinho (lixiviação com ácido acético, torrefação e lixiviação junto com a torrefação), temperatura de pirólise (360, 450, 500 e 550 °C) e massa do catalisador HZSM-5 (relações Catalisador:Biomassa de 2,5:1, 4:1 e 6:1) na obtenção dos produtos de pirólise catalítica. Foi observado que as biomassas lixiviadas e não lixiviadas foram diferenciadas pelo rendimento de levoglucosana e acetonas, respectivamente. Também foi visto que altas temperaturas aumentaram a produção de catecóis, enquanto as baixas favoreceram os cresóis. O aumento da temperatura elevou a atividade do catalisador e contribuiu na formação de aromáticos com alta razão catalisador:biomassa (C:B).

A análise de componentes principais também foi utilizada por Martínez *et al.* (2020) no estudo do impacto da variabilidade de biomassas lenhosas (madeira de

coníferas, madeira caduca, culturas herbáceas e subprodutos agrícolas) no processo termoquímico de torrefação. Foi verificado um padrão na composição química das biomassas de madeira de coníferas e caduca. Foi observado que, frente ao teor de cinzas, os teores de celulose, hemicelulose e lignina influenciaram no rendimento dos produtos da pirólise. Verificou-se também que as culturas herbáceas apresentaram alta variabilidade nos produtos obtidos da torrefação em comparação com as biomassas lenhosas.

2.7 CINÉTICA QUÍMICA DO PROCESSO DE PIRÓLISE

Durante a pirólise da biomassa ocorrem múltiplas reações químicas complexas. Para melhor entendimento e otimização desse processo é necessário um estudo da cinética da reação. A determinação de parâmetros como ordem de reação, energia de ativação e velocidade de reação, através do fator pré-exponencial da equação de Arrhenius, são importantes tanto para desenvolvimento do mecanismo da reação, como para avaliação do potencial uso da biomassa na obtenção de biocombustíveis (Vyazovkin *et al.* 2020).

Na cinética, o estudo da velocidade e mecanismo de reações estão baseados na teoria das colisões de reação e depende de fatores como temperatura, pressão e presença de catalisadores. Para que tais colisões ocorram é necessário que seja desenvolvida uma energia mínima, energia de ativação (E_a), sendo que seus altos valores indicam que a reação é lenta e que baixos valores indicam uma reação rápida (Vyazovkin *et al.* 2011).

A Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) recomenda a utilização da modelagem cinética multicomponente, que considera a ocorrência de reações paralelas e independentes de pirólise da hemicelulose, celulose e lignina (Vyazovkin *et al.* 2020). A determinação dos parâmetros cinéticos energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial da equação de Arrhenius (A) e modelo de reação ($f(a)$) podem ser determinados através dos modelos isoconversionais, ou modelos de cinética livre, como Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Friedman (FR) e Starink (STK) (Mumbach *et al.* 2022a).

Esses modelos são bastante utilizados no estudo das reações químicas em processos térmicos por não haver a necessidade de assumir um mecanismo de reação específico e analisa a cinética da reação em diferentes estágios de conversão,

permitindo a determinação dos parâmetros a partir de dados experimentais obtidos sob diferentes taxas de aquecimento. As principais vantagens dessa abordagem incluem a independência do mecanismo reacional, a obtenção de parâmetros cinéticos ao longo da conversão, o que é essencial para a otimização de processos industriais complexos, maximizando o rendimento e a qualidade dos produtos finais (Vyazovkin *et al.* (2011), Vyazovkin *et al.* (2020)).

A aplicação dos dados de análise termogravimétrica (TG) dinâmica nesses modelos têm sido amplamente utilizada por pesquisadores para o estudo cinético do processo de pirólise de diversas biomassas lignocelulósicas.

Alves *et al.* (2023) avaliaram os resíduos agroindustriais de palmito considerando a cinética multicomponente em quatro estágios: degradação dos extrativos, da hemicelulose, da celulose e da lignina. Foram utilizados os métodos FR, FWO, KAS e STK, e foram obtidos os valores de energia de ativação média e fator pré-exponencial $78,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $9,5 \times 10^7 \text{ min}^{-1}$, $107,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $5,7 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$, $130,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $7,0 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$ e $153,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $1,2 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}$, respectivamente.

Sharma *et al.* (2023) estudaram a cinética de pirólise do eucalipto considerando uma etapa global de reação e calcularam os parâmetros utilizando os modelos FWO e KAS. Nessa pesquisa, as energias de ativação globais médias obtidas foram $210,92$ e $210,14 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivamente, e os fatores pré-exponenciais calculados foram na ordem de 10^{26} a 10^{28} s^{-1} .

Mumbach *et al.* (2022a) investigaram a cinética do resíduo de casca de noz-pecã, considerando três estágios de degradação (hemicelulose, celulose e lignina) e os métodos de FR, FWO, KAS e STK. As energias de ativação e os fatores pré-exponenciais obtidos foram $100,3$ – $109,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $5,50 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$ para hemicelulose, $124,3$ – $135,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $1,32 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$ para celulose e $357,1$ – $398,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $4,86 \times 10^{18} \text{ min}^{-1}$ para a lignina, respectivamente.

Alves *et al.* (2022b) avaliaram a cinética da pirólise da casca de cupuaçu, considerando o processo de decomposição em duas etapas. A primeira pelo modelo bidimensional de reação de difusão e a segunda via modelo de reação de quarta ordem. Os parâmetros cinéticos foram calculados através dos modelos de FR, FWO, KAS e STK. A faixa de energias médias de ativações calculas para primeira etapa de $102,9$ – $107,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, com fator pré-exponencial $1,64 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$, e da segunda etapa foi $176,7$ – $243,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$, com fator pré-exponencial $3,19 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$.

Santos *et al.* (2021) estudaram o potencial energético das sementes de buriti e inajá através da modelagem cinética. Nesse estudo, foi considerada uma única reação global e as energias de ativação foram obtidas através de cinco modelos isoconversionais, sendo eles FWO, KAS, STK, Tang e Vyazovkin. As energias de ativação médias foram 146,84, 144,99, 144,21, 145,28 e 145,36 kJ.mol⁻¹ para a semente de buriti e 115,88, 112,01, 111,52, 112,37 e 112,38 kJ.mol⁻¹ para a semente de inajá, respectivamente.

3 METODOLOGIA

3.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS RESIDUAIS

3.1.1 PREPARAÇÃO DAS BIOMASSAS

As amostras da biomassa bagaço de cana energia (genótipo RB127048) utilizadas nesse trabalho são derivadas das espécies *Saccharum officinarum* e *Saccharum spontaneum* e foram fornecidas pela Universidade Federal de Viçosa (UFV), Minas Gerais. Já as amostras de cavaco de eucalipto (*Eucalyptus globulus* Labill) foram disponibilizadas pelo Laboratório Nacional de Biorrenováveis (LNBR) do Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais (CNPEM), Campinas/SP. Esses resíduos fazem parte de um conjunto de biomassas residuais que estão em pesquisa pelo consórcio brasileiro de Instituições Federais em parceria com a Iniciativa Privada, através do projeto Biovalue em parceria com o projeto europeu Becool.

A biomassa caroço de açaí (*Euterpe oleracea*) é originária da região amazônica brasileira e foi concedida pela Universidade Federal do Pará (UFPA), localizada em Belém/PA. As cascas de acácia negra (*Acacia mearnsii* de Wild) foram fornecidas pela indústria SETA (Sociedade Extrativa Tanino de Acácia Ltda), sediada no estado do Rio Grande do Sul. Essa biomassa é o resíduo gerado após o processamento de extração de taninos das cascas.

A preparação dos resíduos utilizados nos experimentos de micropirólise e ensaios de caracterização foi feita no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas do Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia da Universidade Federal de Pernambuco (LABREFINO–LATECLIM/i-LITPEG/UFPE) por meio de secagem em estufa a 105 °C por 24 h, seguida por moagem em um moinho de facas, modelo Willye TE-648 da marca Tecnal, 220 V de tensão, potência de 500 W, rotação fixa de 1730 rpm e peneiramento em tela mesh 40, até obter partículas menores que 0,425 mm. Para os ensaios de pirólise de bancada, a biomassa foi moída no micro moinho de facas, acima descrito, até obter partículas menores do que 0,90 mm. Sua distribuição granulométrica foi feita seguindo a norma NBR NM 248 (2003), sendo utilizadas peneiras (BRONZINOX) com aberturas de malha 18, 25, 40, 50, 80 e 120 mesh. Para o experimento em escala minipiloto, os resíduos foram moídos em um moinho de

discos até obter partículas menores do que 2,3 mm, no Laboratório de Bioenergia e Eficiência Energética (LBE) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) da Universidade de São Paulo (USP).

Por fim, as biomassas pulverizadas foram dispostas em recipientes hermeticamente fechados para evitar contato com ar. Em seguida foram submetidas a caracterização através de análises imediata, composição elementar, superior e inferior poder calorífico, constituintes lignocelulósicos e análise termogravimétrica.

3.1.2 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

3.1.2.1 Análise imediata

Os teores de umidade, materiais voláteis, carbono fixo e cinzas foram determinados através de análise termogravimétrica, de acordo com os padrões da norma da ASTM D7582-15. A análise foi realizada no equipamento STA 449 F3 Júpiter NETZSCH do Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LABREFINO–LATECLIM/i-LITPEG/UFPE).

Nessa análise, aproximadamente 5 mg de cada amostra foi colocada em um cadinho de alumina e submetida a aquecimento de 25 a 105°C, à taxa de 10 °C.min⁻¹, sob atmosfera de N₂ (50 mL.min⁻¹), sendo mantida a essa temperatura por 3 min. Em seguida, o aquecimento foi continuado até 950 °C a uma taxa de 20°C.min⁻¹, seguido por um resfriamento à mesma taxa e sob a mesma atmosfera até 450 °C. Por fim, a amostra foi novamente aquecida sob atmosfera de ar sintético (50 mL.min⁻¹) até 800°C, à taxa de 20°C.min⁻¹, sendo mantida a essa temperatura por 3 min.

3.1.2.2 Composição elementar e poder calorífico

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio das biomassas foram obtidos através de um analisador elementar modelo 2400 series II da Perkin Elmer, baseado no método de Pregl-Dumas, na qual as amostras são submetidas à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro e os gases produzidos durante essa combustão são quantificados por meio de um Detector de Condutividade Térmica (TCD).

O teor de enxofre foi quantificado em um espectrômetro óptico de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), modelo Arcos da marca

Spectro, utilizando a metodologia de Schöniger. O teor de oxigênio foi calculado por diferença. As análises foram realizadas pelo Centro Analítico de Instrumentação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Com os dados da análise elementar, juntamente com o teor de cinzas e as Equações 1 e 2, foram calculados o superior (HHV) e inferior (LHV) poder calorífico das biomassas (CHANNIWALA e PARIKH, 2002).

$$\text{HHV}(\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}) = 0,3491 \cdot \text{C} (\%) + 1,1783 \cdot \text{H}(\%) - 0,1034 \cdot \text{O} (\%) - 0,0151 \cdot \text{N}(\%) + 0,1005 \cdot \text{S} (\%) - 0,0211 \cdot \text{Cinzas} (\%) \quad (1)$$

$$\text{LHV}(\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}) = \text{HHV} (\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}) - 0,2183 \cdot \text{H}(\%) \quad (2)$$

Para efeito de comparação, o poder calorífico da biomassa também foi obtido através da análise de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) no equipamento descrito na seção 3.1.2.1 com temperatura variando de 25 a 900 °C, à taxa de 10 °C.min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético (50 mL.min⁻¹). Nessa análise, o poder calorífico é determinado analisando o calor liberado durante a reação de combustão. O DSC mede a diferença de calor entre a amostra e um material de referência durante o aquecimento. Quando a amostra atinge sua temperatura de reação, é detectada uma mudança no fluxo de calor, correspondendo ao calor liberado ou absorvido, gerando um pico na curva DSC, cuja área é proporcional ao calor total envolvido.

3.1.2.3 Análise dos constituintes lignocelulósicos

Os constituintes lignocelulósicos e os extrativos da biomassa foram determinados por gravimetria. O teor de extrativos foi determinado seguindo a norma TAPPI T 204 cm-97 (1997), que consiste numa extração soxhlet, utilizando tolueno:etanol (2:1 v/v) como solvente e com pelo menos 24 refluxos no período de 5 h.

O teor de lignina foi obtido por meio de hidrólise ácida da biomassa exaurida de extrativos, utilizando ácido sulfúrico (H₂SO₄, FMaia, 74,6% m/m), de acordo com a norma TAPPI T 222 om-02 (2002). Para a obtenção do teor de holocelulose, a biomassa livre de umidade e extrativos foi submetida ao processo de oxidação da lignina em meio ácido a quente, utilizando clorito de sódio (NaClO₂, Dinâmica, 80%) e

ácido acético glacial ($C_2H_4O_2$, Êxodo Científica, 99,7%), como descrito por Yokoyama, Kadla e Chang (2002).

O teor de celulose foi determinado de acordo com a norma TAPPI T 203 cm-99 (2009), na qual a holocelulose obtida é colocada em contato com uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH, 17% m/v, Dinâmica, 98%) a quente por 10 min. Por fim, o teor de hemicelulose foi calculado por diferença.

3.1.2.4 Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva

A identificação dos elementos químicos presentes nas cinzas da biomassa cascas de acácia negra foi obtida por meio da fluorescência de raios X por dispersão de energia. Esse método é baseado na análise dos raios X emitidos através da interação entre a radiação eletromagnética e o material. A identificação dos elementos químicos presentes no material é possível devido à unicidade da sua estrutura atômica (SCHMAL, 2011).

A análise foi realizada no LABREFINO–LATECLIM/i-LITPEG/UFPE, em um instrumento Rigaku modelo NEX DE com configuração de tensão máxima de 60 kV, corrente máxima de 200 μ A, canal Na-U, atmosfera de hélio e tempo de medição de 100 s. Para isso, o material devidamente identificado foi inserido no porta-amostra, numa quantidade suficiente para preencher seu fundo (~4 g), sendo em seguida dispostos no carrossel do equipamento. As concentrações dos elementos químicos presentes nos precursores foram medidas com base no material de referência padrão MCA R-1798.

3.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES DE ÓXIDOS MISTOS

3.2.1 Síntese dos catalisadores

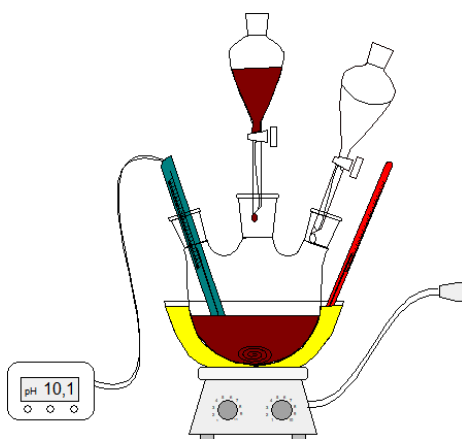
Os óxidos mistos foram preparados utilizando os metais níquel (Ni), cobalto (Co) e ferro (Fe). Os catalisadores NiFe, CoFe e NiCoFe foram sintetizados utilizando 0,7 como fração metálica molar de Fe, através do método de coprecipitação com controle de temperatura e pH, já consolidado na literatura, descrito por De Aquino *et al.* (2024), Arcanjo *et al.* (2023) e Arias *et al.* (2021).

O método consiste no preparo de duas soluções com 200 mL cada, uma contendo os nitratos metálicos e outra alcalina contendo o agente precipitante (NaOH) e ácido tereftálico ($C_8H_6O_4$). Ambas as soluções foram lentamente e simultaneamente gotejadas em um recipiente contendo 200 mL de água deionizada previamente fervida, a fim de evitar a formação de carbonatos e mantida sob agitação em torno de 900 rpm, temperatura de 55 °C, controlando o pH em torno de 10.

Na preparação do material NiFe, a primeira solução ($0,51 \text{ mol.L}^{-1}$) continha o nitrato de níquel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Dinâmica, 98%) e o nitrato de ferro $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Merck, 98%). Já a solução alcalina continha hidróxido de sódio NaOH (Neon, 99,2%) e ácido tereftálico $C_8H_6O_4$ (Aldrich, 98%), na concentração $1,13 \text{ mol.L}^{-1}$. As massas teóricas calculadas para cada material estão dispostas na Tabela A1 do Apêndice A.

As demais sínteses foram feitas de forma análoga, sendo que para o catalisador CoFe utilizou-se nitrato de cobalto $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Dinâmica, 98%) e para o NiCoFe foram utilizados ambos os nitratos de níquel e cobalto. Um esquema representado pela Figura 7 ilustra o aparato experimental da síntese.

Figura 7 - Aparato experimental do processo de síntese.



Fonte: O Autor (2024).

Na etapa de envelhecimento, ao final do gotejamento, a solução permaneceu sob agitação durante 4 h à temperatura de 55 °C e em seguida por 16 h à temperatura ambiente. Após esse período, o precipitado foi recuperado por filtração a vácuo, lavado abundantemente com água deionizada e fervida até obter pH neutro na água de passagem. Por fim, o material foi seco em uma estufa a 70 °C por 12 h e em seguida macerado.

Por fim, a obtenção dos catalisadores de óxidos mistos NiFe, CoFe e NiCoFe se deu por calcinação em uma mufla a 600 °C por 3 h, à taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Essa temperatura foi definida de acordo com o estudo termogravimétrico dos materiais em concordância com as temperaturas as quais serão submetidas no processo de pirólise rápida térmica e catalítica. As sínteses dos catalisadores do tipo óxidos mistos foram realizadas no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LABREFINO–LATECLIM/i-LITPEG/UFPE).

3.2.2 Caracterização dos catalisadores

3.2.2.1 Difração de raios-X

A estrutura cristalina dos óxidos mistos foi analisada por difração de raios-X (DRX), por meio de um difratômetro Shimadzu XRD-6000, com radiação CuK α , comprimento de onda 1,5406 nm, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e monocromador de grafite. Os difratogramas foram obtidos com variação do ângulo 2 θ entre 5 e 70°, incremento de 0,02° e velocidade de 1 °.min⁻¹. A análise foi realizada no Laboratório de Mineralogia do Solo, do Departamento de Agronomia, da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE). Através dos picos obtidos nos difratogramas e dos padrões do Banco de Dados de Estrutura Cristalina Inorgânica (ICSD) foi possível identificar as fases dos óxidos presentes nos catalisadores de óxidos mistos (Lopes, Zotin e Palacio, 2018).

3.2.2.2 Espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva

As concentrações dos elementos químicos nos dos catalisadores foram obtidas através da espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, com o mesmo método e equipamento descrito no item 3.1.2.4.

Com os dados obtidos, foi possível obter o valor da fração molar experimental (x) e da razão molar experimental (M²⁺/M³⁺), utilizando as fórmulas descritas nas Equações 3 e 4 respectivamente:

$$x = \frac{n_{M^{3+}}}{n_{M^{2+}} + n_{M^{3+}}} \quad (3)$$

$$\frac{M^{2+}}{M^{3+}} = \frac{n_{M^{2+}}}{n_{M^{3+}}} \quad (4)$$

em que $n_{M^{2+}}$ e $n_{M^{3+}}$ correspondem ao número de mols dos metais divalente (Ni^{2+} e/ou Co^{2+}) e trivalente (Fe^{3+}), nessa ordem.

3.2.2.3 Análise textural

As propriedades texturais dos óxidos mistos foram determinadas por meio da análise de adsorção/dessorção de N_2 ($-196^\circ C$) em um equipamento Micromeritics modelo ASAP 2020 plus. Cerca de 300 mg dos catalisadores previamente calcinados foram utilizados para obter os parâmetros área superficial e volume de poros, calculados através dos modelos BET (Brunauer, Emmett e Teller) e BJH (Barret, Joyner e Halenda), respectivamente. As análises foram realizadas no LABREFINO–LATECLIM/i-LITPEG/UFPE.

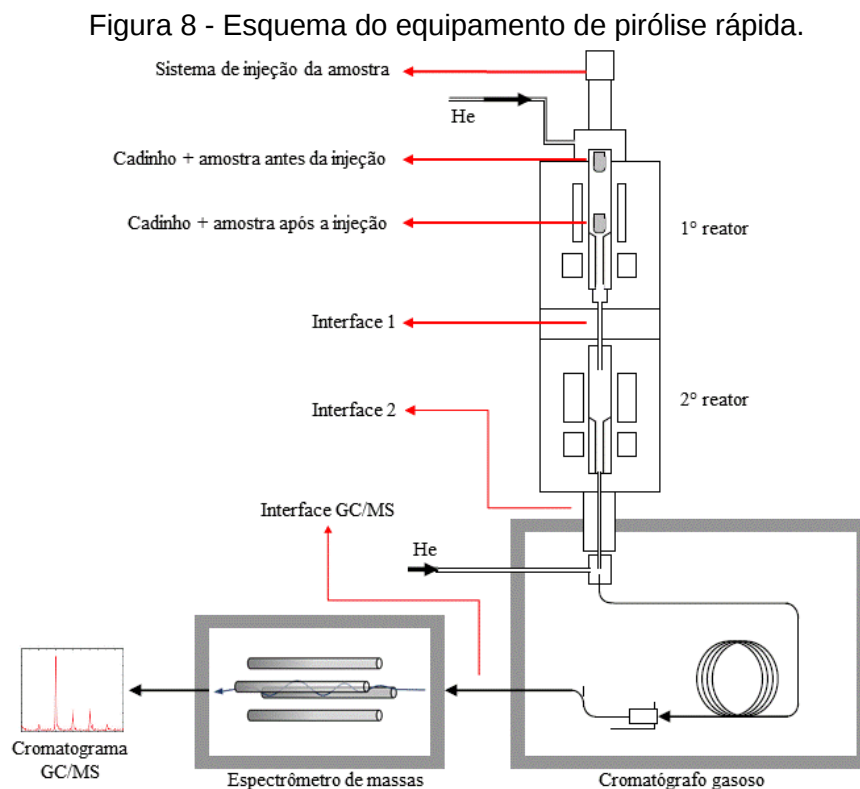
3.2.2.4 Dessorção de NH_3 à temperatura programada (NH_3 -TPD)

A acidez dos catalisadores foi determinada via dessorção de amônia à temperatura programada (NH_3 -TPD). As análises foram realizadas em um sistema analítico multipropósito SAMP3 (Termolab), para avaliar a força e a densidade dos sítios ácidos. Cerca de 100 mg de amostra foi pré-tratada à $400^\circ C$ em fluxo de He ($30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) por 40 min. Em seguida, a amônia ($30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) foi adsorvida à temperatura de $100^\circ C$ por 45 min, seguida de purga com He ($30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) na mesma temperatura por 1 h. A dessorção de NH_3 foi monitorada na faixa de 100 a $800^\circ C$ à taxa de $10^\circ C\cdot\text{min}^{-1}$ por Detector de Condutividade Térmica (TCD). As análises foram realizadas no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

3.3 MICROPÍRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA E CATALÍTICA DAS BIOMASSAS

Os experimentos de pirólise rápida térmica e catalítica das biomassas residuais foram realizados em um micro reator μ -Frontier Tandem, modelo Rx-3050TR, conectado a um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas

Shimadzu GC/MS QP2020 do LABREFINO–LATECLIM/i-LITPEG/UFPE, cujo esquema está ilustrado na Figura 8 (Arias *et al.* (2021); Arias *et al.* (2022); Mumbach *et al.* (2022a)).



Fonte: Adaptado, Manual.

Cerca de 110 μg das amostras foram medidas em uma balança micro analítica e colocadas em um cadinho de aço inoxidável com superfície inertizada juntamente com uma quantidade de lã de quartzo para evitar perda de massa. O cadinho contendo a amostra foi injetado no primeiro reator, pré-aquecido à temperatura de reação (ex. 450, 500, 550, 600 e 650 $^{\circ}\text{C}$), com tempo de residência de 0,30 min. Utilizando hélio como gás de arraste à vazão de 1,0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, os gases da pirólise passaram pela interface entre os dois reatores (Interface 1), pelo segundo reator e pela sua interface com o cromatógrafo a gás (Interface 2), todos mantidos pré-aquecidos a 300 $^{\circ}\text{C}$ para evitar uma possível condensação dos gases antes da sua injeção na coluna cromatográfica.

A injeção na coluna cromatográfica ocorreu com uma divisão (*split*) de 1/50, em uma coluna do tipo SH-Rtx-5 (fase estacionária 5% Fenil, 95% Dimetilpolisiloxano) de dimensões 60 m x 0,25 mm x 0,25 μm (comprimento x espessura x diâmetro) para

análise dos produtos. A programação de temperatura utilizada foi: temperatura inicial de 40 °C permanecida constante por 1 min e em seguida um aquecimento a uma taxa de 10 °C min⁻¹ até 280°C, mantida nesta por 10 min.

Quanto aos parâmetros operacionais do espectrômetro de massas, as temperaturas do injetor e da fonte de íons foram mantidas a 250°C, temperatura da interface GC/MS de 300°C e varredura de aquisição no modo *scan* na faixa de 40–400 m/z. A identificação dos picos dos compostos no cromatograma GC/MS foi baseada na comparação com dados da biblioteca do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST), sendo identificados aqueles que possuíram similaridade igual ou superior a 80%. Para ajudar na identificação dos hidrocarbonetos, uma mistura padrão de alcanos saturados C7–C40 foi utilizado (SUPELCO 49452-U, Lote LRAC3116, SIGMA-ALDRICH).

Os ensaios foram realizados com a temperatura de reação (primeiro reator) em 450, 500, 550, 600 e 650 °C, em duplicata. Essas temperaturas estudadas foram determinadas através da análise termogravimétrica das biomassas, sendo escolhidas devido a ocorrência de maior perda de massa (Teixeira Cardoso *et al.* (2019); Balasundram *et al.* (2018); Ghorbannezhad *et al.* (2018)).

De forma análoga foram realizados os ensaios de micropirólise catalítica, no entanto, após inserir a biomassa durante a pesagem, os catalisadores também foram colocados no cadinho, numa razão biomassa:catalisador de 1:10, a fim de garantir a completa cobertura da biomassa pelo catalisador.

3.4 PIRÓLISE DO CAROÇO DE AÇAÍ EM ESCALA DE BANCADA

Os ensaios de pirólise do caroço de açaí em escala de bancada foram conduzidos em um aparato experimental composto por: um forno tubular vertical (27 x 7,5 cm – Altura x Diâmetro, T_{máx} de 1100 °C e controlador Tecnal 90E); um reator cilíndrico de aço inoxidável (~ 0,65 L); um sistema de condensação que consiste em um condensador reto conectado a um banho termostático (modelo 200 F, Julabo), pré-programado a 15 °C; um sistema de coleta dos gases condensáveis, que inclui duas provetas de 100 mL dispostas em série e imersas em um banho de gelo; e um sistema de coleta dos gases não-condensáveis composto por uma bolsa coletora de gás (PK10, SIGMA-ALDRICH, capacidade de 1 L), conforme ilustrado na Figura 9.

Figura 9 - Aparato experimental para a pirólise em escala de bancada.



Fonte: O Autor (2024).

Aproximadamente 100 g da biomassa seca foi medida e disposta no reator. A vedação foi feita com uma rolha de silicone, conectada à linha de gás de arraste (N_2), ao sistema de condensação e coleta e ao termopar. Para assegurar uma atmosfera inerte no interior do reator, gás nitrogênio ($10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) foi passado pelo sistema por pelo menos 15 minutos. Após o término desse período, o forno foi programado para atingir a temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ em 50 minutos, o que corresponde a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, e permaneceu nessa temperatura por um mínimo de 25 minutos, ou até que não houvesse variação no volume das provetas. Os vapores pirólíticos condensados ficaram dispostos nas provetas coletoras até o final do experimento e uma amostra dos gases não condensáveis foi coletada através da bolsa coletora de gás.

Para o cálculo do balanço de massa por rendimento, as provetas e as conexões foram pesadas antes e após o experimento. O percentual de biocarvão, bio-óleo e biogás foram calculados através das Equações (5–7):

$$\%_{\text{biocarvão}} = \frac{m_{\text{biocarvão}}}{m_{\text{biomassa}}} \times 100 \quad (5)$$

$$\%_{\text{bio-óleo}} = \frac{m_f - m_i}{m_{\text{biomassa}}} \times 100 \quad (6)$$

$$\%_{\text{biogás}} = 100 - \%_{\text{biocarvão}} - \%_{\text{bio-óleo}} \quad (7)$$

em que $m_{\text{biocarvão}}$ é a massa (g) de material presente no reator após a reação, m_{biomassa} é a massa da biomassa (g) utilizada e m_f e m_i são, respectivamente, as

massas das provetas e conexões após e antes da reação (g). Os experimentos foram realizados no LABREFINO–LATECLIM/i-LITPEG/UFPE.

3.5 PIRÓLISE DO CAVACO DE EUCALIPTO EM ESCALA MINIPILOTO

O experimento de pirólise do cavaco de eucalipto foi realizado na planta minipiloto de gaseificação PP1704IPT, marca PID, do LBE/IPT/USP (Figura 10). A unidade é constituída pelo seguinte conjunto de sistemas: alimentação de líquidos, sólidos e gases; pré-aquecimento; reator de leito fluidizado; purificação do gás; resfriamento; e precipitador eletrostático.

A biomassa foi colocada no silo de alimentação, que possui uma capacidade de 16 L. Em seguida, o silo foi vedado, conectado ao sistema de alimentação de gás N_2 com vazão de $2,0 \text{ NL.min}^{-1}$ e acoplado a 2 roscas de alimentação do reator, pré-programadas para operar com uma vazão mássica de $1,5 \text{ kg.h}^{-1}$ e pressão de 1,4 bar.

O reator de leito fluidizado foi aquecido por uma camisa de aquecimento que possui três zonas de calefação distribuídas por todo o equipamento (base, meio e topo). O leito foi abastecido com areia e a temperatura de reação pré-programada foi de $500 \text{ }^\circ\text{C}$, com vazão de nitrogênio de 32 NL.min^{-1} partido da base do reator. Os vapores pirolíticos foram purificados por um conjunto de dois ciclones conectados em série, onde ficam depositados majoritariamente o biocarvão e pequenas quantidades de areia.

Figura 10 - Unidade minipiloto de gaseificação PP1704IPT (PID).



Fonte: Manual do equipamento.

Após a limpeza, os gases passaram por um sistema de condensação duplo tubo com água de resfriamento em contra-corrente. Boa parte do bio-óleo ficou depositado nos vasos coletores e uma pequena quantidade depositou-se após a passagem pelo precipitador eletrostático. Os gases não condensáveis seguiram para um último sistema de purificação para limpeza, remoção de umidade e refrigeração, até chegar aos analisadores (modelo SICK da marca Yokogawa). O monitoramento dos gases foi feito de forma *online* através das técnicas de paramagnetismo para quantificação de O₂, condutividade térmica para mensurar H₂ e infravermelho para medir CO, CO₂ e CH₄.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE EM ESCALAS DE BANCADA E MINIPILOTO

Os biocarvões obtidos das pirólises de bancada e minipiloto foram caracterizados através das análises imediata e poder calorífico via DSC, de forma análoga aos procedimentos descritos nos itens 3.1.2.1 e 3.1.2.2.

Os bio-óleos foram caracterizados via análise termogravimétrica, no equipamento descrito no item 3.1.2.1, com temperatura na faixa de 25 a 700 °C, à taxa de 10 °C.min⁻¹ e atmosfera inerte de N₂ (50 mL.min⁻¹); poder calorífico via DSC, como especificado no item 3.1.2.2; e GC/MS no equipamento descrito no item 3.3, sendo utilizada cerca de 50 µg do óleo no cadinho e 300 °C como temperatura para volatilização.

Por fim, a composição dos gases não condensáveis obtidos da pirólise de bancada foram realizadas em um GC/FID, modelo 7890-A, marca Agilent. A análise foi realizada no Laboratório de Biologia Molecular e Tecnologia Ambiental (LABIOTA/i-LITPEG/UFPE).

3.7 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) DO PROCESSO DE PIRÓLISE

A análise de PCA consiste em transformar uma matriz ($A_{n \times p}$) de variáveis altamente correlacionadas, que serão os dados de rendimento dos produtos obtidos por meio das reações de pirólise das biomassas nas temperaturas de reação 550, 600 e 650°C, em uma nova matriz ($X_{n \times k}$, $k < p$) de variáveis não correlacionadas.

Essa matriz X é obtida através dos autovalores (λ) e autovetores ortonormais da matriz de covariância calculada a partir de A . As componentes principais (PC) são obtidas através da combinação linear entre os coeficientes dos autovetores e as novas variáveis, tal que a variância de cada PC corresponde ao seu autovalor associado ($\text{var}(\text{PC}_i) = \lambda_i$) e não são correlacionadas entre si.

Com isso, tem-se que X é decomposta em um produto de duas matrizes, conforme escrito na Equação (8)

$$X = TP^t \quad (8)$$

em que T é chamada de matriz dos escores e P^t é a matriz dos pesos ou *loadings*.

A matriz T , obtida através da aplicação dos valores de rendimento nas PC's, indica a relação de similaridade entre os dados. Já os pesos, que correspondem aos coeficientes da combinação linear, ou seja, as componentes de cada autovetor, indica o quanto a nova variável contribui para a componente principal (Equação 9). Com isso,

$$\text{PC}_i = t_i p_i^t \quad (9)$$

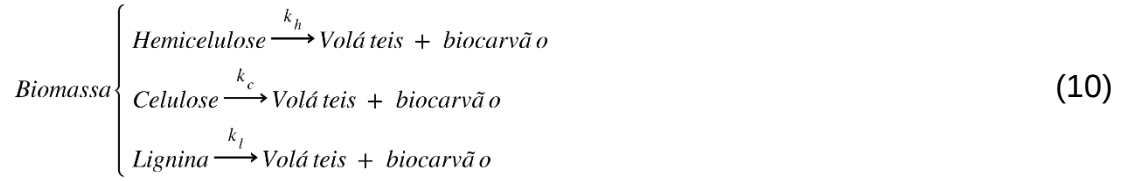
sendo t_i e p_i^t os elementos i das matrizes T e P^t , respectivamente. A análise dessas novas variáveis é feita através dos gráficos de escores e *loadings*.

Caso sejam encontrados diversos autovalores, serão consideradas as componentes principais que conseguem sintetizar uma variância acumulada em torno de 70% (Smith *et al.* 2020). Foram feitos três estudos de PCA: no primeiro, as variáveis consideradas foram os grupos gerais dos produtos obtidos da pirólise térmica das biomassas; no segundo foram considerados os grupos formados pela função orgânica dos produtos oxigenados; e no terceiro considerou-se todos os produtos como variáveis. A análise dos dados foi realizada através do software Origin® 2018.

3.8 MODELAGEM CINÉTICA MULTICOMPONENTE DAS REAÇÕES DE PIRÓLISE

A modelagem cinética multicomponente considera que na pirólise ocorrem reações paralelas e independentes de conversão da hemicelulose, celulose e lignina, em produtos voláteis e biocarvão (Equação 10). Essa abordagem é recomendada pelo Comitê da Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC)

(Vyazovkin *et al.* 2020) e tem sido bastante utilizada nos estudos cinéticos de biomassas lignocelulósicas (Mumbach *et al.* (2022b); Torres-Herrador *et al.* (2020)).



Para isso, faz-se necessário o uso de funções não-lineares para deconvoluir o perfil da curva de DTG em três ou mais picos. Neste trabalho, a função de ajuste de deconvolução utilizada foi a Asym2Sig, expressa algebricamente pela Equação (11) (Chen *et al.* 2017):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{\theta}{1 + \exp\left(\frac{-\left(T - T_p + w_1/2\right)}{w_2}\right)} \left[1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-\left(T - T_p + w_1/2\right)}{w_3}\right)} \right] \quad (11)$$

em que $d\alpha/dT$ é a taxa de conversão, θ é a amplitude máxima da curva, T é a temperatura, T_p é a temperatura de pico (centro da curva), w_1 é a largura da curva, w_2 e w_3 são parâmetros de forma, sendo que $w_1, w_2, w_3 > 0$.

Os parâmetros θ, T_p, w_1, w_2 e w_3 foram estimados pelo método dos Mínimos Quadrados Não-Lineares (Equação (12)), para o ajuste dos dados experimentais:

$$RSS = \sum^M \left[\left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{exp} - \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{dec} \right]^2 \quad (12)$$

em que M é o número de dados experimentais utilizados no ajuste da função de deconvolução, $(d\alpha/dT)_{exp}$ é a taxa de conversão experimental e $(d\alpha/dT)_{dec}$ é a taxa de conversão deconvoluída (Alves *et al.* 2022a).

A modelagem cinética parte da equação de velocidade de decomposição, descrita pela Equação (13):

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) \cdot f(\alpha) \quad (13)$$

tal que α é a fração de conversão da biomassa, t o tempo (s), $f(\alpha)$ é uma função da conversão definida pelo modelo de reação e k é a constante de velocidade que é função da temperatura T (K), com unidade dependente da ordem da reação e expressa pela equação de Arrhenius (Equação 14):

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (14)$$

em que A é o fator pré-exponencial com a mesma unidade da constante de velocidade, E_a ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) é a energia de ativação aparente e $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ é a constante universal dos gases (Alves *et al.* 2022b).

A fração de conversão (α) para análise termogravimétrica dinâmica em qualquer intervalo de temperatura é definida pela Equação (15):

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (15)$$

em que m_i é a massa inicial da amostra, m_t é a massa da biomassa no instante t e m_f é a massa final, após a degradação

Definindo-se a taxa de aquecimento β ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) como mostrado na Equação 16:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (16)$$

e substituindo, juntamente com as Equações (14) e (15), na Equação (13), chega-se à Equação 17:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{B} \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot f(\alpha) \quad (17)$$

A Equação (18) é uma equação diferencial ordinária não-linear cuja solução pode ser obtida analiticamente pelo método de separação das variáveis, obtendo-se então

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{B} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} dT \quad (18)$$

A parte direita da Equação (18) pode ser reescrita na forma:

$$\frac{A}{B} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} dT = \frac{A \cdot E_a}{\beta \cdot R} \left[\frac{e^{-x}}{x} - \int_x^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx \right] = \frac{A \cdot E_a}{\beta \cdot R} p(x) \quad (19)$$

em que $x = -E_a/R.T$. A não possibilidade de resolução analítica da Equação (19) levou pesquisadores a estudar métodos de aproximação para aplicação e obtenção dos parâmetros cinéticos.

3.8.1 Modelo cinético Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

O modelo proposto por Flynn-Wall-Ozawa (FWO) utiliza a aproximação de Doyle (1962) para a $p(x)$, representada pela Equação (20).

$$\log(p(x)) \cong a + b.x \quad (20)$$

tal que $a = -2,315$ e $b = -0,4567$ foram determinados por interpolação linear para $20 \leq x \leq 60$.

A equação do modelo (FWO) é obtida pela substituição da Equação (20), com seus respectivos valores de a e b , e a aplicação do logaritmo em ambos os membros, obtendo-se a Equação 21:

$$\log(\beta) \cong \log\left(\frac{A.E_a}{R.g(\alpha)}\right) - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{R.T} \quad (21)$$

Dados de análises termogravimétricas utilizando pelo menos três taxas de aquecimento são necessárias para obtenção e análise das retas isoconversionais ($\log(\beta)$) versus $1/T$. A energia de ativação é obtida pelo coeficiente angular de cada. O paralelismo entre as retas e seus coeficientes de correlação indicam a efetividade do modelo no processo de pirólise.

3.8.2 Modelo cinético Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

Também chamado de Coats-Redfern modificado, o modelo desenvolvido pelos pesquisadores Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) utiliza a aproximação de Coats-Redfern (1965) para a $p(x)$, descrita na Equação (22):

$$p(x) = \frac{e^x}{x^2} \cdot \left(1 + \frac{2!}{x} + \frac{3!}{x^2} + \frac{4!}{x^3} + \dots \right) \quad (22)$$

Tem-se então a equação do modelo (KAS), representada pela Equação (23), obtida por meio de soluções assintóticas para $p(x)$ apresentadas por Coats-Redfern.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) \cong \ln\left(\frac{A \cdot R}{E_a \cdot G(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (23)$$

A energia de ativação foi obtida através do coeficiente angular do gráfico $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ versus $\frac{1}{T}$.

3.8.3 Modelo cinético Starink (STK)

O modelo de Starink baseia-se também na abordagem integral e utiliza uma combinação dos métodos FWO e KAS para determinar a energia de ativação (Starink, 2003). A equação de Starink está descrita na Equação (24):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1,92}}\right) \cong \text{Constante} - 1,0008 \cdot \frac{E_a}{RT} \quad (24)$$

O coeficiente angular do gráfico $\ln\left(\frac{\beta}{T^{1,92}}\right)$ versus $\frac{1}{T}$ forneceu o parâmetro E_a .

3.8.4 Modelo cinético Friedman (FR)

Diferente dos demais, o método de Friedman é um método isoconversional diferencial, no entanto, também utiliza as taxas de reação medidas em diferentes temperaturas para calcular a energia de ativação (Friedman, 1964). A equação do método está descrita na Equação (25):

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \cong \ln\left[\beta\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\right] = \ln[A \cdot f(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (25)$$

A E_a foi obtida através do coeficiente angular das retas isoconversionais, obtidas através do gráfico $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ versus $\frac{1}{T}$.

3.8.5 Método de Efeito de Compensação Cinética

O ICTAC recomenda que seja utilizado o método de Efeito de Compensação Cinética (KCE) para determinar o fator pré-exponencial da equação de Arrhenius. O método é baseado na relação linear entre o logaritmo natural do fator pré-exponencial ($\ln(A)$) e a energia de ativação (E_a), descrita algebricamente na Equação (26) (VYAZOVKIN *et al.* 2020)

$$\ln(A) = a \cdot E_a + b \quad (26)$$

em que a e b são os coeficientes de compensação para cada modelo que possa descrever as pirólises das biomassas residuais e são obtidos, respectivamente, pelo coeficiente angular e linear da reta descrita na Equação (26).

3.8.6 Análise termogravimétrica das biomassas para obtenção dos parâmetros cinéticos

As análises de TG para obtenção dos parâmetros cinéticos energia de ativação e fator pré-exponencial foram realizadas no mesmo equipamento e de forma análoga à descrita no item 3.1.2.4. Para tal, foi utilizado 5 mg das biomassas. A programação de temperatura foi: aquecimento de 25 a 700 °C às taxas de 5, 10, 15, 20 e 25 °C.min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio (N₂) à vazão de 50 mL.min⁻¹ (Teixeira *et al.* (2017); Bruce *et al.* (2017)).

Os dados de perda de massa em função da temperatura foram tratados através do *software* Origin® 2018. Para cada faixa de temperatura em que ocorreram eventos de maiores perdas de massa, foram calculadas as conversões através da Equação (15) e obtidos dados de interpolação linear de conversão e temperatura. Por fim, foram aplicadas as Equações (21), (23), (24) e (25) para obtenção das retas isoconversionais para os modelos FWO, KAS, STK e FR, respectivamente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MICROPIRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA ENERGIA: EFEITO DA TEMPERATURA NOS PRODUTOS VOLÁTEIS E INVESTIGAÇÃO CINÉTICA

Nesta seção é mostrado o potencial da cana energia como uma fonte sustentável de biomassa para a produção de biocombustíveis através da pirólise rápida, contribuindo com a mitigação dos impactos ambientais negativos associados ao uso de combustíveis fósseis. Também é apresentada uma análise detalhada do efeito da temperatura de reação (500, 550, 600 e 650 °C) nos produtos voláteis obtidos da pirólise do bagaço de cana energia. Por fim, é apresentada a modelagem cinética isoconversional multicomponente por meio dos modelos de Friedman (FR), Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Starink (STK) para obtenção dos parâmetros energia de ativação e fator pré-exponencial da equação de Arrhenius.

A metodologia utilizada para a preparação e caracterização do bagaço de cana energia foi baseada na seção 3.1. Os ensaios de pirólise rápida dessa biomassa seguiram como descrito na seção 3.3 e os resultados foram analisados utilizando Análise de Componentes Principais (PCA), descrito na seção 3.7. O cálculo dos parâmetros cinéticos foi feito conforme descrito na seção 3.8.

4.1.1 Caracterização do bagaço de cana energia

A Tabela 1 mostra os dados das análises imediata, elementar, constituintes lignocelulósicos e poder calorífico para o bagaço de cana energia obtidos neste trabalho, em comparação com os resultados das pesquisas de De Carvalho e Tannous (2017) e De Oliveira, Tannous e De Lima (2022).

O elevado teor de materiais voláteis (~74,0%), juntamente com a baixa quantidade de carbono fixo (~12,7%), indicam que a pirólise do bagaço de cana energia pode gerar altos rendimentos de bio-óleo. Além disso, os potenciais problemas técnicos relacionados à formação de incrustações de compostos inorgânicos durante o processo de pirólise são mitigados devido ao teor moderado de cinzas (~8,4%). Já os resultados da análise elementar mostram que o bagaço de cana energia é rico em carbono (~49%) e oxigênio (~44%) e contém baixos teores de nitrogênio (~0,5%) e enxofre (~0,2%), indicando uma possível baixa formação de

compostos nitrogenados (NO_x) e sulfurados (SO_x) em uma eventual queima do bio-óleo. O baixo poder calorífico estimado foi de $18,5 \text{ MJ.kg}^{-1}$, que é mais alto do que os das espécies de cana energética relatadas por De Carvalho e Tannous (2017) e De Oliveira, Tannous e De Lima (2022).

Tabela 1 - Resultados da caracterização do bagaço de cana energia

Análises	Bagaço de cana energia		
	Este trabalho	De Carvalho e Tannous (2017)	De Oliveira, Tannous e De Lima (2022)
<i>Imediata</i>			
Umidade (%)	4,8	-	5,7
Materiais voláteis (%)	74,0	83,4	78,4
Carbono Fixo (%)	12,7	14,0	20,1
Cinzas (%)	8,4	2,6	1,4
<i>Elementar</i>			
C (%)	48,9	42,3	42,5
H (%)	6,2	6,0	6,4
O (%)	44,2	48,4	49,3
N (%)	0,5	0,2	0,4
S (%)	0,2	-	-
<i>Constituintes Lignocelulósicos</i>			
Extrativos (%)	11,2	23,2	-
Holocelulose (%)	70,4	70,8	89,0*
Lignina (%)	18,4	10,8	9,4*
<i>Poder calorífico</i>			
LHV (MJ.kg^{-1})	18,5	15,5	15,4
DSC (MJ.kg^{-1})	12,5	-	-

* Livre de extrativos e outros resíduos

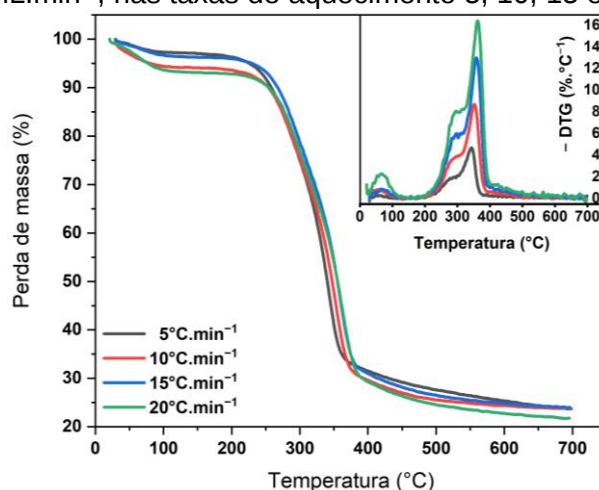
Fonte: O Autor (2024).

Quanto aos constituintes lignocelulósicos, o bagaço de cana energia apresentou cerca de 11% de extrativos, 70% de holocelulose e 18% em massa de lignina. Esses valores, juntamente com o alto teor de oxigênio na biomassa, sugerem que o bio-óleo da cana energia pode apresentar alto teor de compostos oxigenados, que são produtos da decomposição da hemicelulose, celulose e lignina (CHEN *et al.* (2019a); HENKEL *et al.* (2016)).

É possível verificar três eventos de perda de massa nos perfis da análise termogravimétrica (TG) e sua derivada primeira (DTG) do bagaço de cana energia para taxas de aquecimento $\beta = 5, 10, 15$ e $20\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, ilustrados na Figura 11.

O primeiro ($25\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$) apresentou uma perda de massa média de 4,8%, atribuída à umidade ou volatilização de extrativos leves. O segundo evento ($150\text{--}415\text{ }^{\circ}\text{C}$) ocorreu na zona de pirólise ativa, a região onde foi observada a maior perda de massa, em torno de 65%, principalmente relacionada à degradação da hemicelulose e da celulose. O terceiro evento ($380\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$) ocorreu na zona de pirólise passiva, com valores de perda de massa mais baixos, cerca de 9%, uma região em que ocorre principalmente a decomposição da lignina. Essas porcentagens de perda corroboram os valores obtidos da composição lignocelulósica para o conteúdo de holocelulose (70%) e lignina (18%).

Figura 11 - Curvas termogravimétricas (TG/DTG) do bagaço de cana energia sob atmosfera de N_2 ($50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$, nas taxas de aquecimento 5, 10, 15 e $20\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)



Fonte: O Autor (2024).

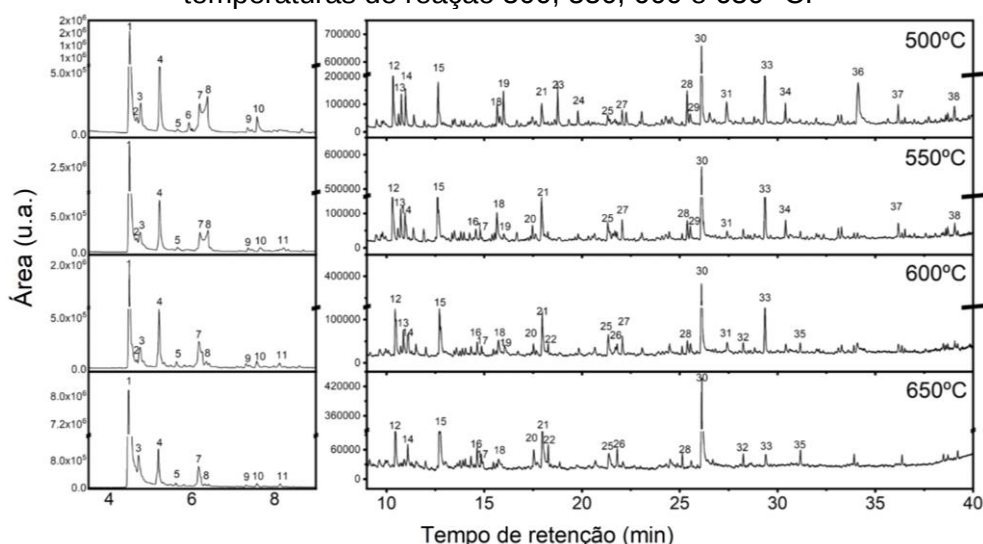
A presença de um ombro na curva DTG indica uma sobreposição dos eventos de degradação dos extrativos, da hemicelulose, da celulose e da lignina. Essa observação motivou o uso da abordagem cinética multicomponente, em que a ocorrência de quatro reações de decomposição térmica paralelas e independentes pode ser considerada. Como a degradação da maioria dos materiais voláteis ocorreu entre 150 e $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, os experimentos de pirólise foram realizados a $500, 550, 600$ e $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Comportamento semelhante foi observado em outros trabalhos que investigaram a degradação térmica do bagaço de cana energia (De Carvalho e Tannous (2017); Guimarães e Tannous (2020)).

4.1.2 Produtos da micropirólise do bagaço de cana energia

A Figura 12 apresenta os cromatogramas de íons totais (TIC) da pirólise do bagaço de cana energia nas quatro temperaturas estudadas, com a identificação dos principais compostos na Tabela B1 do Apêndice B. Os altos valores de CO₂ (1) evidenciam a ocorrência de reações de desoxigenação. Além disso, os principais compostos identificados de forma significativa em todas as temperaturas foram glicoxal, acetona, metil vinil cetona, furfural, fenol e 2,3-di-hidro-benzofurano. Com o aumento da temperatura, a formação dos seguintes compostos diminuiu: acetaldeído, ácido acético, benzeno, 1,3-propanodiol, 1,2-ciclopentanodiona, 2-metoxi-4-vinil-fenol, 2,6-dimetoxifenol e sacarose.

Moléculas mais complexas e açúcares anidros, como a D-alose, só foram identificados na temperatura de pirólise mais baixa, 500 °C, indicando estes como os principais compostos de decomposição da biomassa. Nas temperaturas de pirólise mais altas (600 e 650 °C), foram identificados hidrocarbonetos insaturados, como 1-deceno, 1-undeceno, 1-trideceno e 1-tetradeceno.

Figura 12 - Cromatogramas de íons totais da pirólise do bagaço de cana energia nas temperaturas de reação 500, 550, 600 e 650 °C.

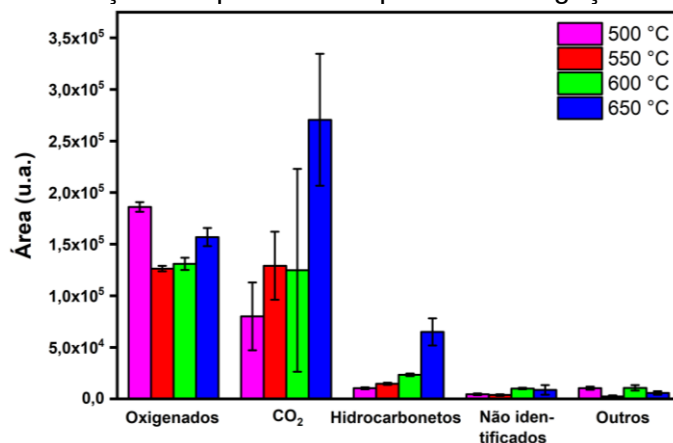


Fonte: O Autor (2024).

Para melhor verificar o efeito da temperatura nos produtos de pirólise, os compostos foram inicialmente agrupados em CO₂, oxigenados, hidrocarbonetos, não

identificados (similaridade menor que 85%) e outros (compostos contendo nitrogênio e enxofre) e a distribuição obtida encontra-se ilustrada na Figura 13.

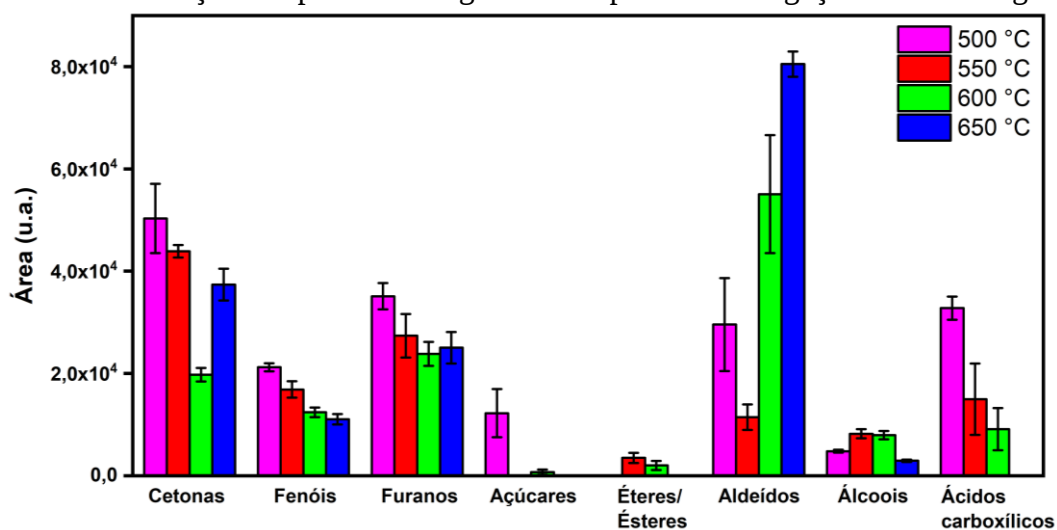
Figura 13 - Distribuição dos produtos da pirólise do bagaço de cana energia.



Fonte: O Autor (2024).

Observa-se na Figura 13 que o aumento da temperatura diminuiu a formação de compostos oxigenados e aumentou a produção de CO₂ e hidrocarbonetos, indicando a ocorrência de reações de descarboxilação e descarbonilação, também verificado por (Chen *et al.* 2019b). O alto rendimento de compostos oxigenados se deve ao alto teor de oxigênio na composição da cana energia (~44%). Esses compostos foram agrupados de acordo com suas funções orgânicas, mostrados na Figura 14.

Figura 14 - Distribuição dos produtos oxigenados da pirólise do bagaço de cana energia.

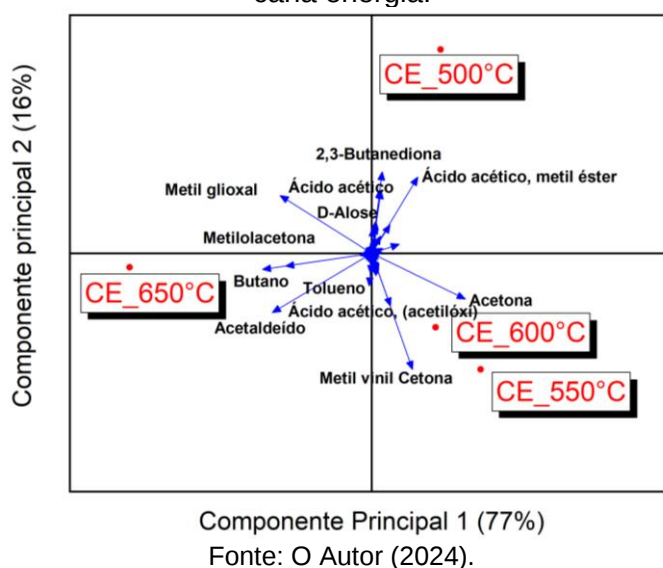


Fonte: O Autor (2024).

Observa-se na Figura 14 que aumento da temperatura levou à uma ligeira redução dos rendimentos de cetonas, fenóis, furanos, açúcares e ácidos carboxílicos e favoreceu principalmente a produção de aldeídos como acetaldeído e metilglioxal, que são compostos formados via reação retroaldólica ou fragmentação de hidroxialdeídos ou hidroxicetonas, que são favorecidas em temperaturas elevadas Mullen *et al.* (2018).

O efeito da temperatura na distribuição dos produtos foi mais bem avaliado por meio da Análise de Componentes Principais (PCA), mostrada na Figura 15. As duas Componentes Principais (PC) juntas explicaram 94% da variação dos dados, com a PC1 diretamente ligada à temperatura e explicando cerca de 77% da variação dos dados.

Figura 15 - Gráfico *biplot* (*loading* + *score*) da PCA dos produtos da pirólise do bagaço de cana energia.



A Figura 15 mostra que a pirólise a 500 °C difere das demais por ter altos rendimentos de D-alose, 2,3-butanodiona e ácido acético metil éster, que são compostos resultantes da degradação da holocelulose em baixas temperaturas. As pirólises realizadas a 550 e 600 °C são semelhantes entre si e favoreceram a formação de metil vinil cetona, acetona e ácido acético, produtos resultantes de reações secundárias da holocelulose. Na pirólise a 650 °C, os produtos favorecidos foram metil glioxal, metil acetona, acetaldeído e hidrocarbonetos como butano e tolueno.

4.1.3 Modelagem cinética multicomponente da pirólise do bagaço de cana energia

4.1.3.1 Deconvolução das curvas de DTG para quatro reações paralelas e independentes

A função de ajuste Asym2Sig foi utilizada para realizar a diferenciação de vários picos nas curvas DTG. Isso resultou em quatro reações de desvolatilização independentes e nomeadas como pseudo-extrativos (P-EX), pseudo-hemicelulose (P-HC), pseudo-celulose (P-CL) e pseudo-lignina (P-LG), conforme mostrado na Figura B1 do Apêndice B. O excelente ajuste obtido com coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,99 para todas as taxas de aquecimento confirmou que o comportamento da pirólise do bagaço de cana energia foi bem caracterizado por essas quatro reações de desvolatilização independentes. Foi observada uma semelhança qualitativa entre os perfis das quatro reações de degradação individuais identificadas neste trabalho e as relatadas por Da Silva *et al.* (2020) para a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar, que também empregou um modelo de quatro componentes.

4.1.3.2 Energia de ativação das reações do bagaço de cana energia

O comportamento da energia de ativação (E_a) versus conversão de cada um dos pseudocomponentes obtidas pelos métodos Friedman (FR), Flynn–Wall–Ozawa (FWO), Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) e Starink (STK) está mostrado na Figura B2, apêndice B, calculados em uma faixa de conversão de 0,05–0,95, com incremento de 0,001.

A dependência da energia de ativação em relação à extensão da conversão para os três métodos integrais (Figura B2) mostra uma tendência semelhante com considerável sobreposição. No entanto, os valores de energia de ativação para o método diferencial FR variaram ao longo da conversão, semelhante aos métodos isoconversionais integrais, mas com uma clara superestimação.

Os resultados de energia de ativação (E_a) obtidos pelos métodos FR, FWO, KAS e STK são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Energias de ativação e coeficiente de correlações obtidos pelos métodos FR, FWO, KAS e STK.

Métodos	P-EX		P-HC		P-CL		P-LG	
	Ea (kJ.mol ⁻¹)	R ²	Ea (kJ.mol ⁻¹)	R ²	Ea (kJ.mol ⁻¹)	R ²	Ea (kJ.mol ⁻¹)	R ²
FR	135,6	0,97	147,4	0,97	179,2	0,97	512,4	0,97
FWO	129,6	0,97	140,7	0,97	170,4	0,97	444,0	0,97
KAS	127,4	0,96	138,8	0,96	169,1	0,96	456,1	0,96
STK	127,9	0,96	139,2	0,96	169,6	0,96	456,9	0,96

Fonte: O Autor (2024).

Os valores médios do coeficiente de variação (Tabela 2) foram todos superiores a 0,96, indicando cálculos razoavelmente confiáveis para obter a dependência da energia de ativação ao longo da conversão por meio dos quatro métodos isoconversionais.

Verifica-se também na Tabela 2 que os valores de Ea apresentaram pequenas variações atribuídas ao uso de diferentes aproximações para a integral de temperatura nos modelos integrais FWO, KAS e STK. Já as variações dos valores obtidos pelo método FR, que é livre de aproximações matemáticas e utiliza a diferenciação numérica de dados de termogravimetria não isotérmica, é devido à alta sensibilidade ao ruído experimental (Yao *et al.* (2024); Ma *et al.* (2015)). A literatura indica que esse fenômeno afeta os cálculos de energia de ativação, o que faz com que o método isoconversional FR geralmente produza valores de energia de ativação mais altos do que os métodos integrais clássicos (Moine *et al.* (2016); Mishra *et al.* (2015)).

Os métodos FR, FWO, KAS e STK produziram energias de ativação médias na faixa de 127,4–135,6 kJ.mol⁻¹ e 138,7–147,4 kJ.mol⁻¹ para a degradação de P-EX e P-HC, respectivamente. Esses valores corroboram com estudos da literatura que aplicam metodologias semelhantes e relatam energias de ativação médias na faixa de 107,5–142,7 kJ.mol⁻¹ e 142,7–180,2 kJ.mol⁻¹ para a desvolatilização do P-EX e P-HC, respectivamente (De Carvalho e Tannous, 2017). A Ea da P-CL (na faixa de 169,0 a 179,3 kJ.mol⁻¹) foi maior do que a da P-HC, o que é consistente com a expectativa de que o polímero longo da celulose é mais difícil de decompor quando comparado à estrutura amorfa da hemicelulose (Alves *et al.* (2022c); Yang *et al.* (2007)). Uma semelhança notável foi observada ao comparar os valores de energia de ativação do bagaço de cana energia desta pesquisa com os valores relatados na literatura para a

desvolatilização da pseudocelulose ($164,2\text{--}183,0\text{ kJ.mol}^{-1}$) (De Carvalho e Tannous, 2017).

Os valores médios de E_a para a reação de degradação da P-LG estimados pelos métodos FR, FWO, KAS e STK foram $512,4$, $444,0$, $456,1$ e $456,9\text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivamente. Os valores relatados foram compatíveis com estudos anteriores sobre cinética de pirólise, que constataram que a desvolatilização da lignina apresenta valores de energia de ativação superiores a 400 kJ mol^{-1} (Sun *et al.* (2023); Arenas, Navarro e Martínez, 2019). Além disso, De Carvalho e Tannous (2017) relataram que determinar a energia de ativação da desvolatilização da lignina usando métodos isoconversionais é um desafio durante a pirólise do bagaço de cana energia porque sua degradação não apresenta um pico específico, ao contrário dos outros componentes.

A energia de ativação obtida com os quatro métodos de isoconversão sugere que a energia necessária para decompor o bagaço de cana energia em bio-óleo e biocarvão segue a ordem de $P\text{-LG} > P\text{-CL} > P\text{-HC} > P\text{-EX}$. Essa sequência indica que a pseudo-lignina é menos propensa à decomposição térmica do que os outros pseudocomponentes. A alta energia necessária para quebrar e decompor as longas cadeias de carbono na estrutura da lignina pode ser atribuída à presença de uma estrutura aromática tridimensional (Mumbach *et al.* 2022a).

As informações sobre a energia mínima necessária para iniciar uma reação podem ser obtidas a partir dos valores de energia de ativação. Uma E_a menor indica maior viabilidade econômica para a conversão de biomassa em biocombustível por meio da pirólise. Diante disso, o bagaço de cana energia apresenta potencial como matéria-prima para a produção de bioenergia/biocombustível, com valores de E_a comparáveis aos de outras biomassas lignocelulósicas já propostas como matérias-primas de bioenergia na literatura, como a casca de cacau ($87,8$ a $463,6\text{ kJ mol}^{-1}$) (Sangaré *et al.* 2022), resíduos de casca de ponkan ($74,6$ a $605,0\text{ kJ.mol}^{-1}$) (Da Silva *et al.* 2019), resíduos de casca de frutas ($150,0$ a $550,0\text{ kJ.mol}^{-1}$) (Arenas, Navarro e Martínez, 2019) e casca de palmiste ($227,0$ a $545,0\text{ kJ.mol}^{-1}$) (Ma *et al.* 2015).

4.1.3.3 Fator pré-exponencial do bagaço de cana energia

Os fatores pré-exponenciais (A) para o bagaço de cana energia foram obtidos pelo método de efeito de compensação cinética, utilizando os valores da energia de

ativação (E_a) calculadas pelo método de Starink (STK), que é conhecido por sua alta precisão e eficiência (Da Silva *et al.* (2020); Starink (2003)).

Foi encontrada uma forte relação linear entre a energia de ativação e o fator pré-exponencial em sua forma logarítmica natural ($\ln(A)$) para cada pseudocomponente. Essa relação foi apoiada por um alto coeficiente de correlação ($R^2 > 0,97$) para todas as reações de desvolatilização, conforme apresentado na Figura B3, apêndice B. A ocorrência do efeito de compensação na pirólise do bagaço de cana energia sustenta a confiabilidade desse método na estimativa de fatores pré-exponenciais que representam a cinética das reações de pirólise.

O método forneceu fatores pré-exponenciais de $1,12 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$ para pseudo-extrativos, $3,66 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$ para pseudo-hemicelulose, $4,60 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}$ para pseudo-celulose e $1,36 \times 10^{37} \text{ min}^{-1}$ para pseudo-lignina. Essas ordens de magnitude estão dentro da faixa de fatores pré-exponenciais relatados para a pirólise de *Invasive Reed Canary* (de 1×10^7 a $1 \times 10^{37} \text{ min}^{-1}$) (Alhumade *et al.* 2019) e *Helianthus tuberosus* (de 1×10^1 a $1 \times 10^{47} \text{ min}^{-1}$) (Mehmood *et al.* 2019). Valores altos de fator pré-exponencial (superiores a $1 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$) indicam conversão de pirólise altamente reativa, provavelmente ocorrendo na forma de um complexo simples (Müsellim *et al.* 2018).

4.1.4 Conclusão

As caracterizações do bagaço de cana energia apresentaram alto teor de materiais voláteis (~74% em massa), indicando possíveis rendimentos elevados de bio-óleo de pirólise.

O aumento da temperatura de reação de pirólise favoreceu a produção de hidrocarbonetos e diminuiu o rendimento de compostos oxigenados. O efeito da temperatura de pirólise também mostrou que os açúcares anidros são compostos primários resultantes da decomposição da holocelulose a 500 °C. A pirólise a 550 e 600 °C favoreceram as cetonas e aldeídos leves. Os produtos metil glioxal, metilolacetona e acetaldeído foram favorecidos a 650 °C, juntamente com hidrocarbonetos como butano, tolueno e olefinas como 1-Deceno, 1-Undeceno, 1-Trideceno e 1-Tetradeceno.

Os eventos sobrepostos das curvas DTG indicaram a decomposição de frações multicomponentes, como extrativos, hemicelulose, celulose e lignina. A pirólise do bagaço de cana energia pode ser um processo promissor para fins de bioenergia,

sendo uma alternativa mais eficiente ao seu uso atual por meio da queima para produzir eletricidade com baixa eficiência.

Os resultados da energia de ativação médias obtidas pelos métodos FR, FWO, KAS e STK foram na faixa de 127,4–135,6 kJ.mol⁻¹, de 138,7–147,4 kJ.mol⁻¹ e 456,1–512,4 kJ.mol⁻¹, respectivamente para a degradação de P-EX e P-HC e P-LG. Os quatro métodos isoconversionais indicam que o bagaço de cana energia possui características favoráveis para a conversão em bioenergia e produtos químicos renováveis por meio do processo de pirólise.

Os fatores pré-exponenciais dos quatro pseudocomponentes durante a pirólise do bagaço de cana energética foram superiores a 10⁹ min⁻¹, indicando o envolvimento de reações químicas mais simples.

4.2 MICROPÍRÓLISE DAS CASCAS DE ACÁCIA NEGRA EXAURIDAS DE TANINOS: EFEITO DA TEMPERATURA NOS PRODUTOS VOLÁTEIS E INVESTIGAÇÃO CINÉTICA

Nesta seção é apresentada a viabilidade das cascas de acácia-negra, exauridas de taninos, provenientes da indústria florestal, como matéria-prima para a produção de bioprodutos renováveis por meio da pirólise rápida. Essa abordagem tecnológica inovadora oferece uma alternativa para diversificar e aumentar a participação de fontes renováveis na matriz energética global, contribuindo para a redução das emissões de gases de efeito estufa sem competir com a utilização de terras agrícolas destinadas à produção de alimentos.

A acácia-negra é uma das espécies florestais mais cultivadas no Brasil, com mais de 90 mil hectares plantados, especificamente no Estado do Rio Grande do Sul. Essa árvore é utilizada na produção de carvão vegetal e cavacos de madeira para queima direta. Das cascas da árvore são extraídos taninos, que são utilizados como floculantes no tratamento de água e no curtimento de couro. Este estudo promove o uso de resíduos agroindustriais para a produção de biocombustíveis *drop-in* de segunda geração e bioprodutos.

A metodologia utilizada para a preparação e caracterização das cascas de acácia negra foi detalhada na seção 3.1. Os ensaios de pirólise rápida dessa biomassa, visando avaliar o efeito das temperaturas 450, 550 e 650 °C na distribuição dos produtos voláteis, seguiram como descrito na seção 3.3 e os resultados foram analisados através da Análise de Componentes Principais (PCA), conforme descrito na seção 3.7. Também foi proposto um mecanismo de reação baseado nos dados obtidos juntamente com os dados disponíveis da literatura.

A modelagem cinética isoconversional multicomponente, utilizando os modelos de Friedman (FR), Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Starink (STK), para obtenção dos parâmetros energia de ativação e fator pré-exponencial da equação de Arrhenius, foi feita conforme descrito na seção 3.8.

4.2.1 Caracterização das cascas de acácia negra

Os resultados da análise imediata, da composição lignocelulósica, da análise elementar, do poder calorífico superior e inferior e da análise EDX para a caracterização das cascas de acácia negra exauridas de taninos são mostrados na Tabela 3.

Os resultados indicam que as cascas de acácia negra são uma matéria-prima de uso potencial no processo de pirólise e promissora para a bioenergia. Sua alta porcentagem de materiais voláteis (75,4% em massa) e o baixo teor de carbono fixo (18,9%) favorecem altos rendimentos de bio-óleo de pirólise, uma vez que os compostos condensáveis são provenientes da degradação de materiais voláteis presentes na biomassa. O rendimento do biocarvão está diretamente ligado à porcentagem de carbono fixo. Além disso, o teor de cinzas de 5,7% favorece o processo de pirólise ao reduzir os problemas de incrustação, provocada pelos depósitos de compostos inorgânicos, como o cálcio encontrado nessa biomassa (5,4%) (Balasundram *et al.* 2018). Esses valores são semelhantes aos relatados na literatura para outras biomassas lignocelulósicas, como os resíduos florestais de eucalipto e pinus (Rijo *et al.* 2022) e os resíduos agrícolas de bagaço de cana-de-açúcar e palha de milho (Calixto *et al.* 2022).

Tabela 3 - Caracterização lignocelulósica e físico-química das cascas de acácia negra.

Análise Imediata (% em massa, base seca)				
Materiais voláteis		Carbono fixo	Cinzas	
75,4		18,9	5,7	
Composição lignocelulósica (% em massa)				
Extrativos	Hemicelulose	Celulose	Lignina	Cinzas
4,4	13,5	36,6	39,6	5,7
Análise elementar (% em massa)				
C	H	O	N	S
44,4	6,1	48,1	1,4	n.d.
Poder calorífico (MJ.kg ⁻¹)				
Alto			Baixo	
17,7			16,4	
EDX (% em massa)				
CaO		FeO	Al ₂ O ₃	
5,4		0,2	0,1	

n.d. – não detectado

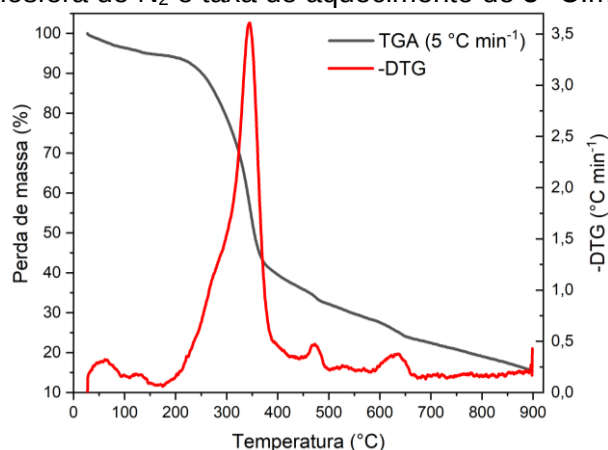
Fonte: O Autor (2024).

Os resultados obtidos da análise elementar mostram que as cascas de acácia negra têm carbono (44,4%), oxigênio (48,1%) e hidrogênio (6,1%), sugerindo que um grande número de compostos oxigenados deve ser produzido no bio-óleo de pirólise. O baixo teor de nitrogênio (1,4%) e enxofre (não detectado na análise) sugere baixas concentrações de compostos de nitrogênio e enxofre no bio-óleo de pirólise, indicando que seu possível uso como biocombustível também contribui para a redução das emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) e óxidos de enxofre (SO_x). O alto e baixo poder calorífico foi de 17,7 e 16,4 MJ.kg⁻¹, respectivamente. Esses valores estão próximos aos de outras biomassas lenhosas amplamente usadas como combustíveis, como pinus (18,8 MJ.kg⁻¹) (Penzik *et al.* 2022) e eucalipto (18,4 MJ.kg⁻¹) (Mendoza-Martinez *et al.* 2023).

Com relação à composição lignocelulósica, as cascas de acácia negra exauridas de taninos são compostas majoritariamente por lignina (39,6%) e celulose (36,6%), o que pode indicar altos rendimentos de compostos fenólicos, cetonas e aldeídos no bio-óleo de pirólise. A hemicelulose (13,5%) e os extrativos (4,4%) apareceram como constituintes minoritários, sugerindo que rendimentos mais baixos de ácidos carboxílicos e furanos estariam presentes no bio-óleo de pirólise (Ansari *et al.* (2021); Chen *et al.* (2019b)). O baixo rendimento de extrativos está de acordo com a origem da biomassa que foi submetida ao processo de extração de tanino para uso industrial, resultando em uma biomassa exaurida. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Furtado *et al.* (2015), Giesbrecht *et al.* (2022) e Marinho *et al.* (2017) para a madeira bruta de acácia negra, com uma variação no teor de lignina (16,2 e 44,9%, respectivamente), que pode estar associada à natureza das amostras e às variações de espécies, também observadas por Hoang *et al.* (2021) em seu estudo que abordou diversos tipos de biomassa lignocelulósica.

O perfil termogravimétrico (TG/DTG à 5°C.min⁻¹ sob N₂) das cascas de acácia negra é mostrado na Figura 16.

Figura 16 - Curvas termogravimétricas (TG/DTG) do resíduo de cascas de acácia negra sob atmosfera de N₂ e taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.



Fonte: O Autor (2024).

Foram observados seis eventos de perda de massa, com taxas máximas próximas a 70, 130, 280, 350, 470 e 640 °C. A primeira perda de massa até 100 °C é atribuída à umidade. A segunda perda, até 160 °C, pode estar associada a materiais voláteis leves. O terceiro e o quarto eventos, na faixa de 180 a 430 °C, estão associados à zona de pirólise ativa, onde ocorre a degradação sobreposta da hemicelulose, da celulose e de uma pequena parte da lignina, com perda de massa de 60%. Os dois últimos eventos, entre 430 e 700 °C, estão relacionados à zona de pirólise passiva, que tem baixa taxa de perda de massa. Essa perda deve estar associada principalmente à maior degradação da lignina, com perda de massa em torno de 20%. A presença dos picos (470 e 640 °C) motivou a analisar a composição das cinzas, sendo verificada a presença de CaO (5,4%), FeO (0,2%) e Al₂O₃ (0,1%) na sua composição. Os perfis obtidos são característicos de biomassas lignocelulósicas, como eucalipto (Kaur *et al.* 2024) e sementes de buriti (Santos *et al.* 2021). As porcentagens de perda de massa estão de acordo com a composição lignocelulósica das cascas de acácia negra (Tabela 3).

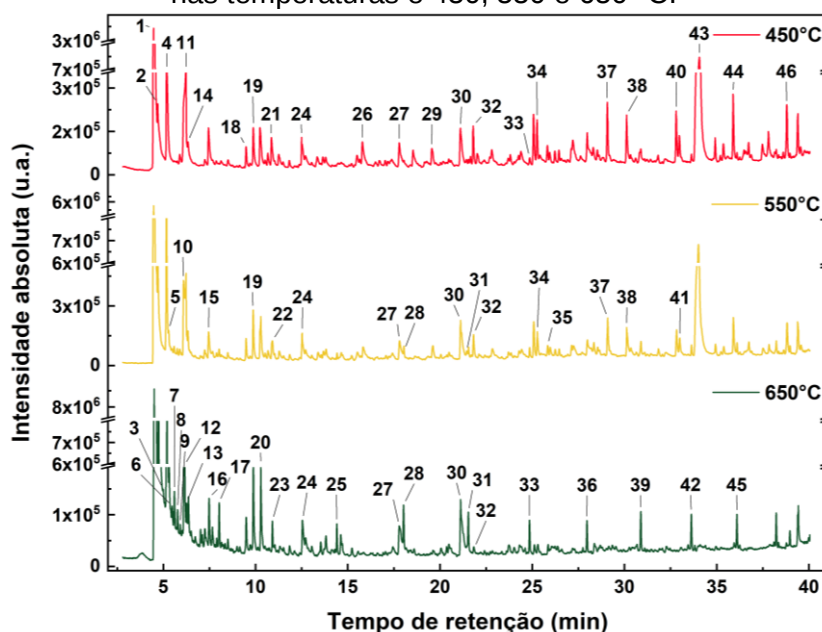
Neste trabalho, as temperaturas de 450, 550 e 650 °C foram consideradas para avaliar seu efeito nos produtos de pirólise, uma vez que a maioria dos compostos voláteis foi liberada/degradada entre 180 – 430 °C e outra parte até 650 °C. Além disso, a notória sobreposição de eventos de degradação na zona de pirólise ativa, melhor observada nas curvas DTG, motivou a abordagem cinético multicomponente, recomendado pelo ICTAC (Vyazovkin *et al.* 2020).

4.2.2 Pirólise das cascas de acácia negra exauridas

Os cromatogramas de íons totais (TICs) da pirólise das cascas de acácia negra estão ilustrados na Figura 17, com a identificação de mais de 80 compostos (Tabela C1 do Apêndice C). Os 46 compostos com porcentagem de área maior que 0,5% foram destacados e listados de acordo com o tempo de retenção.

A pirólise do resíduo produziu um grande número de compostos oxigenados como fenóis e cetonas a 450 e 550 °C. Esses produtos podem estar associados à alta concentração de oxigênio e ao alto teor de lignina e celulose nas cascas de acácia negra, verificados na composição elementar e lignocelulósica da biomassa. Um grande número de hidrocarbonetos foi observado nos produtos de pirólise efetuada a 650 °C (Yogalakshmi *et al.* 2022).

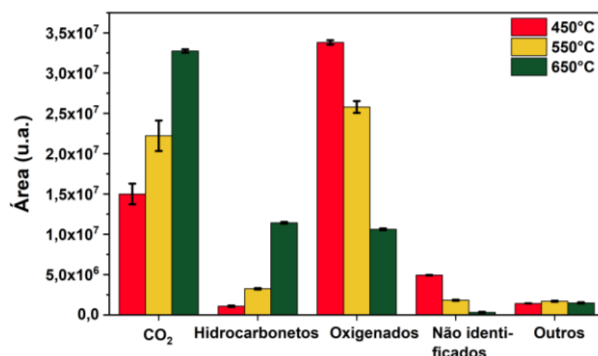
Figura 17 - Cromatogramas de Íons Totais da pirólise rápida das cascas de acácia negra nas temperaturas e 450, 550 e 650 °C.



Fonte: O Autor (2024).

Para avaliar melhor o efeito da temperatura da reação de pirólise, os compostos foram agrupados em cinco categorias: CO₂, hidrocarbonetos, oxigenados, não identificados (similaridade menor que 85%) e outros (compostos de nitrogênio ou enxofre) e estão mostrados na Figura 18.

Figura 18 - Distribuição dos produtos da pirólise das cascas de acácia negra em 450, 550 e 650 °C.

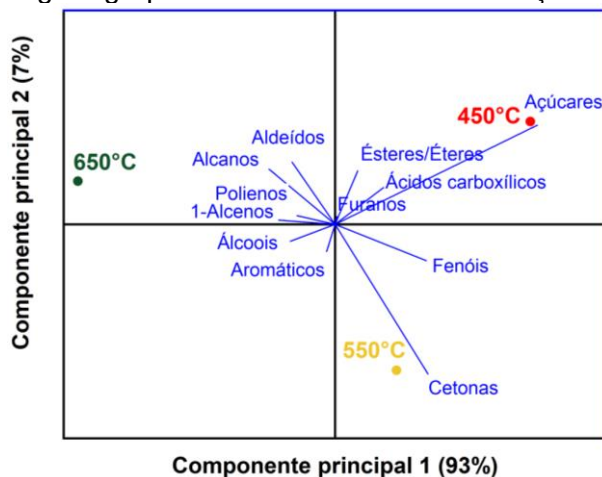


Fonte: O Autor (2024).

O aumento da temperatura favoreceu a produção de CO₂ e hidrocarbonetos e diminuiu a produção de compostos oxigenados. Isso pode ser atribuído à ocorrência de reações de hidrodesoxigenação, desoxigenação direta, descarboxilação e descarbonilação, que são intensificadas em temperaturas mais altas (Kumar *et al.* (2020); Lup *et al.* (2017a)).

Uma Análise de Componentes Principais (PCA) foi realizada para verificar outras influências da variação de temperatura nos produtos de pirólise, cujo gráfico *biplot* (*loadings* + *scores*) está ilustrado na Figura 19. Os hidrocarbonetos identificados foram classificados como alcanos, 1-alcenos, polienos e aromáticos. Os compostos oxigenados foram separados de acordo com sua função orgânica em açúcares, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, fenóis, furanos e ésteres, e também estão ilustrados na Figura 20.

Figura 19 - Gráfico *biplot* (*loading* + *score*) da PCA dos produtos da pirólise das cascas de acácia negra agrupados de acordo com sua função orgânica.



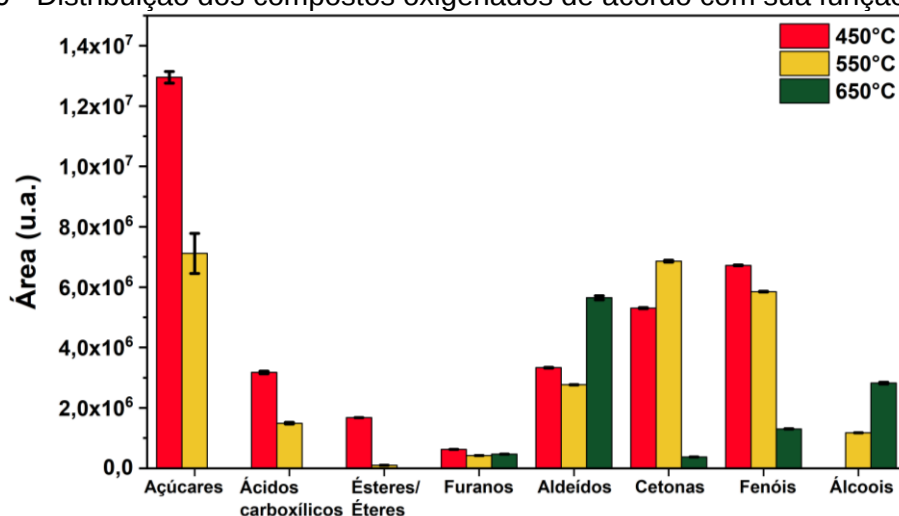
Fonte: O Autor (2024).

A componente Principal PC1 explicou 93% da variação total dos dados, representando o efeito da temperatura. Na pirólise a 450 °C, açúcares (principalmente D-alose), ácidos carboxílicos (principalmente ácido acético), éteres/ésteres, furanos, aldeídos, fenóis e cetonas foram formados como produtos primários. A pirólise a 550 °C desfavoreceu a produção de açúcares, ácidos e éteres/ésteres e favoreceu a formação de fenóis e principalmente cetonas, especialmente acetona e 2,3-butanodiona.

A pirólise realizada a 650 °C favoreceu 1-alcenos, polienos e alcanos e uma série homóloga de 1-alcenos com carbonos C7 a C16 em suas cadeias. Esses 1-alcenos provavelmente vêm da descarboxilação/descarbonilação de triglicerídeos presentes nos extrativos da biomassa. Álcoois e aldeídos também foram favorecidos em temperaturas mais altas, como 1-pentanol, 2-metil- e acetaldeído, respectivamente. As pirolises realizadas a 650 e 550 °C foram semelhantes na produção de aromáticos, com alto rendimento de tolueno, benzeno, estireno e xilenos a 650 °C. Os aromáticos podem ser formados pela desidrociclicização de alcenos produzidos a partir de compostos derivados da celulose, como furanos e aldeídos (Lup *et al.* 2017b).

A Figura 20 mostra o efeito da temperatura na formação de compostos oxigenados.

Figura 20 - Distribuição dos compostos oxigenados de acordo com sua função orgânica.

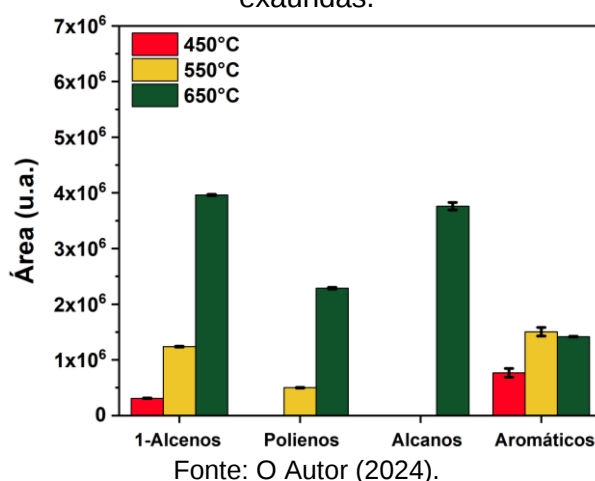


Fonte: O Autor (2024).

Observa-se que o aumento da temperatura diminuiu a formação de açúcares, ácidos carboxílicos, éteres/ésteres e fenóis, e favoreceu a produção de álcoois e aldeídos. As cetonas aumentaram até 550 °C e depois diminuíram a 650 °C. Esses resultados estão de acordo com Ansari *et al.* (2021) e Chen *et al.* (2019b), em que a hemicelulose foi degradada para produzir aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. A celulose foi convertida em açúcares anidros que foram transformados em aldeídos e furanos, que por sua vez foram transformados em alcenos (Chen *et al.* 2019b). A lignina produziu basicamente compostos fenólicos e olefinas leves (Ansari *et al.* 2021).

A distribuição de hidrocarbonetos nos produtos de pirólise está ilustrada na Figura 21.

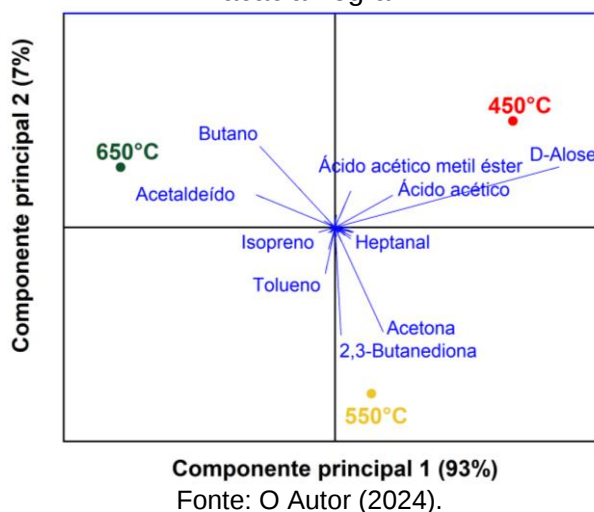
Figura 21 - Distribuição dos hidrocarbonetos obtidos da pirólise das cascas de acácia negra exauridas.



Observa-se que a 450 °C, os produtos primários foram apenas 1-alcenos e aromáticos e em baixa quantidade. A 550 °C, os alcenos aumentaram e também se tornaram polienos, o que aumentou a formação de aromáticos. A 650 °C, os 1-alcenos e polienos aumentaram significativamente, produzindo também alcanos. Nesse caso, a desoxigenação de ácidos/ésteres e cetonas produziu mais hidrocarbonetos. Além disso, os alcenos podem ter se dividido em alcanos e dienos, o que favoreceu a produção de aromáticos (Padilha *et al.* 2022).

Outra PCA foi realizada considerando os compostos de maior rendimento produzidos na pirólise das cascas de acácia negra (Figura 22).

Figura 22 - Gráfico *biplot* (*loading + score*) da PCA dos compostos da pirólise das cascas de acácia negra.



Foi verificado que aproximadamente 93% da variação total dos dados foram representados pelo PC1, que está diretamente ligado à temperatura. A pirólise a 450 °C apresentou altos níveis do açúcar anidro D-Alose, proveniente da decomposição da celulose, e de ácido acético, proveniente da decomposição da hemicelulose. A pirólise realizada a 650 °C diferiu das demais pela alta produção de acetaldeído. A pirólise realizada a 550 °C diferiu das demais pelos altos níveis de cetonas como acetona e 2,3-butanodiona.

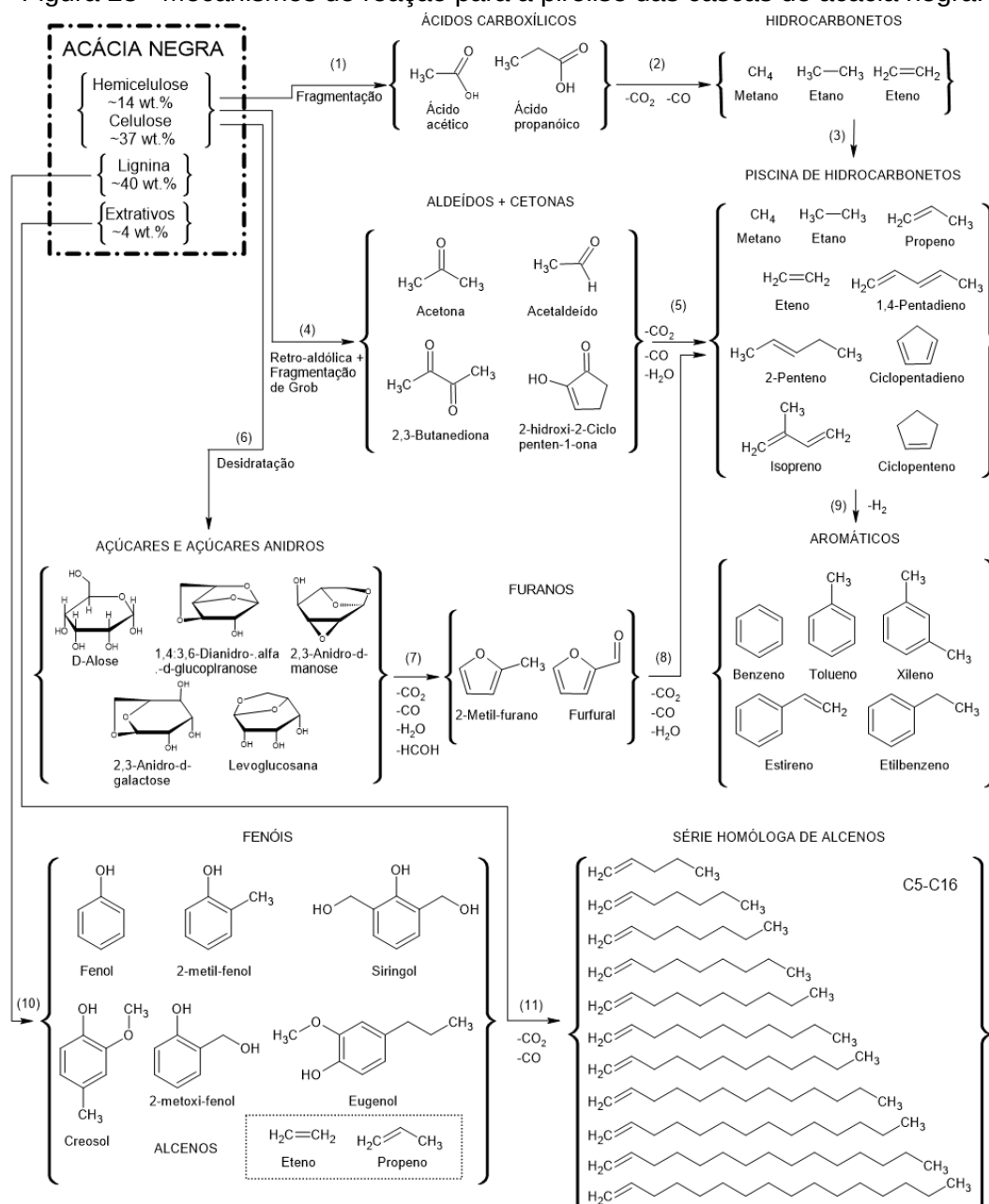
4.2.3 Mecanismo das reações de pirólise das cascas de acácia negra exauridas

Com base nesses resultados apresentados e em dados da literatura, alguns mecanismos de reação foram propostos para a pirólise da biomassa cascas de acácia negra e estão ilustrados na Figura 23.

Em temperaturas mais baixas, principalmente a celulose e frações de hemicelulose da biomassa são fragmentadas para formar ácido acético e ácido propanóico, de acordo com a via (1) da Figura 24 (Carlson *et al.* 2010). De acordo com a via (2), esses ácidos carboxílicos são convertidos via descarboxilação e descarbonilação (deCOx) para produzir hidrocarbonetos leves como alcanos (metano, etano) e alcenos (eteno) (Lup *et al.* (2017a), Sabino *et al.* (2023)). Esses hidrocarbonetos se juntarão à piscina de hidrocarbonetos na via (3) (Mullen *et al.* 2018).

Também em temperaturas mais baixas, as frações de celulose e hemicelulose se decompõem por meio de fragmentação Grob e reação retro-aldolística para formar compostos oxigenados leves, como aldeídos (principalmente acetaldeído) e cetonas (acetona, 2,3-butanodiona e 2-ciclopenteno-1-ona-2-hidroxi), de acordo com a via (4). Esses compostos sofrem reações de deCOx e desidratação para produzir uma piscina de hidrocarbonetos contendo principalmente olefinas, como eteno, 2-penteno, 1,4-pentadieno, ciclopenteno, ciclopentadieno e isopreno, de acordo com a via (5) (Carlson *et al.* (2010), Mullen *et al.* (2018)).

Figura 23 - Mecanismos de reação para a pirólise das cascas de acácia negra.



Fonte: O Autor (2024).

Ainda em baixas temperaturas, as frações de celulose e hemicelulose foram fragmentadas e desidratadas para formar açúcares e anidro açúcares, como D-Alose e levoglucosana, de acordo com a via (6). Esses açúcares foram convertidos por meio de reações de deCOx e desidratação para formar furanos, como furfural e 2-metil-furano (via (7)). Esses furanos sofreram descarboxilação e desidratação para produzir compostos que se juntaram à piscina de hidrocarbonetos, de acordo com a via (8). Em temperaturas mais altas, esses hidrocarbonetos reagiram via desidrogenação e ciclização para formar aromáticos, como benzeno e tolueno na via (9) (Mullen *et al.* 2018).

A fração de lignina da biomassa foi fragmentada para formar vários compostos fenólicos, como fenol, o-cresol, guaiacol, siringol, eugenol e também alcenos (eteno e propeno), de acordo com a via (10) (Mullen *et al.* 2015). Uma série de olefinas homólogas (C5, C6, C7, C8, C9, C10, C11, C12, C13, C14, C15, C16) foi observada nos produtos de pirólise. Esses compostos provavelmente vêm da conversão de extrativos ricos em compostos graxos por meio de reações de descarbonilação e descarboxilação, de acordo com a via (11) (Sabino *et al.* (2023), Santos *et al.* (2015), Frety *et al.* (2014)).

A Tabela C2 (Apêndice C) apresenta os compostos encontrados nos produtos de pirólise que foram usados para fundamentar as vias de reação apresentadas na Figura 24. Wang *et al.* (2017) apresentaram uma revisão detalhada do mecanismo de reação da pirólise de cada constituinte de biomassa: hemicelulose, celulose e lignina. Entretanto, o mecanismo da conversão completa da biomassa lignocelulósica não é fácil devido à interação dos produtos provenientes de cada componente (Mullen *et al.* (2015), Mullen *et al.* (2018)).

4.2.4 Modelagem cinética multicomponente da pirólise das cascas de acácia negra exaurida de tanino

Os resultados da deconvolução da curva DTG à taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com as demais taxas de aquecimento apresentando o mesmo perfil, da pirólise das cascas de acácia negra exauridas, para a degradação de hemicelulose (DE-HC), celulose (DE-CL) e lignina (DE-LG), são mostrados na Figura C1, Apêndice C. A função Asym2Sig foi usada na faixa de temperatura de 140 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Três picos bem

definidos foram obtidos nas seguintes faixas: 140–356 °C (primeiro pico, referente a DE-HC), 248–388 °C (segundo pico, referente a DE-CL) e 224–628 °C (terceiro pico, referente a DE-LG). Os resultados foram satisfatórios, com coeficientes de correlação (R^2) superiores a 94%, semelhantes aos obtidos com as deconvoluções das curvas DTG nas outras quatro taxas de aquecimento. Isso mostra que a função Asym2Sig representou satisfatoriamente o método multicomponente para o estudo cinético da pirólise das cascas de acácia negra (Mumbach *et al.* (2022a); Alves *et al.* (2022a)).

A energia de ativação (E_a) foi obtida ajustando-se os dados termogravimétricos aos modelos isoconversionais de Friedman (FR), Flynn–Wall–Ozawa (FWO), Kissinger–Akahira–Sunose (KAS), e Starink (STK). O comportamento da energia de ativação ao longo da conversão (0,05 a 0,95, incremento de 0,05) está mostrado na Figura C2, Apêndice C, e os valores médios de E_a e os coeficientes de correlação para cada modelo são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores médios da energia de ativação e coeficiente de correlação (para conversões de 0,05 a 0,95; incremento de 0,001).

Modelo	DE-HC		DE-CL		DE-LG	
	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2
FR	149,4	0,9926	200,9	0,9906	252,3	0,9966
FWO	143,3	0,9929	191,0	0,9906	237,2	0,9965
KAS	141,5	0,9919	190,5	0,9896	238,4	0,9961
STK	141,9	0,9920	191,1	0,9896	239,0	0,9961

Fonte: O Autor (2024).

Os altos valores dos coeficientes de correlação indicam que os modelos isoconversionais usados se ajustaram bem aos dados termogravimétricos experimentais. As energias de ativação obtidas apresentaram valores semelhantes nos quatro modelos, com uma diferença máxima de 15 kJ.mol⁻¹ quando comparados os métodos integral e diferencial, conforme observado em trabalhos anteriores de Mumbach *et al.* (2022b) e Alves *et al.* (2022b).

Os resultados obtidos concordam com os encontrados na literatura para a pirólise de biomassas de resíduos florestais, como a biomassa de bambu (Chen *et al.* 2017). Um estudo cinético da pirólise da madeira de acácia negra foi relatado por Riegel *et al.* (2008), usando os modelos FWO e KAS, obtendo energias de ativação

na faixa de 170–180 kJ.mol⁻¹. A abordagem considerada por Riegel *et al.* (2008), no entanto, usou uma única etapa de decomposição, não recomendada pelo ICTAC quando eventos sobrepostos são evidenciados no perfil DTG (Vyazovkin *et al.* 2020). O diferencial deste trabalho está no uso de cinética multicomponente na pirólise do resíduo das cascas de acácia negra exauridas de taninos, e não da madeira inteira das cascas de acácia.

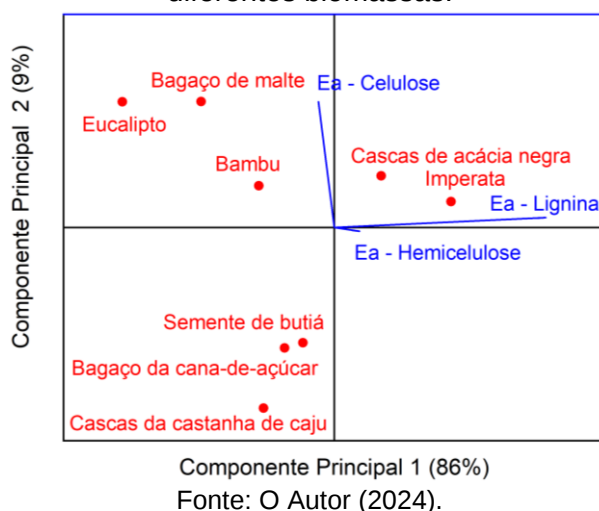
O fator pré-exponencial (A) foi calculado por meio do método do efeito de compensação, que confere um comportamento linear entre as variáveis ln(A) e Ea. Para o cálculo, foram consideradas as energias de ativação obtidas pelo modelo STK, uma vez que esse modelo apresenta o menor erro absoluto entre os outros métodos isoconversionais (Da Silva *et al.* (2020); Starink, 2003). Os ajustes obtidos para cada estágio de degradação e seus coeficientes de correlação são ilustrados na Figura C3. Os valores de A obtidos para as degradações dos pseudocomponentes hemicelulose, celulose e lignina foram 4,92x10¹¹ min⁻¹, 1,40x10¹⁵ min⁻¹ e 7,95x10¹⁹ min⁻¹, respectivamente.

Quanto maior o fator pré-exponencial, maior é a taxa de colisão molecular necessária para realizar a reação de pirólise. Esses resultados mostram que a taxa de colisão necessária para a conversão do DE-LG é maior do que a do DE-CL e do DE-HC. Esse comportamento está diretamente associado à quantidade de energia aplicada no processo de pirólise em função da temperatura da reação. De acordo com Chong *et al.* (2019), valores com ordem superior a 1x10⁹ indicam uma alta possibilidade de formação de produto, o que foi observado para todos os pseudocomponentes neste trabalho.

A Tabela C3 (Apêndice C) mostra uma avaliação mais abrangente dos parâmetros cinéticos, comparando a pirólise de diferentes biomassas lignocelulósicas. O valor médio de energia de ativação (Ea) para a conversão da hemicelulose na pirólise das cascas de acácia negra foi de 145 kJ mol⁻¹, similar à maioria das biomassas apresentadas na tabela; no entanto, esse valor foi maior do que o encontrado para resíduos de bagaço de malte (Ea ~76 kJ mol⁻¹) e menor que o de imperata (Ea ~206 kJ mol⁻¹). O valor médio de Ea para a conversão da celulose na pirólise (Ea ~196 kJ mol⁻¹) foi semelhante ao de imperata (Ea ~184 kJ mol⁻¹) e de cana energia (Ea ~173 kJ mol⁻¹). Entretanto, o valor para as cascas de acácia negra foi inferior ao do eucalipto (Ea ~237 kJ mol⁻¹) e do bagaço de malte (Ea ~231 kJ mol⁻¹), e superior ao do bagaço de cana-de-açúcar (Ea ~136 kJ mol⁻¹), da semente de

butiá ($E_a \sim 137 \text{ kJ mol}^{-1}$) e da casca de caju ($E_a \sim 114 \text{ kJ mol}^{-1}$). Comparando os valores de E_a para a DE-lignina, o valor para as cascas de acácia negra ($E_a \sim 245 \text{ kJ mol}^{-1}$) foi inferior ao da cana energia ($E_a \sim 512 \text{ kJ mol}^{-1}$) e de imperata ($E_a \sim 290 \text{ kJ mol}^{-1}$), sendo superior ao das outras biomassas. Essa análise fica melhor evidenciada por meio do gráfico da PCA realizada para a energia de ativação dessas diferentes biomassas (Figura 24).

Figura 24 - *Biplot* da energia de ativação da DE-hemicelulose, DE-celulose e DE-lignina de diferentes biomassas.



A PC1 explica 86% da variação da E_a e representa os valores da DE-lignina, em que as cascas de acácia negra tem um valor intermediário de E_a . Isso ocorre porque a decomposição da lignina é regida por reações complexas, complicando a deconvolução dos produtos da pirólise da biomassa na forma de DE-Lignina, DE-Celulose e DE-Hemicelulose. A consequência é a alta variação nos valores de E_a calculados para a DE-lignina, conforme observado na Tabela C3. A PC2 explica 9% da variação de E_a e representa os valores de DE-celulose, em que as cascas de acácia negra têm valores de E_a semelhantes aos do bambu, da imperata e da cana energia. Com base nessa análise de E_a , é possível classificar essas biomassas em quatro grupos: bagaço de malte e eucalipto; cascas de acácia negra e bambu; imperata e bagaço de cana energia; e butiá, bagaço de cana-de-açúcar e cascas de castanha de caju. Com relação aos valores do fator de frequência A , seus valores foram proporcionais aos valores de E_a , pois o método do efeito de compensação cinética, usado para calcular os valores de A , confere um comportamento linear entre as variáveis $\ln(A)$ e E_a .

4.2.5 Conclusão

As caracterizações do resíduo exaurido da casca da acácia negra após a extração do tanino mostraram que essa biomassa é promissora para a geração de bioenergia por meio da pirólise por apresentar alto teor de materiais voláteis e baixo teor de cinzas.

O efeito da temperatura de pirólise das cascas de acácia negra sobre os produtos indicou a alta presença de compostos oxigenados a 450 °C, principalmente açúcares, ácidos carboxílicos e éteres/ésteres. Esses teores diminuíram nas temperaturas de 550 e 650 °C, o que favoreceu a alta produção de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, como tolueno, benzeno, estireno e xileno.

A função Asym2Sig de forma satisfatória ($R^2 > 0,94$) deconvoluiu as curvas de DTG em três eventos de degradação independentes. As energias de ativação para cada evento foram obtidas a partir dos modelos isoconversionais FR, FWO, KAS e STK, estando na faixa de 142,0–149,4 kJ mol⁻¹ para DE–HC, 191,0–200,9 kJ mol⁻¹ para DE–CL e 237,2–252,3 kJ mol⁻¹ para DE–LG. A partir do Ea obtido pelo modelo STK e pelo método de compensação cinética, os fatores pré-exponenciais $4,92 \times 10^{11}$ min⁻¹, $1,40 \times 10^{15}$ min⁻¹ e $7,95 \times 10^{19}$ min⁻¹ foram obtidos para DE–HC, DE–CL e DE–LG, respectivamente.

Com isso, as cascas de acácia negra podem ser usadas para fins energéticos e pode ser convertidas em produtos químicos e biocombustíveis por meio do processo de pirólise, conferindo melhor uso de energia para esse resíduo florestal e contribuindo para a descarbonização de processos industriais.

4.3 MICROPIRÓLISE DO CAROÇO DO AÇAÍ: EFEITO DA TEMPERATURA NOS PRODUTOS VOLÁTEIS E INVESTIGAÇÃO CINÉTICA

Nesta seção é apresentada uma prospecção para a utilização do resíduo lignocelulósico caroço de açaí como matéria-prima para produzir bioenergia, visando atender as metas globais de descarbonização, sem competir com a produção de alimentos. A tecnologia proposta foi a pirólise rápida dessa biomassa, como uma alternativa sustentável e eficiente para a produção de biocombustíveis e produtos de alto valor agregado. Atualmente, aproximadamente 1,4 milhão de toneladas de resíduos de caroço são produzidos, principalmente na região amazônica brasileira, e seu descarte é feito em lixões, aterros ou diretamente em áreas abertas, causando impactos ambientais negativos. Assim, o objetivo foi avaliar o efeito da temperatura de reação de pirólise na composição do bio-óleo e obter parâmetros cinéticos desse processo, que pode agregar valor ao caroço de açaí.

A metodologia utilizada para a preparação e caracterização do resíduo foi detalhada na seção 3.1. Os experimentos de pirólise rápida dessa biomassa nas temperaturas 500, 550, 600 e 650 °C seguiram conforme descrição da seção 3.3. Os resultados foram estudados através da Análise de Componentes Principais (PCA), como descrito na seção 3.7.

Nesse estudo, foi utilizada a modelagem cinética isoconversional multicomponente, utilizando os modelos de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), para o cálculo dos parâmetros energia de ativação e fator pré-exponencial da equação de Arrhenius, conforme metodologia detalhada na seção 3.8.

4.3.1 Caracterização do caroço de açaí

A caracterização do caroço de açaí foi feita através da análise imediata, composição elementar, lignocelulósica e poder calorífico, e os resultados estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 - Caracterização físico-química e lignocelulósica do caroço de açaí.

Análise	Caroço de açaí
<i>Imediata</i> (% em massa, bs)	
Materiais voláteis	74,3
Carbono fixo	22,0
Cinzas	3,7
<i>Elementar</i> (% em massa)	
Carbono	45,14
Hidrogênio	5,91
Oxigênio	44,48
Nitrogênio	0,88
Enxofre	0,12
<i>Poder calorífico</i> (MJ.kg ⁻¹)	
Superior	18,04
Inferior	16,75
Via DSC	15,29
<i>Lignocelulósica</i> (% em massa, bs, lc)	
Extrativos	5,76
Holocelulose	61,31
Lignina	32,94

bs: base seca, lc: livre de cinzas

Fonte: O Autor (2024).

O alto teor de materiais voláteis (74%) no caroço de açaí indica um possível alto rendimento a bio-óleo, uma vez que sua formação se dá a partir da degradação dos materiais voláteis presentes na biomassa. Também foi observado um teor considerável de carbono fixo (22%) no caroço de açaí, responsável pela formação do biocarvão. Isso tem motivado pesquisas como de Guerreiro *et al.* (2022), De Almeida *et al.* (2021), Sato *et al.* (2020) e Sato *et al.* (2019), que propõem a utilização desse resíduo como tal produto. Esta, no entanto, é uma alternativa de baixo aproveitamento energético quando comparado com os produtos de alto valor que compõem o bio-óleo. Além disso, o processo de pirólise do caroço de açaí é favorecido devido ao baixo teor de cinzas (3%), evitando problemas de incrustação e baixa transferência de calor (Havilah, Sharma e Gopinath, 2016). Esses resultados corroboram com os obtidos por Alves *et al.* (2021), também para o caroço de açaí, e de outras biomassas lignocelulósicas bastante utilizadas para bioenergia como cana-de-açúcar (Liu *et al.* 2021b), pinus e eucalipto (Ziaei-Rad *et al.* 2021). Com isso, o caroço de açaí se mostra uma matéria-prima que possui características essenciais para aproveitamentos bioenergéticos via pirólise.

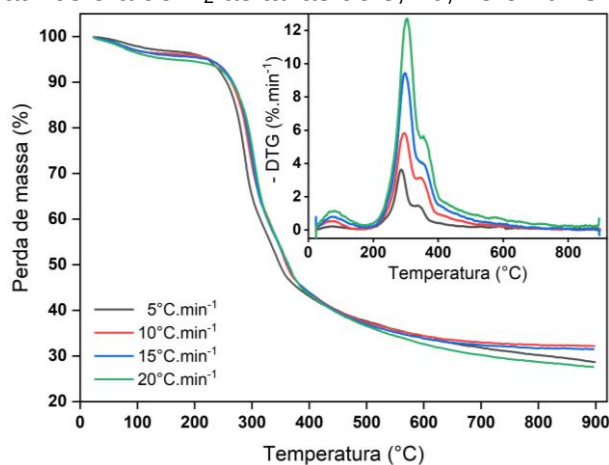
Quanto à composição elementar, a biomassa é composta por carbono (45%), oxigênio (44%), hidrogênio (6%), nitrogênio (0,9%) e enxofre (0,1%). O alto teor de oxigênio favorece a formação de compostos oxigenados no bio-óleo, o que motiva o estudo da pirólise em temperaturas elevadas, que favorecem a ocorrência de reações de desoxigenação. Por outro lado, os baixos teores de nitrogênio e enxofre apontam para baixos teores de compostos nitrogenados e sulfurados no bio-óleo. Isso mostra que seu possível uso como biocombustível também contribui com a redução das emissões de óxidos de nitrogênio (NOx) e enxofre (SOx) (Mumbach *et al.* 2022a).

O caroço de açaí apresentou um poder calorífico superior de 18,04 MJ.kg⁻¹ e poder calorífico inferior de 16,75 MJ.kg⁻¹, calculados por meio da composição elementar. Para fins de comparação, o poder calorífico também foi calculado através da análise de DSC, sendo obtido 15,29 MJ.kg⁻¹. Esses valores são semelhantes aos reportados na literatura para outras biomassas que são utilizadas como matérias-primas para fins energéticos como casca de arroz (Zahoor *et al.* 2021), palha de trigo (Ziaei-Rad *et al.* 2021) e palha de milho (Wang *et al.* 2020b).

Por meio da análise de composição lignocelulósica, verificou-se que o caroço de açaí possui cerca de 6% de extrativos, 61% de holocelulose e 33% de lignina. Os dados sugerem que o bio-óleo de pirólise pode apresentar altos rendimentos principalmente de cetonas, fenóis e aldeídos e corroboram com os obtidos por Santos *et al.* (2020). As possíveis variações dos teores dos constituintes lignocelulósicos do caroço de açaí podem ser associadas às variações da espécie (Hoang *et al.* 2021).

Através da análise termogravimétrica, verificou-se a ocorrência de 3 eventos de perda de massa nos perfis das quatro diferentes taxas de aquecimento das curvas de TG/DTG (Figura 25) do caroço de açaí.

Figura 25 - Curvas de perda de massa e derivada da perda de massa do caroço de açaí, sob atmosfera de N₂ às taxas de 5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹



Fonte: O Autor (2024).

De acordo com a Figura 25, o primeiro evento ocorreu na faixa de 25 a 160 °C, com perda de massa média em torno de 4%, atribuído à perda da umidade ou à volatilização dos extrativos leves, também observado por Nam, Tam e Tho (2019) e Rasam *et al.* (2020). O segundo evento ocorreu na zona de pirólise ativa, com temperatura na faixa de 170 a 440 °C, apresentando perda de massa em torno de 56%, que se refere à degradação majoritária da hemicelulose e celulose. Já o terceiro evento ocorreu na zona de pirólise passiva (440 °C < T < 800 °C), com perda de massa por volta de 13% e se refere principalmente à degradação da lignina. Os percentuais de perda de massa ocorridas nas específicas regiões de degradação dos constituintes lignocelulósicos estão de acordo com os teores de extrativos (6%), holocelulose (61%) e lignina (33%), obtidos por meio da composição lignocelulósica. Esse comportamento também foi observado para outras biomassas lignocelulósicas, como pecan (Mumbach *et al.* 2022a), cupuaçu (Alves *et al.* 2022b) e coco catolé (babão) (Alves *et al.* 2022a).

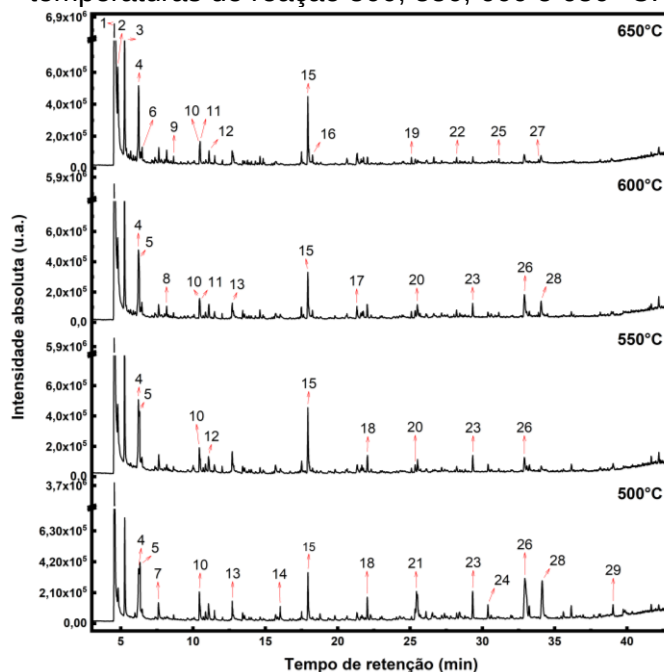
Neste trabalho, as temperaturas utilizadas para a pirólise rápida do caroço de açaí foram 500, 550, 600 e 650 °C, uma vez que uma grande parte dos materiais voláteis foram degradados entre 170 e 440 °C e outra parte até 800 °C. As evidentes sobreposições de picos entre 170 e 800 °C nos gráficos de DTG, motivaram a realização do estudo cinético multicomponente, em que os picos foram deconvoluídos (Figura 25) utilizando o modelo de distribuição de Lorentz (Bruce *et al.* 2017).

4.3.2 Pirólise do caroço de açaí

Nos cromatogramas de íons totais da pirólise rápida térmica do caroço de açaí (Figura 26), estão destacados os picos que apresentam percentual de área absoluta maior do que 0,5% (Tabela D1, do Apêndice D).

O pico referente ao CO₂ (1) aparece com maior intensidade nas quatro temperaturas estudadas, devido às diversas reações químicas que ocorrem durante a pirólise, dentre elas a descarboxilação e desoxigenação (Al-Rumaihi *et al.* 2022). A pirólise realizada a 500 °C apresentou alto rendimento de produtos com cadeias mais complexas e longas como os açúcares 1,6-anidro-beta.-d-glucopirranose (26) e 1,6-anidro-.beta.-d-talopirranose (28), os fenóis 2-metoxi-fenol (18), catecol (21), 2,6-dimetoxi-fenol, (24) e 2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol (29) e a cetona 4-hidroxi-3-metilacetofenone (23). O rendimento desses produtos diminuiu com o aumento da temperatura, formando outros compostos mais leves e hidrocarbonetos, dentre eles 1-hepteno (8), tolueno (11), 1-deceno (16), 1-undeceno (19), 1-dodeceno (22), 1-trideceno (25) e 1-tetradeceno (27).

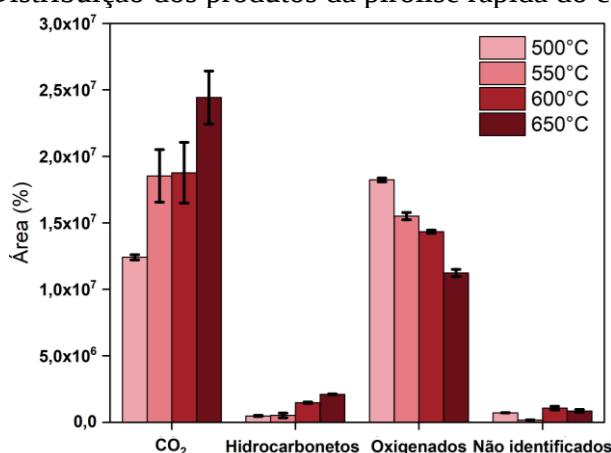
Figura 26 - Cromatogramas de íons totais da pirólise rápida do caroço de açaí com temperaturas de reação 500, 550, 600 e 650 °C.



Fonte: O Autor (2024).

O efeito da temperatura nos produtos da pirólise do caroço de açaí também pode ser visto na Figura 27, em que se observa uma redução dos compostos oxigenados e o aumento de hidrocarbonetos e CO_2 , com o aumento da temperatura. Isso pode ser atribuído à ocorrência de reações de descarboxilação e desoxigenação, que consiste na remoção de oxigênio dos produtos na forma de CO_2 e são favorecidas em altas temperaturas, produzindo majoritariamente hidrocarbonetos (Lup *et al.* 2017a).

Figura 27 - Distribuição dos produtos da pirólise rápida do caroço de açaí.

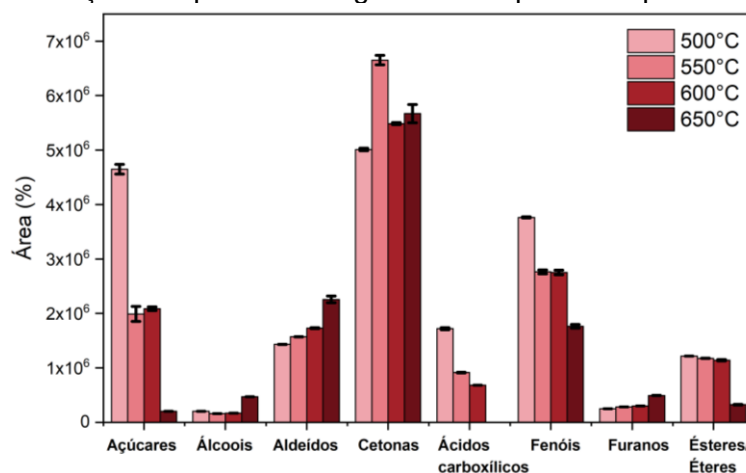


Fonte: O Autor (2024).

O alto rendimento dos compostos oxigenados nos produtos das pirólises nas temperaturas estudadas é devido ao alto percentual de oxigênio (44%) presente no caroço de açaí, também verificado nas pirólises de outras biomassas lignocelulósicas, como bagaço de cana-de-açúcar (Miranda *et al.* 2021) e eucalipto (Rijo *et al.* 2022).

A classificação desses produtos de acordo com sua função orgânica está ilustrada na Figura 28. Os altos rendimentos dos compostos do tipo cetonas, açúcares, ésteres e aldeídos resultam da degradação da holocelulose (hemicelulose + celulose), que compõe cerca de 66% do caroço de açaí. Os altos rendimentos dos fenóis se devem pelo alto teor de lignina na biomassa (31%), cuja degradação resulta em compostos fenólicos (Chen *et al.* 2019a).

Figura 28 - Distribuição dos produtos oxigenados da pirólise rápida do caroço de açaí.

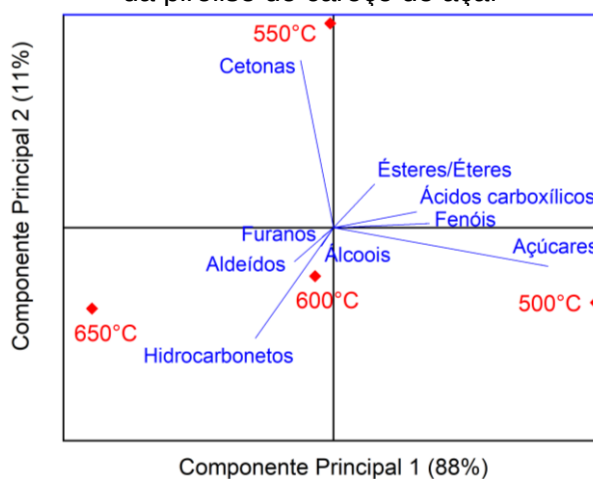


Fonte: O Autor (2024).

Por meio da análise de componentes principais também foi possível verificar outros efeitos da temperatura na distribuição dos produtos, tendo a PC1 e PC2 representando juntas 99% da variância dos dados (Figura 29).

Verifica-se na Figura 29 que a pirólise realizada a 500 °C diferencia-se das demais por apresentar altos rendimentos de açúcares, fenóis, ácidos carboxílicos e éster/éter. Esses produtos foram desfavorecidos nas das pirólises feitas a 550 °C e 600 °C que, de forma geral, são semelhantes entre si. A diferenciação se dá pelo rendimento de cetonas como a 1-hidroxi-2-propanona, que foi favorecida a 550 °C e de aldeídos como o acetaldeído, favorecido a 600 e 650 °C. Por fim, os produtos da pirólise realizada a 650 °C se diferencia das demais por favorecer hidrocarbonetos.

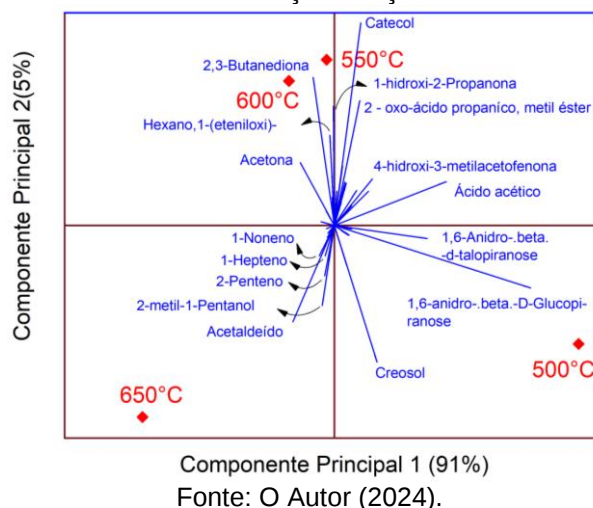
Figura 29 -Gráfico *biplot* (score + loading) do PCA da distribuição dos produtos oxigenados da pirólise do caroço de açaí



Fonte: O Autor (2024).

Outra análise de componentes principais também foi feita considerando como variáveis os produtos da pirólise do caroço de açaí, com a PC1 e PC2 representando 96% da variação dos dados (Figura 30).

Figura 30 - Gráfico *biplot* (score + loading) do PCA da distribuição dos produtos da pirólise do caroço de açaí.



Foi observado que a pirólise realizada em 500 °C apresentou altos rendimentos de 1,6-anidro-beta.-d-glucopirranose, 1,6-anidro-beta.-d-talopirranose, creosol e ácido acético. Semelhantes entre si, os produtos obtidos em 550 °C e 600 °C diferencia-se das demais pelos altos rendimentos de catecol, 2,3-butanediona, 1-(eteniloxi)-hexano, acetona e 1-hidroxi-2-propanona. Em 650 °C, são destacados os hidrocarbonetos 1-penteno, 1-hepteno e 1-noneno, e também o acetaldeído e o 2-metil-1-pentanol.

4.3.3 Modelagem cinética multicomponente da pirólise do caroço de açaí

O ajuste não linear para deconvoluir as curvas de DTG nas taxas de 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹ foi feito utilizando a função Lorentz. Foi considerado o intervalo de 170 a 800 °C e obtidos três picos bem ajustados ($R^2 > 0,98947$) e correspondentes às pirólises da hemicelulose (PHE) (170 – 340 °C), celulose (PCE) (200 – 440 °C) e lignina (PLIG) (180 – 800 °C) (Figura D1, Apêndice D).

Os valores das energias de ativação (E_a) ao longo da conversão ($0,05 < \alpha < 0,90$) (Figura D2) foram calculados através do coeficiente angular das retas isoconversionais. Estas foram obtidas por meio do ajuste dos dados de perda de

massa da análise termogravimétrica aos modelos isoconversionais integrais Flynn–Wall–Ozawa (FWO), Kissinger–Akahira–Sunose (KAS).

Os altos valores médios dos coeficientes de correlação (Tabela 6) indicam que ambos os modelos ajustaram de forma satisfatória os dados termogravimétricos da pirólise do caroço de açaí.

Tabela 6 - Valores médios da Energia de ativação e do coeficiente de correlação ($0,05 < \alpha < 0,90$).

Modelo	PHCL		PCEL		PLIG	
	Ea (kJ mol ⁻¹)	R ²	Ea (kJ mol ⁻¹)	R ²	Ea (kJ mol ⁻¹)	R ²
FWO	165,6	0,9848	205,1	0,9597	202,1	0,9521
KAS	165,2	0,9833	206,0	0,9522	203,0	0,9488

Fonte: O Autor (2024).

As energias de ativação médias da PHC, PCEL e PLIG foram, respectivamente, 165 kJ.mol⁻¹ ($0,05 < \alpha < 0,90$), 205 kJ.mol⁻¹ ($0,10 < \alpha < 0,80$) e 202 kJ.mol⁻¹ ($0,10 < \alpha < 0,70$), apresentando valores semelhantes nos dois modelos. Esses valores corroboram com dados da literatura, que mostram que a degradação da hemicelulose ocorre com energia de ativação em torno de 95 kJ.mol⁻¹, a celulose entre 166 e 250 kJ.mol⁻¹ e a lignina em torno de 174 kJ.mol⁻¹ (Chen *et al.* 2019a) Os dados também estão de acordo com os reportados para coco babão (Alves *et al.* 2022a), cupuaçu (Alves *et al.* 2022b) e pecan (Mumbach *et al.* 2022a). Os valores também estão próximos aos encontrados nos estudos cinéticos da pirólise do caroço de açaí (Alves *et al.* 2021) e (Santos *et al.* 2020). No entanto, neste último a cinética não foi analisada de forma multicomponente.

O método de efeito de compensação foi utilizado para calcular o fator pré-exponencial (A) da equação de Arrhenius. O ajuste dos dados para obtenção dos parâmetros de compensação (a e b) foi feito considerando os dados do modelo KAS. Os valores calculados de A para PHCL ($\ln(A) = 0,22501 \cdot Ea - 3,16608, R^2 = 0,98612$), PCEL ($\ln(A) = 0,14174 \cdot Ea + 13,07818, R^2 = 0,95445$) e PLIG ($\ln(A) = 0,21947 \cdot Ea - 3,59152, R^2 = 0,94844$) foram, nessa ordem, $1,01 \times 10^{17}$, $6,70 \times 10^{18}$ e $5,76 \times 10^{16}$, min⁻¹. Os valores de A obtidos para PHCL, PCEL e PLIG ($A > 10^9$ min⁻¹) indicam que as reações químicas da pirólise do caroço de açaí são mais simples (Alves *et al.* 2021).

4.3.4 Conclusão

O alto teor de materiais voláteis e baixo teor de cinzas conferem ao caroço de açaí um potencial uso para fins energéticos via pirólise.

Os produtos da pirólise apresentaram altos teores de compostos oxigenados como açúcares, fenóis, ácidos carboxílicos e éster/éter. O aumento da temperatura reduziu o rendimento desses compostos e aumentou o de hidrocarbonetos, como 1-penteno, 1-hepteno e 1-noneno.

Para o estudo cinético, foi possível deconvoluir satisfatoriamente ($R^2 > 0,989$) as curvas de DTG com a função de distribuição de Lorentz. Através dos modelos isoconversionais integrais de FWO e KAS foram obtidas a energia de ativação e o fator pré exponencial para o evento de degradação da hemicelulose (PHCEL – 165 kJ.mol^{-1} e $1,01 \times 10^{17} \text{ min}^{-1}$), celulose (PCEL – 205 kJ.mol^{-1} e $6,70 \times 10^{18} \text{ min}^{-1}$) e lignina (PLIG – 202 kJ.mol^{-1} e $5,76 \times 10^{16}$).

Com isso, o caroço de açaí pode ser utilizado para bioenergia via pirólise rápida, sendo convertido em produtos interesse da indústria química e biocombustíveis. Essa alternativa confere um melhor aproveitamento para esse resíduo abundante, não alimentar e que tem sido descartado de forma inadequada, especialmente na região amazônica brasileira.

4.4 MICROPIRÓLISE CATALÍTICA DO CAROÇO DE AÇAÍ: EFEITO DOS CATALISADORES NOS PRODUTOS VOLÁTEIS

Nesta seção, é abordada a pirólise catalítica do caroço de açaí utilizando catalisadores à base de óxidos metálicos contendo Ni, Co e Fe, com o objetivo de aprimorar as propriedades do bio-óleo obtido da pirólise, visando à obtenção de biocombustíveis *drop-in*. Esse processo é apresentado como uma tecnologia alternativa para a valorização do caroço de açaí, que possui uso potencial para bioenergia, contribuindo para mitigar os desafios impostos pela dependência de combustíveis fósseis e pela mudança climática global.

O caroço de açaí utilizado nesta etapa foi o mesmo utilizado no estudo apresentado na seção 4.3. Os catalisadores NiFe, CoFe e NiCoFe foram sintetizados conforme descrito na seção 3.2.1 e caracterizados via difração de raios-X (DRX), espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX), análise textural por adsorção/dessorção de N₂ e dessorção de amônia à temperatura programada (NH₃-TPD), descritos nas seções 3.2.2.1 a 3.2.2.4, respectivamente.

Os ensaios de pirólise rápida catalítica dessa biomassa foram realizados à temperatura de 550 °C, com razão biomassa:catalisador de 1:10, conforme descrito na seção 3.3. Os resultados foram analisados através da Análise de Componentes Principais (PCA), como descrito na seção 3.7.

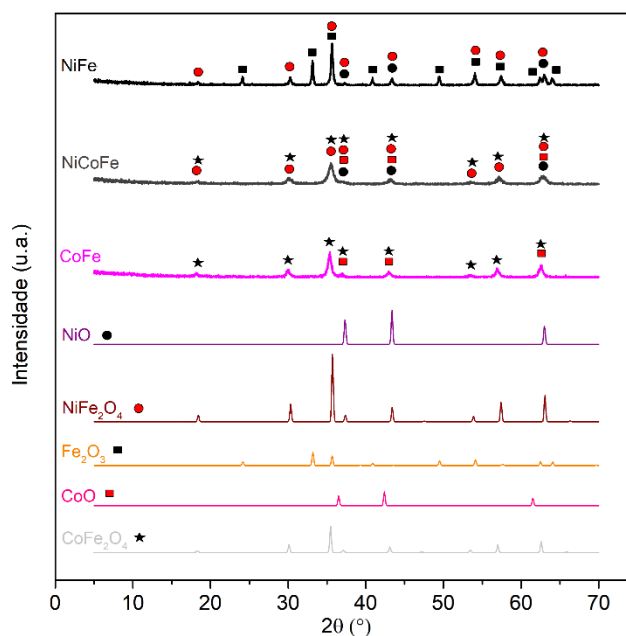
4.4.1 Caracterização catalisadores

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores (Figura 31) sugerem a presença de uma composição mista das fases NiO (ICSD 92127), NiFe₂O₄ (ICSD 40040) e Fe₂O₃ (ICSD 22505) no catalisador NiFe. Para o catalisador NiCoFe, foi observada uma combinação das fases NiO (ICSD 92127), NiFe₂O₄ (ICSD 40040), CoO (ICSD 9865) e CoFe₂O₄ (ICSD 10904). Por fim, o catalisador CoFe apresentou predominantemente as fases CoO (ICSD 9865) e CoFe₂O₄ (10904). Esses resultados estão em concordância com estudos realizados por Lei *et al.* (2017) e Landon *et al.* (2012).

A presença das fases NiO e CoO nos catalisadores confere atividade de hidrogenação e hidrogenólise, devido à possibilidade de serem reduzidos a seus estados metálicos ativos (Ni e Co). A fase Fe₂O₃ (hematita) pode facilitar reações

redox, importantes no processo de desoxigenação, promovendo a remoção de oxigênio dos produtos do bio-óleo. As fases NiFe_2O_4 (ferrita de níquel) e CoFe_2O_4 (ferrita de cobalto) podem oferecer alta área superficial, combinando sítios ácidos e básicos, que auxilia na adsorção e conversão em produtos desoxigenados (Pan *et al.* (2018) e Carvalho *et al.* (2015)). A combinação dessas fases confere propriedades bifuncionais (ácidas e metálicas) em um único catalisador, tornando os óxidos mistos NiFe, NiCoFe e CoFe altamente eficientes e seletivos na remoção de oxigênio do bio-óleo.

Figura 31 – Difrátogramas de raios-X dos catalisadores de óxidos mistos, calcinados a 600°C à $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.



Fonte: O Autor (2024).

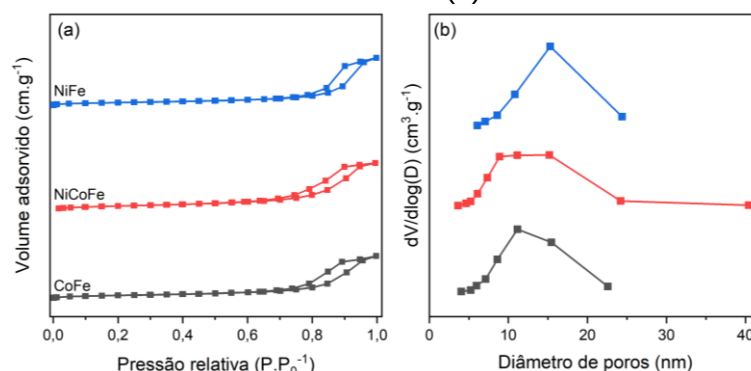
A partir dos teores dos metais, obtidos por EDX e mostrados na Tabela 7, observou-se uma pequena discrepância na razão molar ($x = \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ni} + \text{Co})$) teórica e experimental para o catalisador NiFe, que pode estar associado à dificuldade no controle efetivo do pH durante a síntese, levando à menor incorporação do metálica do que a desejada. Essa diferença não foi observada nos materiais CoFe e NiCoFe, uma vez que as composições elementares obtidas foram iguais às teóricas.

Tabela 7 - Concentrações dos elementos químicos dos catalisadores.

Catalisador	%Ni	%Co	%Fe	X _{teórico}	X _{experimental}
NiFe	17,4	-	82,6	0,7	0,8
CoFe	-	30,8	69,2	0,7	0,7
NiCoFe	16,4	15,5	68,1	0,7	0,7

Fonte: O Autor (2024).

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (Figura 32 (a)) são identificadas como sendo do tipo IV, características de sólidos mesoporosos, com presença de laço de histerese do tipo H3. O perfil de distribuição do tamanho dos poros (Figura 32 (b)) mostrou que os catalisadores possuem tamanho de poros significativamente inferiores a 20 nm, confirmando assim a mesoporosidade.

Figura 32 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (a) e distribuição do tamanho de poro dos óxidos (b)

Fonte: O Autor (2024).

As áreas superficiais específicas dos catalisadores, obtidas pelo modelo BET e o volume dos poros estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8 - Área superficial e volume de poros dos catalisadores.

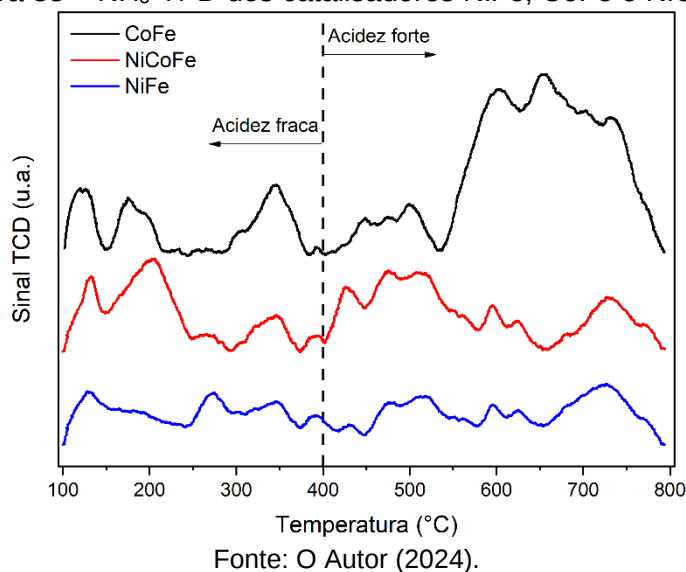
Catalisador	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro de poros (nm)
NiFe	24	0,10	18,6
NiCoFe	33	0,11	13,6
CoFe	26	0,09	15,4

Fonte: O Autor (2024).

Os valores de área superficial dos óxidos correspondem ou são ligeiramente maiores aos obtidos por Wang *et al.* (2022b), Sheng *et al.* (2022) e Pan *et al.* (2018).

A acidez dos catalisadores foi determinada via dessorção de amônia à temperatura programada (NH₃-TPD) e as curvas obtidas estão mostradas na Figura 33. A acidez pode ser classificada como fraca, quando a amônia absorve em temperaturas menores que 400 °C, e forte, para dessorções a temperaturas > 400 °C (Wang *et al.* 2022). A acidez total foi calculada através da integração dos picos.

Figura 33 – NH₃-TPD dos catalisadores NiFe, CoFe e NiCoFe.



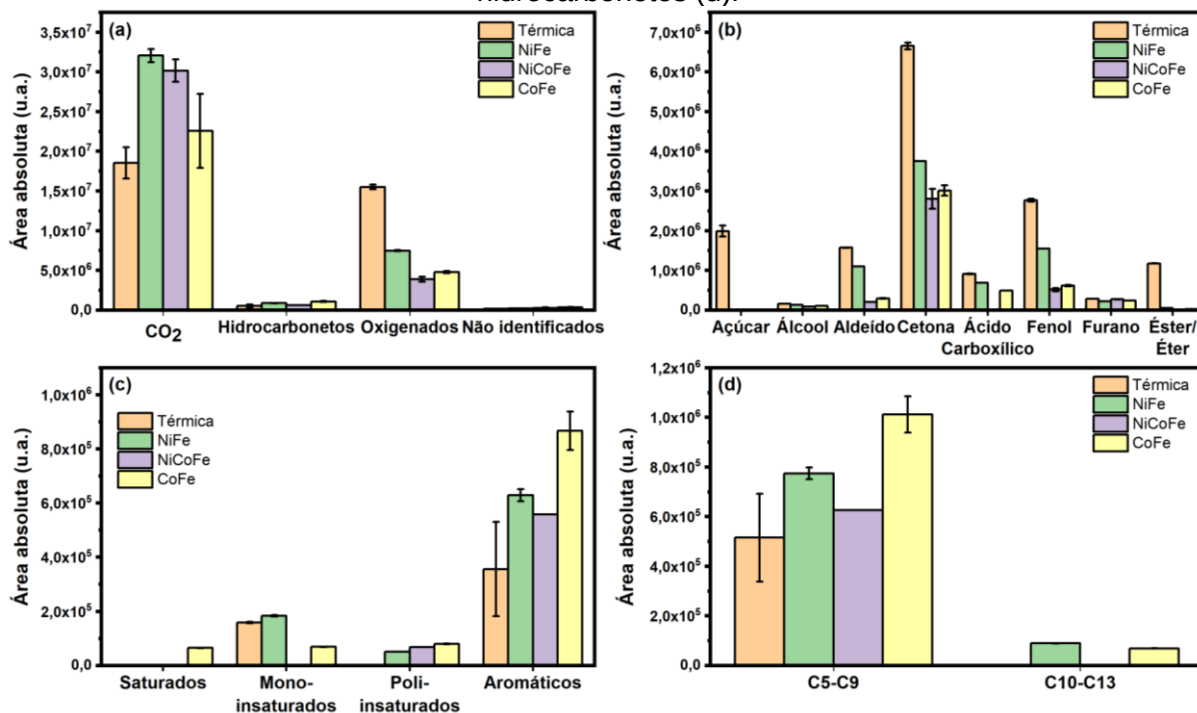
Observa-se da Figura 33 uma semelhança na acidez dos catalisadores NiFe (80 $\mu\text{mol.g}^{-1}$) e NiCoFe (94 $\mu\text{mol.g}^{-1}$), exibindo uma distribuição de picos que abrange tanto sítios ácidos fracos quanto fortes, indicando uma acidez balanceada. Por outro lado, o catalisador CoFe (142 $\mu\text{mol.g}^{-1}$) apresentou picos maiores entre 550 e 800 °C, indicando uma maior concentração de sítios ácidos fortes. Esse resultado indica que o óxido misto CoFe pode apresentar alta atividade em reações de craqueamento e possivelmente também ser benéfico nas reações de descarbonilação, descarboxilação e hidrodessoxigenação quando comparado com os demais materiais. (Robinson, Hensley e Medlin, 2016).

4.4.2 Pirólise catalítica do caroço de açaí

Os compostos voláteis obtidos das pirólises térmicas e catalíticas do caroço de açaí na temperatura de 550 °C (Figura 34 (a), (b), (c) e (d)) foram semelhantes aos obtidos na pirólise de outras biomassas lignocelulósicas relatadas na literatura, como

bagaço de cana-de-açúcar (Miranda *et al.* 2021), casca de arroz (Téllez *et al.* 2021), pecan (Mumbach *et al.* 2022a), entre outros.

Figura 34 - Agrupamento dos produtos de pirólise de forma geral (a), por função orgânica (b), classificação dos hidrocarbonetos (c) e quantidade de carbono na cadeia dos hidrocarbonetos (d).



Fonte: O Autor (2024).

A Figura 34 (a) mostra a classificação dos produtos em CO₂, hidrocarbonetos, oxigenados e não identificados. A alta concentração de compostos oxigenados na pirólise não-catalítica do caroço do açaí está associada ao elevado teor de oxigênio (48%) presente na biomassa. No entanto, a atividade dos catalisadores NiFe, NiCoFe e CoFe é evidenciada através da redução da concentração desses compostos nas pirólises catalíticas, devido ao conjunto de reações de desoxigenação promovidas, o que favorece o aumento dos hidrocarbonetos e CO₂ (Lup *et al.* (2017b)). Entre os catalisadores, o NiCoFe apresentou menor concentração de compostos oxigenados, o que pode ser atribuído à sua maior área superficial e acidez balanceada, resultando em alta atividade de desoxigenação (Sheng *et al.* (2022); Robinson, Hensley e Medlin (2016)).

Os compostos oxigenados foram agrupados de acordo com sua função orgânica como açúcares, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, fenóis, furanos e ésteres/éteres (Figura 34 (b)). Esses produtos são provenientes das reações

de despolimerização da holocelulose (hemicelulose + celulose), que compõe cerca de 61% (em massa) da biomassa, enquanto os fenóis são resultantes principalmente da degradação da lignina, cujo teor é de 33%.

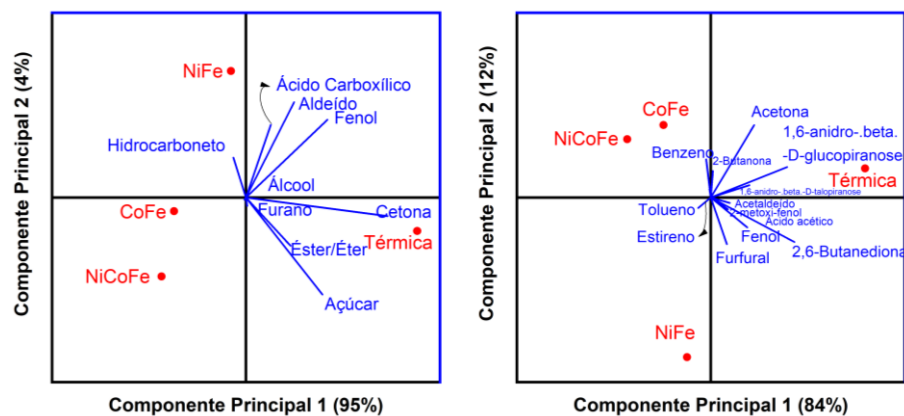
A atividade de desoxigenação dos catalisadores em cada função orgânica é também verificada na Figura 34 (b). Observa-se uma completa degradação dos açúcares, proveniente da holocelulose, com possível formação de: furanos como 2-metil-furano, 2-furanmetanol e outros; cetonas como acetona, 2,3-butanediona, 2-butanona e outras; aldeídos como acetaldeído, furfural e outros. Esses compostos podem ser transformados em hidrocarbonetos como 1,3-ciclopentadieno e 4-metil-1-penteno, via reações catalisadas (Tabela E1, Apêndice E). Verifica-se também a redução de compostos fenólicos, como fenol, p-cresol, guaiacol e catecol, provenientes da despolimerização da lignina, transformados em benzeno, tolueno e estireno via reações de hidredesoxigenação, descarboxilação e transalquilação (Lup *et al.* (2017b), Chen *et al.* (2019a)). Por fim, verifica-se também a completa degradação dos éteres e ésteres, sendo transformados em álcoois, como o 2-metil-1-pentanol, e ácidos carboxílicos, como ácido acético.

Os hidrocarbonetos foram classificados como saturados, monoinsaturados, poli-insaturados e aromáticos (Figura 34 (c)) e em função do número de carbono em sua cadeia (Figura 34 (d)). O catalisador CoFe destaca-se por apresentar altos rendimentos em aromáticos (benzeno, tolueno e estireno), podendo ser atribuído à sua maior acidez. Logo em seguida aparece o NiFe e o NiCoFe e isso deve-se ao poder hidrogenante do Ni e Co, que favorece a hidrogenação de anéis e desoxigenação de compostos fenólicos e possui alta seletividade para aromáticos, como benzeno, tolueno e estireno (Lup *et al.* 2017b). Também foram observados altos rendimentos de produtos na faixa de gasolina (C5-C9) nas pirólises térmica e catalítica, com destaque para o CoFe que promoveu mais craqueamento devido à alta acidez. Além disso, também há traços dos alcenos 1-Deceno, 1-Undeceno e 1-Dodeceno nas pirólises com os catalisadores NiFe e CoFe, que estão na faixa de querosene para aviação (C10-C13), podendo ser atribuída tanto à degradação dos extrativos presentes na biomassa como à potencialização das reações de desoxigenação e hidrogenólise dos éteres e ésteres.

Esses resultados ficam mais bem evidentes no gráfico *biplot* do PCA da distribuição dos compostos oxigenados e hidrocarbonetos e da distribuição dos produtos. Com representação de 99% e 96%, respectivamente, da variância dos

dados, as pirólises catalíticas ficam agrupadas com altos rendimentos de hidrocarbonetos, com destaque para o benzeno, tolueno e estireno.

Figura 35 - Gráfico *biplot* (score + loading) do PCA da distribuição dos produtos da pirólise térmica e catalítica do caroço de açaí.



Fonte: O Autor (2024).

A alta atividade de desoxigenação desses catalisadores está associada à sinergia entre as propriedades dos metais, como o poder hidrogenante do Ni, a hidrogenólise do Co e o alto poder oxofílico do Fe, que mostraram a eficiência desses catalisadores bifuncionais, capazes de promover reações de hidredesoxigenação, desidrogenação direta, descarbonilação, descarboxilação e hidrogenólise (Lup *et al.* (2017b), Robinson, Hensley e Medlin (2016)) e evidenciam sua eficácia no *upgrading* do bio-óleo de pirólise para obtenção de biocombustíveis *drop-in*.

4.4.3 Conclusão

O resíduo caroço de açaí mostrou ter potencial uso para bioenergia por apresentar em sua composição altos teores de carbono e de materiais voláteis como holocelulose e baixo teor de cinzas.

Os catalisadores de óxidos mistos NiFe, NiCoFe e CoFe apresentaram teores de metais conforme esperado e uma mistura de fases que atribuíram boa área superficial, com destaque para o NiCoFe, e sítios ácidos altos (CoFe) e balanceados (NiFe e NiCoFe).

Todos os catalisadores apresentaram alta atividade de desoxigenação dos compostos voláteis obtidos da pirólise rápida catalítica. Com destaque para os

catalisadores NiCoFe, que obteve as menores concentrações de compostos oxigenados.

Já os catalisadores bimetálicos NiFe e CoFe proporcionaram maiores rendimentos de hidrocarbonetos. Sendo que o catalisador CoFe potencializou o rendimento de hidrocarbonetos na faixa da gasolina e o NiFe na faixa de querosene de aviação.

4.5 PIRÓLISE EM ESCALA DE BANCADA DO CAROÇO DO AÇAÍ

Nesta seção, é apresentado o estudo de mudança da escala micro para a escala de bancada da pirólise do caroço de açaí, com o objetivo de comparar a composição dos bio-óleos obtidos e caracterizar os produtos obtidos. O intuito é garantir que o processo possa ser ampliado com base nos dados obtidos da pirólise em escala micro, assegurando a viabilidade e a consistência do processo em uma escala maior.

O caroço do açaí utilizado nesse aparato experimental foi o já caracterizado e descrito na seção 4.3.1, porém, com uma diferente distribuição granulométrica. Para os ensaios, a biomassa apresentou cerca de 46% da massa com partículas de tamanho entre 1,000 e 0,710 mm, 27% entre 0,710 e 0,425 mm; 19% acima de 1,000 mm e 8% entre 0,125 e 0,425 mm. Os ensaios de pirólise em escala de bancada foram realizados a 500 °C, à taxa de 10 °C.min⁻¹ e um tempo total de 75 min.

Os produtos da pirólise do caroço de açaí em escala de bancada, biocarvão, bio-óleo e biogás, foram caracterizados conforme descrito na seção 3.6. O biocarvão foi analisado por meio das análises imediata e poder calorífico via DSC. O bio-óleo pelas análises poder calorífico via DSC e composição via GC/MS com temperatura de 300 °C nos reatores. O biogás foi caracterizado através da análise GC/MS.

O estudo comparativo entre os bio-óleos obtidos das diferentes escalas foi realizado por meio da análise de componentes principais, como descrito na seção 3.7.

4.5.1 Caracterização dos produtos obtidos da pirólise

4.5.1.1 Biocarvão

Os dados da análise imediata do biocarvão mostraram uma redução considerável no teor de materiais voláteis quando comparado com os dados da biomassa, diminuindo de 74% para cerca de 12% (em massa). Por outro lado, o teor de carbono fixo aumentou de 22% para 84%. Esse resultado sugere que a pirólise foi eficaz na degradação dos componentes voláteis presentes no caroço de açaí. O teor de cinzas praticamente apresentou o mesmo valor da biomassa, cerca de 3,8%. O poder calorífico do biocarvão calculado via DSC foi 25 MJ.kg⁻¹, indicando uma

melhoria na eficiência energética, visto que o poder calorífico da biomassa foi de 15 MJ.kg⁻¹.

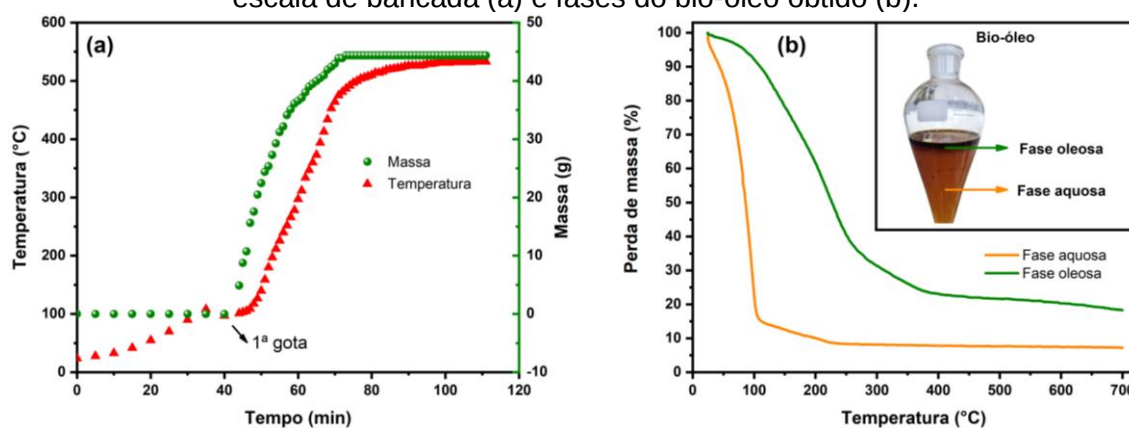
4.5.1.2 Bio-óleo

Os dados experimentais mostraram que a primeira gota do bio-óleo foi condensada após 40 min de experimento (Figura 36 (a)), possuindo coloração amarelada clara e odor que lembra fumaça ou queimado. A massa de bio-óleo no primeiro coletor cresceu numa taxa aproximada de 1,4 g.min⁻¹, sendo que ao longo do tempo sua coloração foi alterando para um amarelado mais escuro e apresentou também uma segunda fase menos densa e mais escura (cor preta) (Figura 36 (b)). Já o volume do segundo coletor permaneceu abaixo de 5 mL. Após 75 min de experimento, não houve variação da massa e o rendimento de biocarvão, bio-óleo e biogás foi, respectivamente, ~34%, ~44% e ~22% em massa.

Para efeito de caracterização, a fase do bio-óleo com coloração amarelada foi nomeada de fase aquosa, devido ao seu alto teor de água, e o da segunda como fase oleosa, por apresentar um aspecto oleoso (Figura 36 (b)).

Os perfis termogravimétricos de ambas as fases estão ilustrados na Figura 36 (b). Observa-se que os compostos presentes na fase aquosa são de baixa massa, em que cerca de 83% (em massa) foram degradados com temperatura entre 25 e 105 °C e outros 8% foram volatilizados entre 105 e 220 °C. Já na fase oleosa, aproximadamente 75% (em massa) dos compostos foram degradados entre 50 e 380 °C.

Figura 36 – Perfis de temperatura e massa versus tempo da pirólise do caroço de açaí em escala de bancada (a) e fases do bio-óleo obtido (b).

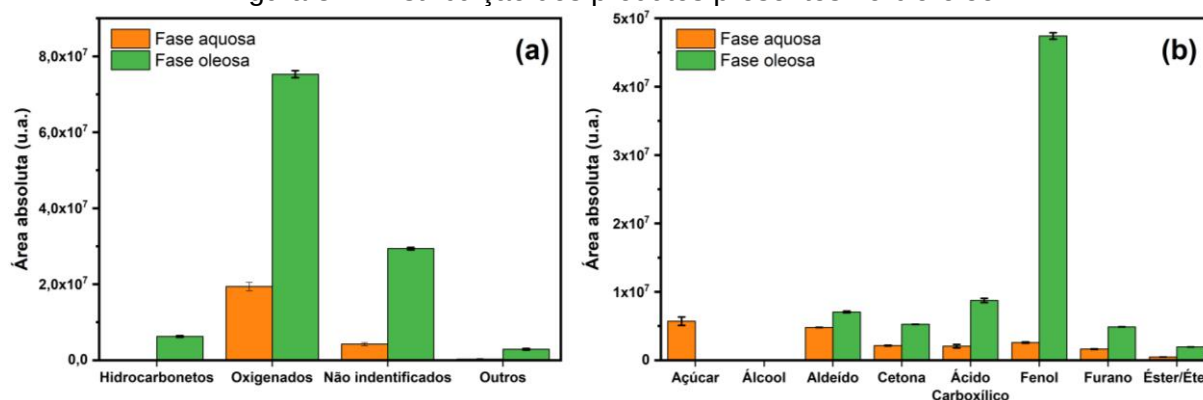


Fonte: O Autor (2024).

O poder calorífico da fase oleosa do bio-óleo obtido via DSC foi de 12 MJ.kg^{-1} , apresentando uma redução quando comparado com o do caroço de açaí (15 MJ.kg^{-1}). Esse decaimento pode ser atribuído aos elevados teores de água e compostos oxigenados em sua composição.

Os produtos identificados nas fases aquosa e oleosa do bio-óleo, por meio da análise GC/MS, foram agrupados de forma geral (Figura 37 (a)) hidrocarbonetos, oxigenados, não identificados (similaridade menor que 80%) e outros (nitrogenados). Os compostos oxigenados foram classificados de acordo com sua função orgânica (Figura 36 (b)).

Figura 37 - Distribuição dos produtos presentes no bio-óleo.



Fonte: O Autor (2024).

Foi verificado que as duas fases apresentam concentrações elevadas de compostos oxigenados. Na fase aquosa, foram identificados compostos como acetaldeído, 1,6-Anhydro-beta-D-glucopyranose, ácido acético, 1,4:3,6-dianidro-.alfa.-d-glucopirranose e fenol como os principais compostos em termos de área percentual. Já na fase oleosa, fenol, p-cresol, ácido tetradecanóico, 5-metil-2-furancarboxialdeído e 2-metil-fenol foram os compostos que predominaram em relação à área percentual.

Os altos teores de compostos fenólicos no bio-óleo podem ser atribuídos ao elevado teor de lignina no caroço de açaí (~33%) e ao longo tempo de permanência da biomassa no reator, indicando uma degradação mais intensa desse constituinte (Choi *et al.* (2015), Yildiz *et al.* (2016)). Somente a fase oleosa apresentou hidrocarbonetos, como dodecano, tetradecano, 2-metil-naftaleno e 5-propil-decano. A

composição química do bio-óleo da pirólise do caroço de açaí é semelhante ao obtido por Castro *et al.* (2019).

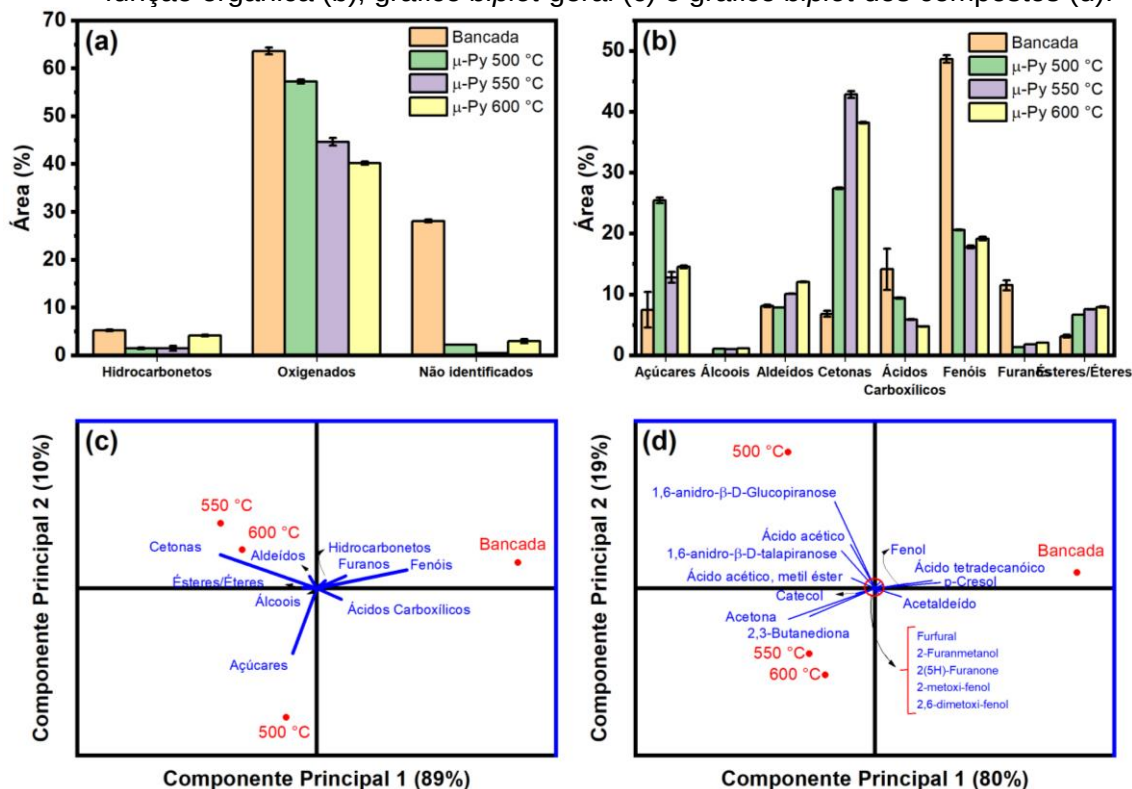
4.5.1.3 Gás de pirólise

Os dados da análise cromatográfica mostraram que o gás de pirólise produzido da pirólise do caroço de açaí a 500 °C em escala de bancada apresentou concentração de 9% de hidrogênio, 5% de nitrogênio, 26% de monóxido de carbono, 21% de metano e 39% de dióxido de carbono.

4.5.2 Comparação entre os bio-óleos obtidos da micropirólise e pirólise em escala de bancada do caroço de açaí

As Figuras 38 (a) e (b) mostram a comparação dos compostos químicos obtidos na micropirólise (μ -Py 500, 550 e 600 °C) e na pirólise do caroço de açaí (500 °C) em escala de bancada.

Figura 38 - Distribuição geral dos produtos no bio-óleo (a), agrupamento dos produtos por função orgânica (b), gráfico *biplot* geral (c) e gráfico *biplot* dos compostos (d).



Fonte: O Autor (2024).

É possível verificar algumas diferenças na composição do bio-óleo da pirólise do caroço de açaí nas escalas de bancada e micropirólise, que podem estar relacionadas às distintas condições de reação.

Na pirólise em escala de bancada, o teor de açúcares é de ~8%, enquanto na micropirólise a 500 °C esse valor é de ~26% e diminui para ~15% à medida que a temperatura aumenta para 600 °C. Essa diferença pode ser atribuída à rápida degradação da holocelulose na micropirólise, devido à alta taxa de aquecimento e baixo tempo de residência (Eschenbacher *et al.* (2020). Os álcoois foram identificados somente na micropirólise, sugerindo que a pirólise rápida favorece a formação de álcoois primários antes que ocorram reações secundárias que os degradariam em escalas maiores.

Os aldeídos apresentaram percentuais semelhantes (~8%) na pirólise em escala de bancada e micropirólise a 500 °C, mas aumentaram para ~12% em 600 °C. Já as cetonas apresentaram baixas concentrações (~7%) na bancada e altas concentrações na micropirólise (~27–~43%). Essa diferença indica que a pirólise rápida favoreceu a formação de cetonas intermediárias antes de serem convertidas em produtos secundários.

Os fenóis são os produtos majoritários do bio-óleo da pirólise do caroço de açaí em escala de bancada (~49%), frente à média de ~19% em escala micro. Esses compostos são resultantes da degradação da lignina, que constitui ~33% (em massa) da biomassa. O alto percentual na escala de bancada sugere reações secundárias mais intensas da lignina devido ao longo tempo de residência que pode ter favorecido a formação dos compostos fenólicos. Os furanos e ácidos carboxílicos apresentam maiores percentuais na pirólise em escala de bancada (~12 e 14%, respectivamente) que na micropirólise, sugerindo uma rápida decomposição da hemicelulose e pouco tempo para a formação desses compostos.

Por fim, os ésteres/éteres apresentaram maiores teores na micropirólise, indicando que sua formação pode ser favorecida por reações rápidas e facilitado pelas pelo menor tempo de residência.

Apesar das diferenças, os gráficos *biplot* (Figuras 38 (c) e (d)) das análises de componentes principais, ambas com as PCs representando 99% da variância dos dados, mostram uma semelhança entre os bio-óleos da pirólise do caroço de açaí em escala micro e de bancada fica mais evidentes quanto aos percentuais de: aldeídos

como acetaldeído e furfural; compostos fenólicos como o fenol, 2-metoxi-fenol e 2,6-dimetoxi-fenol; e éster como 2(5H)-Furanona.

4.5.3 Conclusão

Os resultados da caracterização do biocarvão mostraram que pirólise foi eficaz na degradação dos materiais voláteis do caroço de açaí um aumento do poder calorífico de 15 para 25 MJ.kg⁻¹, frente à biomassa original.

Os perfis termogravimétricos mostraram que a fase aquosa do bio-óleo apresentou compostos de baixa massa, com degradação de ~83% em temperaturas menores que 105 °C, frente à fase oleosa com ~75% de degradação entre 50 e 380 °C. A análise GC/MS mostrou altos teores de compostos oxigenados nas duas fases, com destaque para as elevadas concentrações dos compostos fenólicos na fase oleosa. E a análise cromatográfica do biogás indicou elevadas concentrações de CO, CO₂ e CH₄ no biogás.

As diferenças na composição do bio-óleo da pirólise do caroço de açaí entre as escalas de bancada e micropirólise são atribuídas às diferentes condições de reação. Na bancada, há menor teor de açúcares (~8%) e maiores percentuais de fenóis (~49%) e ácidos carboxílicos (~14%), enquanto a micropirólise a 500 °C mostra maior teor de açúcares (~26%) e cetonas (~27–~43%). A rápida taxa de aquecimento e o baixo tempo de residência na micropirólise favorecem a formação de álcoois e cetonas primárias. Apesar das variações os bio-óleos assemelham-se em compostos, como aldeídos, fenóis e ésteres, indicando que algumas características são preservadas entre as diferentes escalas de pirólise.

4.6 PIRÓLISE EM ESCALA MINIPILOTO DO CAVACO DE EUCALIPTO

Nesta seção, é apresentado o estudo de transição da pirólise do cavaco de eucalipto a 550 °C da escala micro para a escala minipiloto, visando também comparar as composições dos bio-óleos obtidos e caracterizar os produtos gerados. O objetivo é verificar o quanto os dados obtidos na micropirólise podem ser aplicados de forma eficaz em uma escala ainda maior, garantindo a viabilidade e a consistência do processo quando ampliado.

O cavaco de eucalipto foi preparado em um moinho de discos até obter partículas menores que 2,3 mm, como descrito na seção 3.1.1, e caracterizado por meio da análise imediata e constituintes lignocelulósicos, como descrito na seções 3.1.2.1 e 3.1.2.3.

Os ensaios de pirólise dessa biomassa foram realizados a 550 °C, na planta minipiloto de gaseificação PP1704IPT (PID), como descrito na seção 3.5. Essa unidade é constituída por sistemas de: alimentação de líquidos, sólidos e gases; pré-aquecimento; reator de leito fluidizado; resfriamento e precipitador eletrostático; e purificador do gás.

Os produtos obtidos da pirólise do cavaco de eucalipto em escala minipiloto, biocarvão e bio-óleo, foram caracterizados como descrito na seção 3.6. O biocarvão foi analisado por meio da análise imediata (seção 3.1.2.1) e o bio-óleo através da análise termogravimétrica (seção 3.6) e composição dos produtos via GC/MS, com temperatura de 300 °C nos reatores (seção 3.3).

A comparação entre a composição dos bio-óleos obtidos nas escalas micro e minipiloto foi realizada por meio da análise de componentes principais, como descrito na seção 3.7.

4.6.1 Caracterização do cavaco de eucalipto

A caracterização do cavaco de eucalipto se deu através da análise imediata e composição lignocelulósica, e os resultados estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9 - Caracterização do cavaco de eucalipto.

Análise	Eucalipto
<i>Imediata</i> (% em massa, base seca)	
Materiais voláteis	76,4
Carbono fixo	12,6
Cinzas	10,9
<i>Lignocelulósica</i> (% em massa, base seca, livre de cinzas)	
Extrativos	2,5
Holocelulose	69,2
Lignina	28,3

Fonte: O Autor (2024).

Os resultados da análise imediata (Tabela 9) indicam que eucalipto é uma matéria-prima com potencial para uso em bioenergia por conter altos teores de materiais voláteis (~76% em massa) e baixos teores de carbono fixo (~13% em massa e cinzas (~11% em massa). Esses resultados corroboram com os obtidos por Sharma *et al.* (2023) e Mendoza-Martinez *et al.* (2023).

Também foi verificado através dos dados termogravimétricos que cerca de 70% (em massa) dos materiais voláteis foram degradados na faixa de temperatura de 120 a 475 °C. Com isso, a temperatura escolhida para a reação de pirólise do cavaco de eucalipto foi de 550 °C.

Os resultados obtidos da análise imediata juntamente com os dados adquiridos da constituição lignocelulósica (Tabela 9) do cavaco de eucalipto, sugerem altos rendimentos do bio-óleo da pirólise do eucalipto, podendo conter altos teores de compostos oxigenados como cetonas e aldeídos, devido ao elevado teor de holocelule (~69% em massa), altas concentrações de compostos fenólicos devido elevado teor de lignina (~28% em massa) e traços de hidrocarbonetos devido ao baixo teor de extrativos (~3% em massa). Rijo *et al.* (2022) também verificaram resultados semelhantes, no entanto, suas amostras apresentaram um menor teor de lignina.

4.6.2 Caracterização dos produtos obtidos da pirólise do cavaco de eucalipto

4.6.2.1 Biocarvão

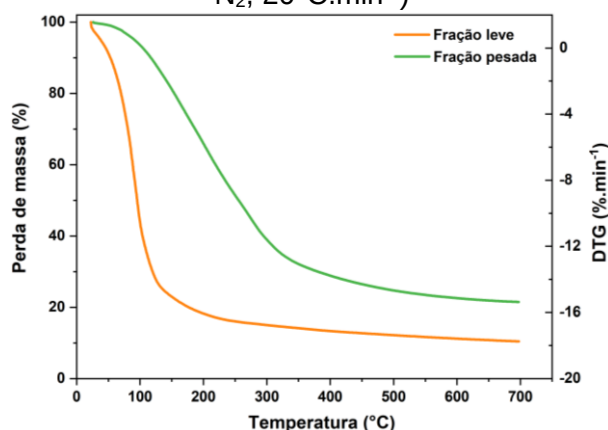
Através dos dados da análise imediata do biocarvão, foi observada uma redução de 70 para cerca de 30% (em massa) no teor de materiais voláteis, quando comparado com os dados da biomassa. Também foi verificado um aumento de 13 para 51% (em massa) no teor de carbono fixo. Esses resultados indicam que a pirólise foi satisfatória na decomposição dos constituintes lignocelulósicos do cavaco de eucalipto. No entanto, os 30% (em massa) de materiais voláteis, presentes no biocarvão, não degradados, indicam a necessidade de possíveis ajustes no processo de pirólise, como adequação da granulometria e densidade da biomassa, para uma alimentação mais adequada e, consequentemente, uma troca térmica mais eficiente. O teor de cinzas praticamente permaneceu em 11% (em massa).

4.6.2.2 Bio-óleo

Na planta minipiloto PP1704IPT (PID) existem dois vasos coletores, dipostos em série, que armazenam a fração orgânica condensada (bio-óleo) durante a pirólise. Neste trabalho, o óleo coletado do primeiro vaso foi nomeado como Fração pesada e o do segundo como Fração leve.

Através dos perfis da análise termogravimétrica (Figura 39) das duas frações do bio-óleo é possível observar que os compostos que constituem a fração leve são de baixo peso molecular, pois, aproximadamente 74% (em massa) foram degradados com temperatura entre 25 e 120 °C. Outros 10% foram volatilizados entre 120 e 250 °C. Por outro lado, aproximadamente 70% dos produtos que compõem a fração pesada foram degradados entre 50 e 360 °C.

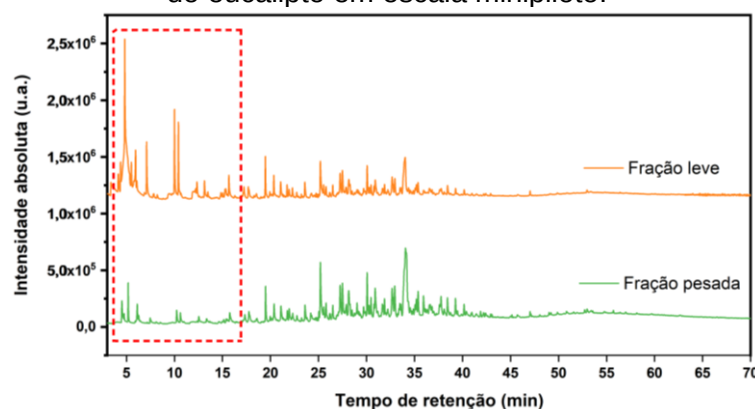
Figura 39 - Perfis termogravimétricos das frações leve e pesada do bio-óleo (atmosfera de N_2 , $20^\circ C.min^{-1}$)



Fonte: O Autor (2024).

Os perfis dos Cromatogramas de Íons Totais (TIC) das frações do bio-óleo, obtidos através de análise GC/MS estão mostrados na Figura 40. Observa-se que a composição das frações leve e pesada são semelhantes, distinguindo-se entre si pelas concentrações dos produtos identificados no tempo de retenção na faixa de aproximadamente 5 a 17 min, sendo eles principalmente: Metil glioal, Ácido acético, Ácido acético, metil éster, 1-hidroxi-2-Propanona e Succindialdeído.

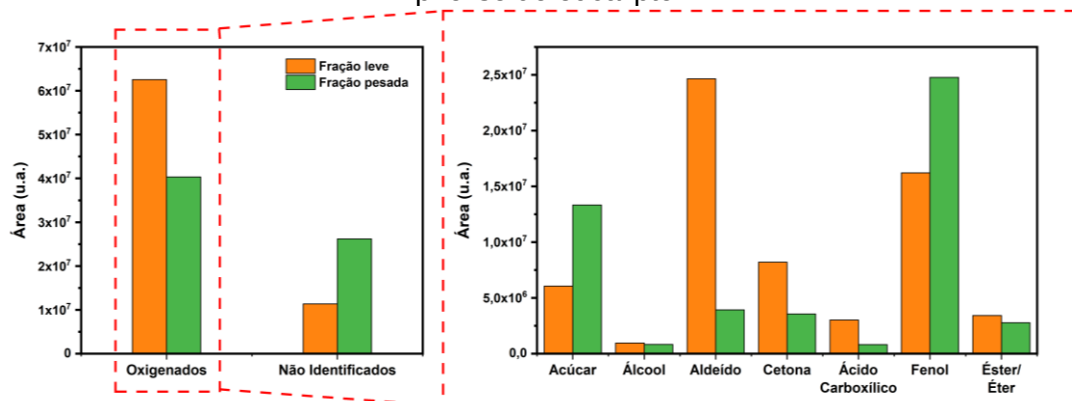
Figura 40 – Cromatograma de Íons Totais das frações leve e pesada do bio-óleo da pirólise do eucalipto em escala minipiloto.



Fonte: O Autor (2024).

Os produtos foram agrupados de forma geral como oxigenados e não identificados (similaridade menor que 80%) e os compostos oxigenados foram reunidos de acordo com sua função orgânica (Figura 41).

Figura 41 - Distribuição dos produtos presentes nas frações leve e pesada do bio-óleo da pirólise do eucalipto.



Fonte: O Autor (2024).

Os altos teores de compostos oxigenados são devidos à alta concentração de oxigênio (~45%) (Sharma *et al.* 2023) na biomassa. Dentre os oxigenados, a fração leve apresentou elevadas concentrações de aldeídos (Metil glioxal), cetonas (1-hidroxi-2-Propanona e 2-hidroxi-3-metil-2-Ciclopenten-1-ona) e ácidos carboxílicos (ácido acético), que são compostos de baixo peso molecular e provenientes da degradação de parte da hemicelulose e celulose.

A fração pesada apresentou altos teores de açúcares como a D-Alose e os açúcares anidros manose e glucopirranose, indicando que a pirólise não foi intensa a ponto de favorecer reações secundárias desses produtos. Também foi verificado alto teor de fenóis, como catecol, 3-metil-1,2-benzenodiol e 4-etil-2-metoxi-fenol. Os altos teores de compostos fenólicos são devido ao alto teor de lignina no eucalipto (~28% em massa), indicando então uma degradação mais intensa desse constituinte lignocelulósico. No total, cerca de 27 compostos fenólicos foram identificados em ambas as fases (Tabela G1, Apêndice G). Esses dados corroboram os encontrados por Kaur *et al.* (2024) e Kumar, Panda e Singh (2010).

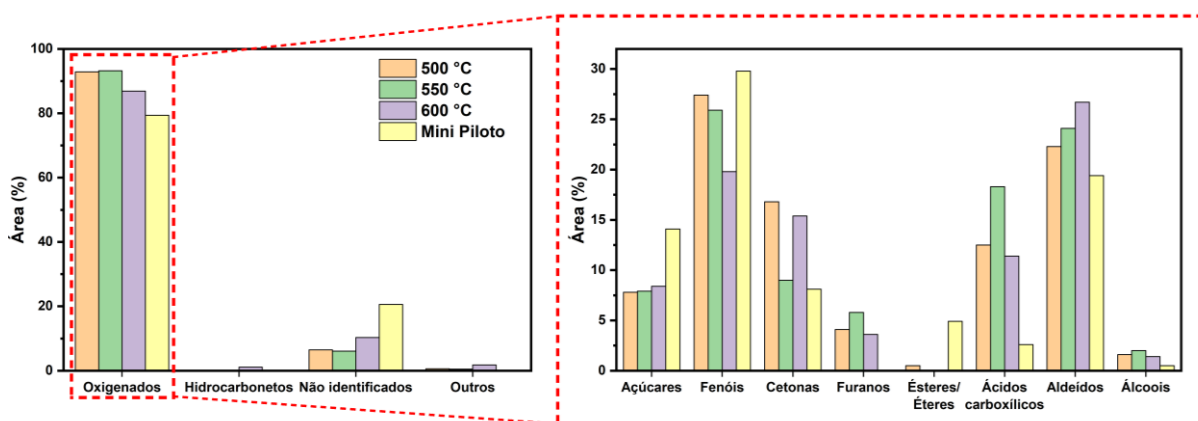
4.6.3 Comparação entre os bio-óleos obtidos da micropirólise e pirólise em escala minipiloto do cavaco de eucalipto

Diferentemente da planta minipiloto de pirólise, o rendimento exato dos produtos da micropirólise não pode ser determinado devido à impossibilidade de coletar bio-óleo do sistema Py-GC/MS. Uma estimativa é feita através das áreas dos Cromatogramas de Íons Totais (TIC) ou também pela razão entre a área e a massa

da biomassa utilizada no experimento. Com isso, a comparação entre esses dois processos foi realizada a partir das análises dos produtos identificados nos TICs unificados das frações leve e pesada do bio-óleo obtido da planta minipiloto e também dos TICs da micropirólise realizadas a 500, 550 e 600 °C.

Todos os compostos foram agrupados inicialmente de forma geral como hidrocarbonetos, oxigenados, não identificados e outros, sendo que os produtos oxigenados também foram agrupados de acordo com sua função orgânica em açúcares, fenóis, cetonas, furanos, ésteres/éteres, ácidos carboxílicos, aldeídos e álcoois (Figura 42).

Figura 42 - Distribuição geral dos produtos no bio-óleo das pirólises nas escalas micro e minipiloto.



Fonte: O Autor (2024).

Da Figura 42, nota-se que a pirólise realizada em escala minipiloto apresentou o menor percentual de produtos oxigenados (~80%). Esse resultado pode ser atribuído à não conversão completa dos materiais voláteis da biomassa, confirmado pela caracterização do biocarvão que mostrou a presença de aproximadamente 30% (em massa) desses materiais. Além disso, cerca de 20% da área dos picos não foram identificadas devido à similaridade com os dados da biblioteca NIST ter sido menor que 80%.

Ainda da Figura 42, é possível observar que não houve formação de hidrocarbonetos na pirólise em escala minipiloto. Isso pode ser atribuído ao baixo tempo de reação, o que impediu a ocorrência de reações secundárias dos vapores pirolíticos (Eschenbacher *et al.* 2020). Por outro lado, a produção de hidrocarbonetos na micropirólise a 600 °C pode ser associada à ocorrência de reações de

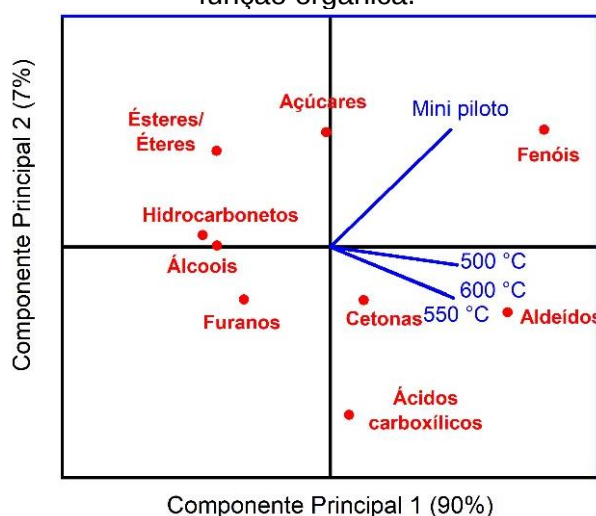
desoxigenação, que são favorecidas a altas temperaturas (Chen *et al.* (2019a); Lup *et al.* (2017a)).

O alto percentual de açúcares na pirólise em escala mini piloto também pode estar associado ao impedimento de reações secundárias, como desidratação, descarboxilação e quebra de ligação glicosídica da celulose e hemicelulose, devido ao curto tempo de reação (Yildiz *et al.* (2016); Lup *et al.* (2017b)). No entanto, esse tempo favoreceu a produção de aldeídos leves primários, como o glioxal e metilglioxal, na pirólise em ambas as escalas, com um aumento na formação de aldeídos secundários como o acetaldeído, na micropirólise a 600 °C, favorecido pelo aumento da temperatura (Chen *et al.* (2019a); Chen *et al.* (2019b)).

O alto percentual de compostos fenólicos em ambas as escalas está relacionado ao alto teor de lignina no cavaco de eucalipto. O maior percentual na pirólise em escala minipiloto indica uma degradação intensa desse constituinte lignocelulósico. A redução do percentual com o aumento da temperatura sugere reações secundárias para formação de ácidos carboxílicos, alquilfenóis e aldeídos (Chen *et al.* 2019a).

Para uma melhor análise dessa escalabilidade, foi feita uma Análise de Componentes Principais (PCA) (Figura 43) considerados o agrupamento dos produtos de acordo com sua função orgânica.

Figura 43 - Gráfico *biplot* (*loading + score*) dos produtos agrupados de acordo com sua função orgânica.



Fonte: O Autor (2024).

A Componente Principal 1 (PC1) descreveu cerca de 90% da variância dos dados e mostrou que a semelhança entre as pirólises se dá pelos percentuais dos compostos fenólicos, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos. Por outro lado, a PC1 mostra a distinção entre os processos de acordo com os percentuais de ésteres/éteres, hidrocarbonetos, álcoois e furanos. O agrupamento das reações de pirólise em escala micro ficou evidente pela PC2 (~7% da variância dos dados), devido aos percentuais de furanos, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos.

A partir dessa análise verificou-se que as pirólises em escala micro e minipiloto seguem uma tendência. Ou seja, é possível estimar os rendimentos dos produtos da pirólise do cavaco de eucalipto em escala minipiloto a partir da pirólise analítica em escala micro. No entanto, a existência de uma pequena discrepância nos percentuais sugere a realização das reações em escalas maiores. Essas discrepâncias também foram observadas por Choi *et al.* (2015), Yildiz *et al.* (2016) e Eschenbacher *et al.* (2020), e foi atribuído a diferentes condições nas análises. Ainda sobre as diferenças observadas, outra hipótese considerada pelos pesquisadores é que na pirólise analítica, os gases condensáveis são analisados imediatamente após a reação de pirólise pelo cromatógrafo, diferentemente do bio-óleo proveniente da planta minipiloto, que passa por processos de coleta, acondicionamento e armazenamento para uma posterior análise GC/MS.

4.6.4 Conclusão

Os resultados da caracterização da biomassa e dos produtos obtidos na pirólise do cavaco de eucalipto em escala minipiloto mostraram o potencial dessa biomassa para a produção de bioenergia. A alta concentração de materiais voláteis e o elevado teor de holocelulose e lignina destacam o eucalipto como uma matéria-prima promissora para a geração de bio-óleo e biocarvão.

A caracterização do biocarvão indicou uma satisfatória eficiência da pirólise, resultando em um produto com alto teor de carbono fixo. No entanto, ajustes no processo precisam ser feitos devido à presença de ~30% (em massa) de materiais voláteis no biocarvão. A caracterização das frações leve e pesada indicou uma semelhança entre os bio-óleos e uma composição rica em compostos oxigenados, com destaque para os compostos fenólicos.

O estudo de escalabilidade mostrou uma semelhança no rendimento dos produtos, sugerindo que as reações em escala minipiloto podem ser estimadas a partir dos resultados da escala micro. No entanto, as diferenças observadas indicam a necessidade da realização de experimentos em escalas maiores para uma melhor otimização.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As caracterizações do bagaço de cana energia, cascas de acácia negra exauridas de taninos, caroço de açaí e cavaco de eucalipto sugerem altos rendimentos de bio-óleo de pirólise devido ao alto teor de materiais voláteis (>74% em massa), indicando que esses resíduos são promissores para geração de bioenergia.

O aumento da temperatura de reação de pirólise dessas biomassas promoveu reações de desoxigenação e favoreceu a produção de hidrocarbonetos, diminuindo o rendimento de compostos oxigenados. De maneira geral, o efeito da temperatura também mostrou que açúcares, furanos, ácidos carboxílicos e fenóis são produtos primários da pirólise da celulose e/ou hemicelulose e lignina dessas biomassas, identificados em temperaturas mais baixas. O aumento da temperatura favoreceu reações de desoxigenação (descarbonilação, descarboxilação, desidratação) que resultou em produtos secundários e terciários como aldeídos, cetonas, álcoois, fenóis ésteres, éteres e hidrocarbonetos.

Os resultados da energia de ativação médias obtidas pelos métodos FR, FWO, KAS e STK, juntamente com os fatores pré-exponenciais, indicaram que o bagaço da cana energia, cascas de acácia negra e caroço de açaí possuem características favoráveis para a conversão em bioenergia e produtos químicos renováveis por meio do processo de pirólise.

O uso de catalisadores de óxidos mistos NiFe, NiCoFe e CoFe na pirólise do caroço de açaí apresentou alta atividade de desoxigenação dos compostos voláteis. Dentre eles, o NiCoFe obteve as menores concentrações de compostos oxigenados, podendo ser atribuída à maior área. Já os catalisadores NiFe e CoFe proporcionaram maiores rendimentos de hidrocarbonetos, sendo que o catalisador CoFe, material com maior acidez, potencializou o rendimento de hidrocarbonetos na faixa da gasolina e o NiFe na faixa de querosene de aviação.

No estudo de escalabilidade da pirólise do caroço de açaí, verificou-se que na bancada há menor teor de açúcares e maiores percentuais de fenóis e ácidos carboxílicos. Já a micropirólise apresentou maior teor de açúcares e cetonas. A rápida taxa de aquecimento e o baixo tempo de residência na micropirólise favorecem a formação de álcoois e cetonas primárias. Essas diferenças na composição dos bio-óleos foram atribuídas às diferentes condições de reação. No entanto, eles

assemelham-se em compostos como aldeídos, fenóis e ésteres, indicando que algumas características são preservadas entre as diferentes escalas de pirólise.

Por fim, o estudo de escalabilidade da pirólise do cavaco de eucalipto nas escalas micro e minipiloto apresentou uma semelhança no rendimento dos produtos, sugerindo que as reações em escala minipiloto podem ser estimadas a partir dos resultados da escala micro. No entanto, as diferenças observadas indicam a necessidade da realização de experimentos em escalas maiores para uma melhor otimização.

REFERÊNCIAS

- AFRAZ, M.; MUHAMMAD, F.; NISAR, J.; SHAH, A.; MUNIR, S.; ALI, G.; AHMAD, A. Production of value added products from biomass waste by pyrolysis: An updated review, **Waste Management Bulletin**, v. 1, n. 4, p. 30–40, 2024.
- ALHUMADE, H.; DA SILVA, J. C. G.; AHMAD M. S.; ÇAKMAN, G.; YILDIZ, A.; CEYLAN, S.; ELKAMEL, A. Investigation of pyrolysis kinetics and thermal behavior of Invasive Reed Canary (*Phalaris arundinacea*) for bioenergy potential. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 140, p. 385–392, 2019.
- AL-RUMAIHI, A.; SHAHBAZ, M.; MCKAY, G.; MACKEY, H.; AL-ANSARI, T. A review of pyrolysis technologies and feedstock: A blending approach for plastic and biomass towards optimum biochar yield. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 167, p. 112715, 2022.
- ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; DI DOMENICO, M.; GALDINO, W. V. D. A.; ANDERSEN, S. L. F.; ALVES, R. F.; DE SENA, R. F. Exploring açai seed (*Euterpe oleracea*) pyrolysis using multi-component kinetics and thermodynamics assessment towards its bioenergy potential. **BioEnergy Research**, v.14, n. 1, p. 209–225, 2021.
- ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; MUMBACH, G. D.; ARIAS, S.; PACHECO, J. G. A.; DI DOMENICO, M.; MARANGONI, C. Valorization of royal palm tree agroindustrial waste via pyrolysis with a focus on physicochemical properties, kinetic triplet, thermodynamic parameters, and volatile products. **Biomass and Bioenergy**, v. 177, p. 106937, 2023.
- ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; MUMBACH, G. D.; DE SENA, R. F.; MACHADO, R. A. F.; MARANGONI, C. Prospection of catole coconut (*Syagrus cearensis*) as a new bioenergy feedstock: insights from physicochemical characterization, pyrolysis kinetics, and thermodynamics parameters. **Renewable Energy**, v. 181, p. 207-218, 2022a.
- ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; MUMBACH, G. D.; DOMENICO, M. D.; BOLZAN, A.; MACHADO, R. A. F.; MARANGONI, C. Evaluating the bioenergy potential of cupuassu shell through pyrolysis kinetics, thermodynamic parameters of activation, and evolved gas analysis with TG/FTIR technique. **Thermochimica Acta**, v. 711, p. 179187, 2022b.
- ALVES, J.L.F.; DA SILVA, J.C.G.; MUMBACH, G.D.; ALVES, R.F.; DE SENA, R.F.; MACHADO, R.A.F.; MARANGONI, C. Potential of macauba endocarp (*Acrocomia aculeate*) for bioenergy production: Multi-component kinetic study and estimation of thermodynamic parameters of activation. **Thermochimica. Acta**, v. 708, p. 179134, 2022c.
- ANSARI, K. B.; KAMAL, B.; BEG, S.; KHAN, M. A. W.; KHAN, M. S.; AL MESFER, M. K.; DANISH, M. Recent developments in investigating reaction chemistry and transport effects in biomass fast pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 150, p. 111454, 2021.

ARCANJO, A. P.; LIBORIO, D. O.; ARIAS, S.; CARVALHO, F. R.; SILVA, J. P.; RIBEIRO, B. D.; DIAS, M. L.; CASTRO, A. M.; FRÉTY, R.; BARBOSA, C. M. B. M.; PACHECO, J. G. A. Chemical Recycling of PET Using Catalysts from Layered Double Hydroxides: Effect of Synthesis Method and Mg-Fe Biocompatible Metals. **Polymers**, v. 15, n. 15, p. 3274, 2023.

ARENAS, C. N.; NAVARRO, M. V.; MARTÍNEZ, J. D. Pyrolysis kinetics of biomass wastes using isoconversional methods and the distributed activation energy model. **Bioresource Technology**, v. 288, p. 121485, 2019.

ARIAS, S.; GONZÁLEZ, J. F.; SOUSA, L. V.; BARBOSA, C. M. B. M.; SILVA, A. O. S.; FRÉTY, R.; PACHECO, J. G. A. Influence of Ni/Al ratio on the fast pyrolysis of myristic acid when adsorbed on unsupported mixed oxides derived from layered double hydroxides. **Catalysis Today**, v. 381, n. 1, p. 181–191, 2021.

ARIAS, S.; VASCOCELOS, D. P.; LIBÓRIO, D. O.; GONZÁLEZ, J. F.; CÂMARA, A. G.; BARBOSA, C. M. B. M.; PACHECO, J. G. A. Hydrogen-free deoxygenation of industrial vegetable oil waste using Ce, Zr-NiAl catalysts for second-generation biofuels production. **Molecular Catalysis**, v. 529, 112554, 2022.

ASSOCIAÇÃO GAÚCHA DE EMPRESAS FLORESTAIS (AGEFLOR), relatório anual 2022. **O Setor de Base Florestal no Rio Grande do Sul 2022, ano base 2021**. Disponível em: <http://www.ageflor.com.br/noticias/wpcontent/uploads/2022/12/anuario-ageflor-2022-web.pdf>. Acesso em: 9 de janeiro de 2023.

ASTM D7582-15. Método de teste padrão para análise imediata de carvão e coque por análise macroscópica termogravimétrica. **ASTM Internacional**, 2015.

BALASUNDRAM, V.; IBRAHIM, N.; KASMANI, R. M.; ISHA, R.; HAMID, M. K. A.; HASBULLAH, H.; ALI, R. R. Catalytic upgrading of sugarcane bagasse pyrolysis vapours over rare earth metal (Ce) loaded HZSM-5: Effect of catalyst to biomass ratio on the organic compounds in pyrolysis oil. **Applied Energy**, v. 220, p. 787–799, 2018.

BARBOSA, J. R.; DE CARVALHO JUNIOR, R. N. Food sustainability trends-How to value the açaí production chain for the development of food inputs from its main bioactive ingredients? **Trends in Food Science & Technology**, v. 124, p. 86–95, 2022.

BOREL, L. D. M. S.; LIRA, T. S.; RIBEIRO, J. A.; ATAÍDE, C. H.; BARROZO, M. A. S. Pyrolysis of brewer's spent grain: kinetic study and products identification. **Industrial Crops and Products**, v. 121, p. 388–395, 2018.

BRASIL. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**, Brasília, DF, v. 11, n. 2, agosto 2023.

BRASIL. Instituto Brasileiro de geografia e estatística, IBGE. **Produção Agrícola Municipal**, Rio de Janeiro, v. 49, p.1-12, 2022.

BRUCE, E. D.; FRÉTY, R.; TEIXEIRA, C. M.; BARBOSA, C. M. B. M.; PACHECO, J. G. A. Thermocatalytic cracking kinetics of myristic acid adsorbed on catalysts with

different acidity. **Catalysis Today**, v. 289, p. 280–288, 2017.

CALIXTO G. Q.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; BRAGA, R. M. Analytical pyrolysis (Py–GC/MS) of corn stover, bean pod, sugarcane bagasse, and pineapple crown leaves for biorefining, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 39, p. 137–146, 2022.

CARLSON T.R.; JAE, J.; LIN, Y. C.; TOMPSETT, G. A.; HUBER, G. W. Catalytic fast pyrolysis of glucose with HZSM-5: The combined homogeneous and heterogeneous reactions. **Journal of Catalysis**, v. 270, n. 1, p. 110–124, 2010.

CARVALHO, D. C.; FERREIRA, N. A.; FILHO, J. M.; PEREIRA, O. P.; SOARES, J. M; OLIVEIRA, A. C. Ni–Fe and Co–Fe binary oxides derived from layered doublehydroxides and their catalytic evaluation for hydrogen production. **Catalysis Today**, v. 250, p. 155–165, 2015.

CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, v. 81, n. 8, p. 1051–1063, 2002.

CHAVES FERNANDES, B. C.; FERREIRA MENDES, K.; DIAS JÚNIOR, A. F.; DA SILVA CALDEIRA, V. P.; DA SILVA TEÓFILO, T. M.; SEVERO SILVA, T.; MENDONÇA, V.; DE FREITAS SOUZA, M.; VALADÃO SILVA, D. Impact of pyrolysis temperature on the properties of eucalyptus wood-derived biochar. **Materials**, v. 13, n. 24, p. 5841, 2020.

CHEN, C.; MIAO, W.; ZHOU, C.; WU, H. Thermogravimetric pyrolysis kinetics of bamboo waste via Asymmetric Double Sigmoidal (Asym2sig) function deconvolution. **Bioresource Technology**, v. 225, p. 48–57, 2017.

CHEN, X.; CHE, Q.; LI, S.; LIU, Z.; YANG, H.; CHEN, Y.; WANG, X.; SHAO, J.; CHEN, H. Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield. **Fuel Processing Technology**, v. 196, p. 106180, 2019a.

CHEN, X.; LI, S.; LIU, Z.; CHEN, Y.; YANG, H.; WANG, X.; CHE, Q.; CHEN, W.; CHEN, H. Pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass components in the presence of CaO. **Bioresource Technology**, v. 287, p. 121493, 2019b.

CHOI, H. S.; CHOI, Y. S.; PARK, H. C. Fast pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass with varying reaction conditions. **Renewable Energy**, v. 42, p. 131–135, 2012.

CHOI, Y. S.; LEE, K. H.; ZHANG, J.; BROWN, R. C.; SHANKS, B. H. Manipulation of chemical species in bio-oil using in situ catalytic fast pyrolysis in both a bench-scale fluidized bed pyrolyzer and micropyrolyzer. **Biomass and Bioenergy**, v. 81, p. 256–264, 2015.

CHONG, C. T.; MONG, G. R.; NG, J. H.; CHONG, W. W. F.; ANI, F. N.; LAM, S. S.; ONG, H. C. Pyrolysis characteristics and kinetic studies of horse manure using thermogravimetric analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 180, p. 1260–1267, 2019.

COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. II. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters**, v. 3, p. 917–920, 1965.

COLPANI, D.; SANTOS, V. O.; ARAUJO, R. O.; LIMA, V. M.; TENÓRIO, J. A.; COLETI, J.; CHAAR, J. S.; DE SOUZA, L. K. C. Bioenergy potential analysis of Brazil nut biomass residues through pyrolysis: Gas emission, kinetics, and thermodynamic parameters. **Cleaner Chemical Engineering**, v. 1, p. 100002, 2022.

DA SILVA, C. M. S.; CARNEIRO, A. D. C. O.; VITAL, B. R.; FIGUEIRÓ, C. G.; DE FREITAS FIALHO, L.; DE MAGALHÃES, M. A.; CARVALHO, A. G.; CÂNDIDO, W. L. (2018). Biomass torrefaction for energy purposes—Definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2426–2432, 2018.

DA SILVA, J. C. G.; ANDERSEN, S. L. F.; COSTA, R. L.; MOREIRA, R. DE F. P. M.; JOSÉ, H. J. Bioenergetic potential of Ponkan peel waste (*Citrus reticulata*) pyrolysis by kinetic modelling and product characterization. **Biomass and Bioenergy**, v. 131, p. 1–9, 2019.

DA SILVA, J. C. G.; DE ALBUQUERQUE, J. G.; GALDINO, W. V. D. A.; DE SENA, R. F.; ANDERSEN, S. L. F. Single-step and multi-step thermokinetic study—Deconvolution method as a simple pathway for describe properly the biomass pyrolysis for energy conversion. **Energy Conversion and Management**, v. 209, p. 112653, 2020.

DAI, L.; WANG, Y.; LIU, Y.; RUAN, R.; HE, C.; YU, Z.; JIANG, L.; ZENG, Z.; TIAN, X. (2019). Integrated process of lignocellulosic biomass torrefaction and pyrolysis for upgrading bio-oil production: A state-of-the-art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 20–36, 2019.

DAI, L.; ZHOU, N.; LI, H.; DENG, W.; CHENG, Y.; WANG, Y.; LIU, Y.; COBB, K.; LEI, H.; CHEN, P.; RUAN, R. Recent advances in improving lignocellulosic biomass-based bio-oil production. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 149, p. 104845, 2020.

DE ALMEIDA, A. D. S. V.; VIEIRA, W. T.; BISPO, M. D.; DE MELO, S. F.; DA SILVA, T. L.; BALLIANO, T. L.; VIEIRA, M. G. A.; SOLETTI, J. I. Caffeine removal using activated biochar from acai seed (*Euterpe oleracea* Mart): Experimental study and description of adsorbate properties using Density Functional Theory (DFT). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104891, 2021.

DE AQUINO, R. V. S.; DE LUCENA, P. G. C.; ARIAS, S.; LANDERS, R.; PACHECO, J. G. A.; DA ROCHA, O. R. S. Influence of terephthalate anion in ZnAl layered double hydroxide on lead ion removal: adsorption, kinetics, thermodynamics and mechanism. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, p. 133404, 2024.

DE CARVALHO, V. S.; TANNOUN, K. Thermal decomposition kinetics modeling of energy cane *Saccharum robustum*. **Thermochimica Acta**, v. 657, p. 56–65, 2017.

DE CASTRO, D. A. R.; DA SILVA RIBEIRO, H. J.; FERREIRA, C. C.; DE ANDRADE CORDEIRO, M.; GUERREIRO, L. H. H.; PEREIRA, A. M.; DOS SANTOS, W. G.;

SANTOS, M. C.; DE CARVALHO, F. B.; SILVA JUNIOR, J. O. C.; OLIVEIRA, R. L.; DUVOISIN, S. BORGES, L. E. P.; MACHADO, N. T. Fractional Distillation of Bio-Oil Produced by Pyrolysis of Açaí (*Euterpe oleracea*) Seeds. London, UK: IntechOpen, p.61, 2019.

DE OLIVEIRA, P. R. S.; TRUGILHO, P. F.; DE OLIVEIRA, T. J. P. Briquettes of acai seeds: characterization of the biomass and influence of the parameters of production temperature and pressure in the physical-mechanical and energy quality. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 6, p. 8549–8558, 2022.

DE OLIVEIRA, T. R.; TANNOUNS, K.; DE LIMA, E. C. T. Pyrolysis of the hybrid energy cane: Thermal decomposition and kinetic modeling using non-isothermal thermogravimetric analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 147, p. 7431–7448, 2022.

DE REZENDE LOCATEL, W.; LAURENTI, D.; SCHUURMAN, Y.; GUILHAUME, N. Ex-situ catalytic upgrading of pyrolysis vapors using mixed metal oxides. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 158, p. 105241, 2021.

DOYLE, C. D. Estimating Isothermal Life from Thermogravimetric Data. **Journal of Applied Polymelt Science**, v. 6, n. 24, p. 639-642, 1962.

ESCHENBACHER, A.; SARAEIAN, A.; SHANKS, B. H.; JENSEN, P. A.; HENRIKSEN, U. B.; AHRENFELDT, J.; JENSEN, A. D. (2020). Insights into the scalability of catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using micro and bench-scale reactors. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 4, n. 7, p. 3780–3796, 2020.

FANG, S.; SHI, C.; JIANG, L.; LI, P.; BAI, J.; CHANG, C. Influence of metal (Fe/Zn) modified ZSM-5 catalysts on product characteristics based on the bench-scale pyrolysis and Py-GC/MS of biomass. **International Journal of Energy Research**, v. 44, n. 7, p. 5455–5467, 2020.

FRETY, R.; SANTOS, M. R.; SALES, R. F.; SILVA, A. O. S.; BARBOSA, C. M. B. M.; PACHECO, J. G. A. Flash Pyrolysis of oleic acid as a model compound adsorbed on supported nickel catalysts for biofuel production. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 12, p. 2433–2443, 2014.

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, p. 183–195, 1964.

FU, S.; CHEN, H.; YANG, J.; YANG, Z. Kinetics of thermal pyrolysis of Eucalyptus bark by using thermogravimetric-Fourier transform infrared spectrometry technique. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 139, p. 3527–3535, 2020.

FURTADO, C. M.; STOLZ, A. D. S.; PINTO, F. L.; MOURA, A. B. D.; MORISSO, F. D. P.; PITARELO, A. P.; RAMOS, L. P.; VON MÜLHEN, C.; RIEGEL-VIDOTTI, I. C. Pyrolygineous liquor produced from *Acacia mearnsii* de wild wood under controlled conditions as a renewable source of chemicals. **Quimica Nova**, v. 38, p. 1068–1074, 2015.

GAMLIEL, D. P.; DU, S.; BOLLAS, G. M.; VALLA, J. A. Investigation of in situ and ex situ catalytic pyrolysis of miscanthus × giganteus using a PyGC–MS microsystem and comparison with a bench-scale spouted-bed reactor. **Bioresource technology**, v. 191, p. 187–196, 2015.

GHORBANNEZHAD, P.; FIROUZABADI, M. D.; GHASEMIAN, A.; WILD, P. J. DE; HEERES, H. J. Sugarcane bagasse ex-situ catalytic fast pyrolysis for the production of Benzene, Toluene and Xylenes (BTX). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 131, p. 1–8, 2018.

GHYSELS, S.; ESTRADA, A.; VANDERHAEGHEN, L.; ROUSSEAU, D.; DUMOULIN, A.; BACKX, S.; MANGELINCKX, S.; RONSSE, F. Levoglucosenone, furfural and levomannosan from mannan-rich feedstock: A proof-of-principle with ivory nut. **Chemical Engineering Journal**, v. 451, p. 138486, 2023.

GIESBRECHT B. M.; COLDEBELLA, R.; GENTIL, M.; NUNES, G. R. S.; FINGER M. R.; JARDIM, J. M.; PEDRAZZI, C.; CARDOSO G. V. The performance of *Acacia mearnsii* De Wild for kraft pulping. **Cienc Florest**, v. 32, p. 266–286, 2022.

GRAMS, J.; JANKOWSKA, A.; GOSCIANSKA, J. Advances in design of heterogeneous catalysts for pyrolysis of lignocellulosic biomass and bio-oil upgrading. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 362, p. 112761, 2023.

GUERREIRO, L. H. H.; BAIA, A. C. F.; ASSUNÇÃO, F. P. D. C.; RODRIGUES, G. D. O.; LOPES E OLIVEIRA, R.; DUVOISIN JUNIOR, S.; PEREIRA, A. M.; DE SOUZA, E. M. P.; MACHADO, N. T.; DE CASTRO, D. A. R.; SANTOS, M. C. (2022). Investigation of the Adsorption Process of Biochar Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) Seeds Produced by Pyrolysis. **Energies**, v.15, n. 17, p. 6234, 2022.

GUIMARÃES, H. R.; TANNOUS, K. Influence of torrefaction on the pyrolysis of energy cane. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 139, p. 2221–2233, 2020.

GUPTA, J.; PAPADIKIS, K.; KONYSHEVA, E. Y.; LIN, Y.; KOZHEVNIKOV, I. V.; LI, J. CaO catalyst for multi-route conversion of oakwood biomass to value-added chemicals and fuel precursors in fast pyrolysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 285, p. 119858, 2021.

GUPTA, S.; LANJEWAR, R.; MONDAL, P. Enhancement of hydrocarbons and phenols in catalytic pyrolysis bio-oil by employing aluminum hydroxide nanoparticle based spent adsorbent derived catalysts. **Chemosphere**, v. 287, p. 132220, 2022.

HAFID, H. S.; OMAR, F. N.; ZHU, J.; WAKISAKA, M. Enhanced crystallinity and thermal properties of cellulose from rice husk using acid hydrolysis treatment. **Carbohydrate polymers**, v. 260, p. 117789, 2021.

HAVILAH, P. R.; SHARMA, P. K.; GOPINATH, M. Combustion characteristics and kinetic parameter estimation of *Lantana camara* by thermogravimetric analysis. **Biofuels**, v. 10, n. 3, p. 365–372, 2016.

HEHNEN, T.; ARNOLD, L. PMMA Pyrolysis Simulation – from Micro- to Real-Scale. **Fire safety journal**, v. 141, p. 103926, 2023.

HEIDARI, A.; KHAKI, E.; YOUNESI, H.; LU, H. R. Evaluation of fast and slow pyrolysis methods for bio-oil and activated carbon production from eucalyptus wastes using a life cycle assessment approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 241, p. 118394, 2019.

HENKEL, C.; MULEY, P. D.; ABDOLLAHI, K. K.; MARCULESCU, C.; BOLDOR, D. Pyrolysis of energy cane bagasse and invasive Chinese tallow tree (*Triadica sebifera*, L.) biomass in an inductively heated reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 109, p. 175–183, 2016.

HIDAYAT S.; BAKAR, M. S. A.; AHMED, A.; IRYANI, D. A.; HUSSAIN, M.; JAMIL, F.; PARK, Y. K. Comprehensive kinetic study of *Imperata Cylindrica* pyrolysis via Asym2sig deconvolution and combined kinetics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 156, p. 105133, 2021.

HOANG, A. T.; ONG, H. C.; FATTAH, I. R.; CHONG, C. T.; CHENG, C. K.; SAKTHIVEL, R.; OK, Y. S. Progress on the lignocellulosic biomass pyrolysis for biofuel production toward environmental sustainability. **Fuel Processing Technology**, v. 223, p. 106997, 2021.

HOMMES, A.; HEERES, H. J.; YUE, J. Catalytic Transformation of Biomass Derivatives to Value-Added Chemicals and Fuels in Continuous Flow Microreactors. **ChemCatChem**, v. 11, p. 4671–4708, 2019.

IBÁ – **Indústria Brasileira de Árvores**. Relatório anual, Itaim Bibi, 2022.

KAUR R.; KUMAR, A.; BISWAS, B.; KRISHNA, B. B., ROUT, P. K.; BHASKAR, T. Py-GC/MS and pyrolysis studies of eucalyptus, mentha, and palmarosa biomass. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 14, n. 4, p. 5319–5330, 2024.

KE, L.; WU, Q.; ZHOU, N.; XIONG, J.; YANG, Q.; ZHANG, L.; WANG, Y.; DAI, L.; ZOU, R.; LIU, Y.; RUAN, R.; WANG, Y. Lignocellulosic biomass pyrolysis for aromatic hydrocarbons production: Pre and in-process enhancement methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 165, p. 112607, 2022.

KUMAR R.; STREZOV, V.; WELDEKIDAN, H.; HE, J.; SINGH, S.; KAN, T.; DASTJERDI, B. Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: A review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels, **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v. 123, p. 109763, 2020.

KUMAR, G.; PANDA, A. K.; SINGH, R. K. Optimization of process for the production of bio-oil from eucalyptus wood. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 38, n. 2, p. 162–167, 2010.

LANDON, J.; DEMETER, E.; NILAY, I.; KETURAKIS, C.; WACHS, I. E.; VASIC, R.; FRENKEL, A. I.; KITCHIN, J. R. Spectroscopic characterization of mixed Fe–Ni oxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline electrolytes. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 8, p. 1793–1801, 2012.

LEI, C.; PI, M.; KUANG, P.; GUO, Y.; ZHANG, F. Organic dye removal from aqueous solutions by hierarchical calcined Ni-Fe layered double hydroxide: Isotherm, kinetic and mechanism studies. **Journal of colloid and interface science**, v. 496, p. 158–

166, 2017.

LI, M.; ZHANG, D.; JIANG, L. Development of multi-scale pyrolysis and combustion model for fir wood. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 148, n. 20, p. 10549–10555, 2023.

LI, W.; ZHU, Y.; LI, S.; LU, Y.; WANG, J.; ZHU, K.; CHEN, J.; ZHENG, Y.; ZHENG, Z. Catalytic fast pyrolysis of cellulose over $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ catalysts to produce aromatic hydrocarbons: Analytical Py-GC $\times$ GC/MS. **Fuel processing technology**, v. 205, p. 106438, 2020.

LIBORIO D. O.; GONZÁLEZ, J. F.; ARIAS, S.; MUMBACH, G. D.; ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; SILVA, J. M. F.; BARBOSA, C. M. B. M.; CARVALHO, F. R.; SOARES, R. R.; SIMÕES, D. A.; PACHECO, J. G. A. Pyrolysis of energy cane bagasse: investigating kinetics, thermodynamics, and effect of temperature on volatile products. **Energies**, v. 16, p. 5669, 2023.

LIN, J.; SUN, S.; LUO, J.; CUI, C.; MA, R.; FANG, L.; LIU, X. Effects of oxygen vacancy defect on microwave pyrolysis of biomass to produce high-quality syngas and bio-oil: Microwave absorption and in-situ catalytic. **Waste Management**, v. 128, p. 200–210, 2021.

LIN, Y. Y.; CHEN, W. H.; COLIN, B.; PETRISSANS, A.; QUIRINO, R. L.; PETRISSANS, M. Thermodegradation characterization of hardwoods and softwoods in torrefaction and transition zone between torrefaction and pyrolysis. **Fuel**, v. 310, p. 122281, 2022.

LIU, Q.; HE, W. Q.; AGUEDO, M.; XIA, X.; BAI, W. B.; DONG, Y. Y.; SONG, J. Q.; RICHEL, A.; GOFFIN, D. Microwave-assisted alkali hydrolysis for cellulose isolation from wheat straw: Influence of reaction conditions and non-thermal effects of microwave. **Carbohydrate Polymers**, v. 253, p. 117170, 2021a.

LIU, Y.; ZHENG, X.; TAO, S.; HU, L.; ZHANG, X.; LIN, X. Process optimization for deep eutectic solvent pretreatment and enzymatic hydrolysis of sugar cane bagasse for cellulosic ethanol fermentation. **Renewable Energy**, v. 177, p. 259–267, 2021b.

LOPES, D.; ZOTIN, F.; PALACIO, L. A. Copper-nickel catalysts from hydrotalcite precursors: The performance in NO reduction by CO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 237, p. 327–338, 2018.

LUP, A. N. k.; ABNISA, F.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. A review on reactivity and stability of heterogeneous metal catalysts for deoxygenation of bio-oil model compounds. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 56, p. 1–34, 2017a.

LUP, A. N. k.; ABNISA, F.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. A review on reaction mechanisms of metal-catalyzed deoxygenation process in bio-oil model compounds. **Applied Catalysis A: General**, v. 541, p. 87–106, 2017b.

MA, Z.; CHEN, D.; GU, J.; BAO, B.; ZHANG, Q. Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods. **Energy Convers Manag**, v. 89, p. 251–259, 2015.

- MANMEEN, A.; KONGJAN, P.; PALAMANIT, A.; JARIYABOON, R. Biochar and pyrolysis liquid production from durian peel by using slow pyrolysis process: Regression analysis, characterization, and economic assessment. **Industrial Crops and Products**, v. 203, p. 117162, 2023.
- MARINHO, N. P.; KLOCK, U.; LENGOWSKI, E. C.; MUÑIZ, G. I. B. D.; ZAMARIAN, E. H. C. Characteristics of the Kraft Pulp Extracted from Black-Wattle Species in Papermaking. **Floresta e Ambiente**, v. 24, 2017.
- MARTÍNEZ, M. G.; FLOQUET, P.; DUPONT, C.; PEREZ, D. S.; MEYER, X. M. Assessing the impact of woody and agricultural biomass variability on its behaviour in torrefaction through Principal Component Analysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 134, p. 105474, 2020.
- MAYER, F. M.; TEIXEIRA, C. M.; PACHECO, J. G. A.; DE SOUZA, C. T.; BAUER, D. V.; CARAMÃO, E. B.; ESPÍNDOLA, J. DA S.; TRIERWEILER, J. O.; LOPEZ, O. W. P.; ZINI, C. A. Characterization of analytical fast pyrolysis vapors of medium-density fiberboard (MDF) using metal-modified HZSM-5. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 136, p. 87–95, 2018.
- MEHMOOD MA, AHMAD MS, LIU Q, LIU C-G, TAHIR MH, ALOQBI AA, TARBIAH, N. I.; ALSUFIANI, H. M.; GULL, M. *Helianthus tuberosus* as a promising feedstock for bioenergy and chemicals appraised through pyrolysis, kinetics, and TG-FTIR-MS based study. **Energy Conversion and Management**, v. 194, p. 37–45, 2019.
- MENDOZA-MARTINEZ, C.; SERMYAGINA, E.; SAARI, J.; RAMOS, V. F.; VAKKILAINEN, E.; CARDOSO, M.; ROCHA, E.P.A. Fast oxidative pyrolysis of eucalyptus wood residues to replace fossil oil in pulp industry. **Energy**, v. 263, p. 126076, 2023.
- MIRANDA, N. T.; MOTTA, I. L.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. W. Sugarcane bagasse pyrolysis: A review of operating conditions and products properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 149, p. 111394, 2021.
- MISHRA, G.; KUMAR, J.; BHASKAR, T. Kinetic studies on the pyrolysis of pinewood. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 282–288, 2015.
- MOINE, E. C.; GROUNE, K.; EL HAMIDI, A.; KHACHANI, M.; HALIM, M.; ARSALANE, S. Multistep process kinetics of the non-isothermal pyrolysis of Moroccan Rif oil shale. **Energy**, v. 115, n. 1, p. 931–941, 2016.
- MULLEN C. A.; BOATENG, A. A. Production of aromatic hydrocarbons via catalytic pyrolysis of biomass over Fe-modified HZSM-5 zeolites, **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, n. 7, p. 1623-1631, 2015.
- MULLEN C. A.; TARVES, P. C.; RAYMUNDO, L. M.; SCHULTZ, E. L.; BOATENG, A. A.; TRIERWEILER, J. O. Fluidized bed catalytic pyrolysis of eucalyptus over HZSM-5: effect of acid density and gallium modification on catalyst deactivation, **Energy & Fuels**, v. 32, n. 2, p. 1771–1778, 2018.
- MUMBACH, G. D.; ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; DI DOMENICO, M.; ARIAS, S., PACHECO, J. G. A.; MARANGONI, C.; MACHADO, R. A. F.; BOLZAN, A.

Prospecting pecan nutshell pyrolysis as a source of bioenergy and bio-based chemicals using multicomponent kinetic modeling, thermodynamic parameters estimation, and Py-GC/MS analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 153, p. 111753, 2022a.

MUMBACH, G. D.; ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; DI DOMENICO, M.; MARANGONI, C.; MACHADO, R. A. F.; BOLZAN, A. Investigation on prospective bioenergy from pyrolysis of butia seed waste using TGA-FTIR: Assessment of kinetic triplet, thermodynamic parameters and evolved volatiles. **Renewable Energy**, v. 191, p. 238-250, 2022b.

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

NAM H. V., TAM, T. T.; THO, V. D. S. Kinetic modeling of thermal decomposition of sugarcane bagasse in the inert gas environment. **Vietnam Journal of Chemistry**, v. 57, n. 5, p. 574–580, 2019.

NAVARRO, R. M.; GUIL-LOPEZ, R.; FIERRO, J. L. G.; MOTA, N.; JIMÉNEZ, S.; PIZARRO, P.; CORONADO, J. M.; SERRANO, D. P. Catalytic fast pyrolysis of biomass over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcite-like precursors: Influence of Mg/Al ratio. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 134, 362-370, 2018.

PADILHA J.F.; FRETY, R.; SANTOS, A. P.; PONTES, L. A. M.; SANTOS, M. R.; ARIAS, S.; PACHECO, J. G. A. Deoxygenation of oleic acid methyl ester in FCC process conditions over protonated and sodium exchanged Y and ZSM-5 zeolites, **Waste and Biomass Valorization**, v. 13, p. 185–194, 2022.

PAN, D.; GE, S.; ZHAO, J.; SHAO, Q.; GUO, L.; ZHANG, X.; LIN, J.; XU, G.; GUO, Z. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of mixed-metal oxides derived from NiCoFe ternary layered double hydroxides. **Dalton Transaction**, v. 29, p. 9765-9778, 2018.

PENZIK, M. V.; KOZLOV A. N.; ZHANG, S.; BADENKO, V. V.; SOSNOVSKY, I. K.; SHAMANSKY, V. A. A segmental analysis of pyrolysis of woody biomass. **Thermochim Acta**, v. 711, p. 179209, 2022.

POKHREL, P.; RAJAN, N.; JIFON, J.; ROONOEY, W.; JESSUP, R.; DA SILVA, J.; ENCISO, J.; ATTIA, A. Evaluation of the DSSAT-CANEGRO model for simulating the growth of energy cane (*Saccharum* spp.), a biofuel feedstock crop. **Crop Science**, v. 62, p. 466–478, 2021.

PRASETIAWAN, H.; FARDHYANTI, D. S.; FATRISARI, W.; HADIYANTO, H. Preliminary study on the bio-oil production from multi feed-stock biomass waste via fast pyrolysis process. **Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences**, v. 103, n. 2, p. 216–227, 2023.

QIU, M.; LIU, L.; LING, Q.; CAI, Y.; YU, S.; WANG, S.; FU, D.; HU, B.; WANG, X. Biochar for the removal of contaminants from soil and water: a review. **Biochar**, v. 4, n. 1, p. 19, 2022.

RASAM, S.; HAGHIGHI, A. M.; AZIZI, K.; SORIA-VERDUGO, A.; MORAVEJI, M. K. Thermal behavior, thermodynamics and kinetics of co-pyrolysis of binary and ternary mixtures of biomass through thermogravimetric analysis. **Fuel**, v. 280, p. 118665, 2020.

REHMAN A.; NAZIR, G.; HEO, K.; HUSSAIN, S.; IKRAM, M.; AKHTER, Z.; ALGARADAH, M. M.; MAHMOOD, Q.; FOUADA, A. M. A focused review on lignocellulosic biomass-derived porous carbons for effective pharmaceuticals removal: Current trends, challenges and future prospects, **Separation and Purification Technology**, v. 330, n. A, p. 125356, 2024.

Riegel I., Moura, A. B. D.; Morisso, F. D. P.; Mello, F. S. Thermogravimetric analysis of the pyrolysis of *Acacia mearnsii* de Wild. harvested in Rio Grande do Sul, Brazil, **Revista Árvore**, v. 32, n. 3, p. 533–543, 2008.

RIJO, B.; DIAS, A. P. S.; RAMOS, M.; AMEIXA, M. Valorization of forest waste biomass by catalyzed pyrolysis. **Energy**, v. 243, p. 122766, 2022.

ROBINSON, A. M.; HENSLEY, J. E.; MEDLIN, J. W. Bifunctional catalysts for upgrading of biomass-derived oxygenates: A review. **ACS Catalysis**, v. 6, p. 5026–5043, 2016.

RODRÍGUEZ-MACHÍN, L.; ARTEAGA-PÉREZ, L. E.; MANRIQUE, R.; PALA, M.; FEYS, J.; GHYSELS, S.; PRINS, W.; RONSSE, F. The effect of citric acid pretreatment on composition and stability of bio-oil from sugar cane residues using a continuous lab-scale pyrolysis reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 175, p. 106183, 2023.

SABINO, J.; LIBORIO, D. O.; ARIAS, S.; GONZÁLEZ, J. F.; BARBOSA, C. M. B. M.; CARVALHO, F. R.; FRET, R.; BARROS, I. C. L.; PACHECO, J. G. A. Hydrogen-free deoxygenation of oleic acid and industrial vegetable oil waste on CuNiAl catalysts for biofuel production. **Energies**, v. 16, n. 17, p. 6131, 2023.

SANGARÉ D; BOSTYN, S; MOSCOSA-SANTILLAN, M; GARCÍA-ALAMILLA, P; BELANDRIA, V; GÖKALP, I. Comparative pyrolysis studies of lignocellulosic biomasses: online gas quantification, kinetics triplets, and thermodynamic parameters of the process. **Bioresource Technology**, v. 346, p. 126598, 2022.

SANTOS M. R.; SALES, R. F.; SILVA, A. O. S.; TEIXEIRA, C. M.; PACHECO, J. G. A.; FRET, R. Flash pyrolysis of myristic acid adsorbed on supported nickel catalysts for biofuel production. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 119, p. 1875–1885, 2015.

SANTOS, V. O., Queiroz, L. S., Araujo, R. O., Ribeiro, F. C., Guimarães, M. N., da Costa, C. E., ... & de Souza, L. K. (2020). Pyrolysis of acai seed biomass: kinetics and thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology Reports**, 12, 100553.

SANTOS, V. O.; ARAUJO, R. O.; RIBEIRO, F. C.; QUEIROZ, L. S.; GUIMARÃES, M. N.; COLPANI, D.; DA COSTA, C. E. F.; CHAAR, J. S.; DE SOUZA, L. K. Non-isothermal kinetics evaluation of buriti and inaja seed biomass waste for pyrolysis

thermochemical conversion technology. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, p. 1–17, 2021.

SATO, M. K.; DE LIMA, H. V.; COSTA, A. N.; RODRIGUES, S.; MOONEY, S. J.; CLARKE, M.; PEDROSO, A. J. S.; DE FREITAS MAIA, C. M. B. Biochar as a sustainable alternative to açai waste disposal in Amazon, Brazil. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 139, p. 36–46, 2020.

SATO, M. K.; DE LIMA, H. V.; COSTA, A. N.; RODRIGUES, S.; PEDROSO, A. J. S.; DE FREITAS MAIA, C. M. B. Biochar from Acai agroindustry waste: Study of pyrolysis conditions. **Waste Management**, 96, p. 158–167, 2019.

SCHMAL, M. Catálise Heterogênea. Ed. 1, Rio de Janeiro, **Synergia**, 2011.

SETTER, C.; COSTA, K. L. S.; DE OLIVEIRA, T. J. P.; MENDES, R. F. The effects of kraft lignin on the physicommechanical quality of briquettes produced with sugarcane bagasse and on the characteristics of the bio-oil obtained via slow pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 210, p. 106561, 2020.

SHARMA, A.; KUMAR, A. A.; MOHANTY, B.; SAWARKAR, A. N. Critical insights into pyrolysis and co-pyrolysis of poplar and eucalyptus wood sawdust: Physico-chemical characterization, kinetic triplets, reaction mechanism, and thermodynamic analysis. **Renewable Energy**, v. 210, p. 321–334, 2023.

SHENG J.; XU, J.; QIN, B.; JIANG, H. Three-dimensional flower-like magnetic CoFe-LDHs/CoFe₂O₄ composites activating peroxydisulfate for high efficient degradation of aniline. **Journal of Environmental Management**, v. 310, p. 114693, 2022.

SMITH, A.; KEANE, A.; DUMESIC, J. A.; Huber, G. W.; ZAVALA, V. M. A machine learning framework for the analysis and prediction of catalytic activity from experimental data. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 263, p. 118257, 2020.

SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 223–229, 2012.

STARINK M. J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: A comparison of the accuracy of isoconversion methods. **Thermochimica Acta**, v. 404, p. 163–176, 2003.

SUN, C.; YANG, Z.; ZHENG, Z.; LI, W.; TAN, H.; HUANG, Y.; ZHANG, Y. EXPLORING. How lignin promoting the co-pyrolysis with polylactic acid: Artificial neural network modeling, kinetic analysis and product distribution. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 35, p. e00549, 2023.

TAPPI T 203 cm-99. Alfa, beta e gama-celulose na madeira e celulose. **Métodos de teste TAPPI – Associação Técnica da Indústria de Papel e Celulose**. Peachtree Corners, GA, Estados Unidos da América, 2009.

TAPPI T 204 cm-97. Extrativos solventes de madeira e celulose. **Métodos de teste TAPPI – Associação Técnica da Indústria de Papel e Celulose**. Peachtree Corners, GA, Estados Unidos da América, 1997.

TAPPI T222 om-02. Lignina insolúvel em ácido em madeira e celulose. **Métodos de teste TAPPI – Associação Técnica da Indústria de Papel e Celulose**. Peachtree Corners, GA, Estados Unidos da América, 2002.

TEIXEIRA CARDOSO, A. R.; CONRADO, N. M.; KRAUSE, M. C.; BJERK, T. R.; KRAUSE, L. C.; CARAMÃO, E. B. Chemical characterization of the bio-oil obtained by catalytic pyrolysis of sugarcane bagasse (industrial waste) from the species *Erianthus Arundinaceus*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 2, p. 102970, 2019.

TEIXEIRA, C. M.; FRÉTY, R.; BARBOSA, C B. M.; SANTOS, M. R.; BRUCE, E. D.; PACHECO, J. G. A. Mo influence on the kinetics of jatropha oil cracking over Mo/HZSM-5 catalysts. **Catalysis Today**, v. 279, p. 202-208, 2017.

TÉLLEZ, J. F.; SILVA, M. P.; SIMISTER, R.; GOMEZ, L. D.; FUERTES, V. C.; DE PAOLI, J. M.; MOYANO, E. L. Fast pyrolysis of rice husk under vacuum conditions to produce levoglucosan. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 156, p. 105105, 2021.

TONNOIR, H.; HUO, D.; CANEVESI, R. L. S.; FIERRO, V.; CELZARD, A.; JANOT, R.; Tannin-based hard carbons as high-performance anode materials for sodium-ion batteries, **Materials Today Chemistry**, v. 23, p. 100614, 2022.

TORRES-HERRADOR, F.; COHEUR, J.; PANERAI, F.; MAGIN, T. E.; ARNST, M.; MANSOUR, N. N.; BLONDEAU, J. Competitive kinetic model for the pyrolysis of the phenolic impregnated carbon ablator. **Aerospace Science and Technology**, v. 100, p. 105784, 2020.

VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; CRIADO, J. M.; PEREZ-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, p. 1-19, 2011.

VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; FAVERGEON, L.; KOGA, N.; MOUKHINA, E.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; SBIRRAZZUOLI, N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics. **Thermochimica Acta**, v. 689, p. 178597, 2020.

WANG, F.; XU, H.; YU, S.; ZHU, H.; DU, Y.; ZHANG, Z.; YOU, C.; JIANG, X.; JIANG, J. Fe-promoted Ni catalyst with extremely high loading and oxygen vacancy for lipid deoxygenation into green diesel. **Renewable Energy**, v. 197, p. 40–49, 2022.

WANG, S.; DAI, G.; YANG, H.; LUO, Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 33–86, 2017.

WANG, S.; PERSSON, H.; YANG, W.; JÖNSSON, P. G. Pyrolysis study of hydrothermal carbonization-treated digested sewage sludge using a Py-GC/MS and a bench-scale pyrolyzer. **Fuel**, v. 262, p. 116335, 2020a.

WANG, Z.; HE, X.; YAN, L.; WANG, J.; HU, X.; SUN, Q.; ZHANG, H. Enhancing enzymatic hydrolysis of corn stover by twin-screw extrusion pretreatment. **Industrial Crops and Products**, v. 143, p. 111960, 2020b.

XIN, X.; PANG, S.; MERCADER, F. M.; TORR, K. M. The effect of biomass pretreatment on catalytic pyrolysis products of pine wood by Py-GC/MS and principal component analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 138, p. 145-153, 2019.

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.

YAO, Z.; CAI, D.; CHEN, X.; SUN, Y.; JIN, M.; QI, W.; DING, J. Thermal behavior and kinetic study on the co-pyrolysis of biomass with polymer waste. **Biomass Convers. Biorefinery**, v. 14, n. 2, p. 1651–1662, 2024.

YILDIZ, G.; RONSSE, F.; VERCRUYSSSE, J.; DAELS, J.; TORAMAN, H. E.; VAN GEEM, K. M.; MARIM, G. B.; DUREN, R.; PRINS, W. In situ performance of various metal doped catalysts in micro-pyrolysis and continuous fast pyrolysis. **Fuel processing technology**, v. 144, p. 312–322, 2016.

YOGALAKSHMI K. N.; POORNIMA, D. T.; SIVASHANMUGAM, P.; KAVITHA, S.; KANNAH, R. Y.; VARJANI, S.; ADISHKUMAR, S.; KUMAR, G.; BANU, J. R. Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 286, p. 131824, 2022.

YOKOYAMA, T.; KADLA, J. F.; CHANG, H. M. Microanalytical method for the characterization of fiber components and morphology of woody plants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 5, p. 1040–1044, 2002.

ZAHOOR; WANG, W.; TAN, X.; IMTIAZ, M.; WANG, Q.; MIAO, C.; YUAN, Z.; ZHUANG, X. Rice straw pretreatment with KOH/urea for enhancing sugar yield and ethanol production at low temperature. **Industrial Crops and Products**, v. 170, p. 113776, 2021.

ZIAEI-RAD, Z.; FOOLADI, J.; PAZOUKI, M.; GUMMADI, S. N. Lignocellulosic biomass pre-treatment using low-cost ionic liquid for bioethanol production: An economically viable method for wheat straw fractionation. **Biomass and Bioenergy**, v. 151, p. 106140, 2021.

APÊNDICE A – PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os valores das massas dos reagentes foram calculados estequiometricamente através da fórmula geral $[M_1^{+2}M_x^{+3}(OH)_2]^{x+} \left[(A)^{\frac{2-}{2}}-m \cdot H_2O \right]$, em que M^{2+} e M^{3+} representam respectivamente cátions metálicos divalente e trivalentes, A^{n-} é o ânion de compensação com carga n e x (mol) são frações molares.

As massas dos reagentes (metais, fontes de hidroxila e ânion tereftalato) foram obtidas através da fórmula $m(g) = n \cdot \frac{MM}{10 \cdot \text{Pureza}}$, tal que n é fração molar de cada reagente, MM é a massa molar ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), P é a pureza do reagente (%) (informações obtidas no rótulo dos reagentes) e 10 é o fator de redução de massa do reagente.

Na Tabela A1 encontram-se as massas dos reagentes calculadas para todos os precursores sintetizados.

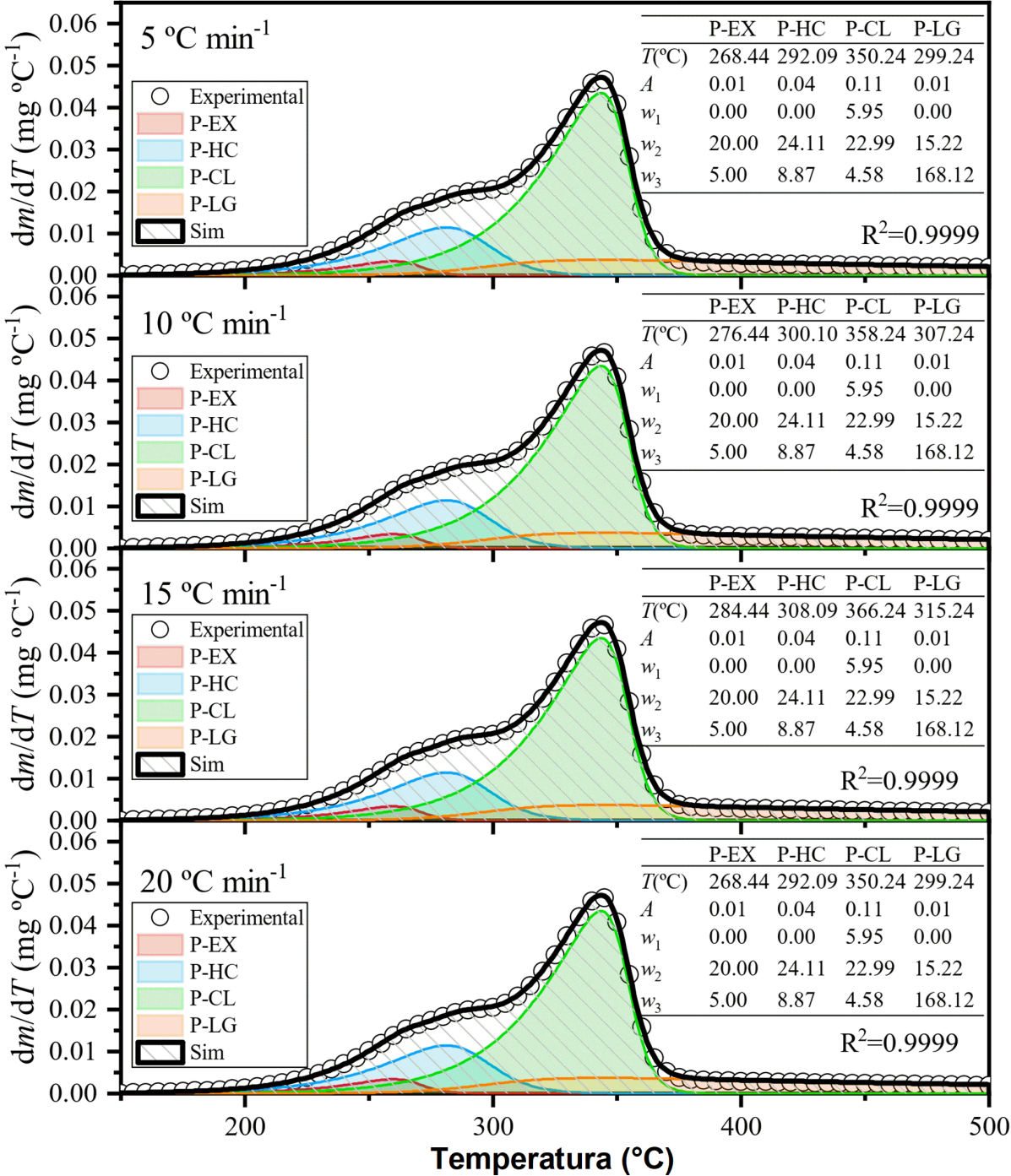
Tabela 10: Massas dos reagentes utilizados nas sínteses dos catalisadores

Catalisador	Nitrato de Níquel (g)	Nitrato de Cobalto (g)	Nitrato de Ferro (g)	Hidróxido de Sódio (g)	Ácido Tereftálico (g)
NiFe	8,9023	-	28,8571	8,0645	6,5265
NiCoFe	4,4512	4,4545	28,8571	8,0645	6,5265
CoFe	-	8,9091	28,8571	8,0645	6,5265

Fonte: O Autor (2024).

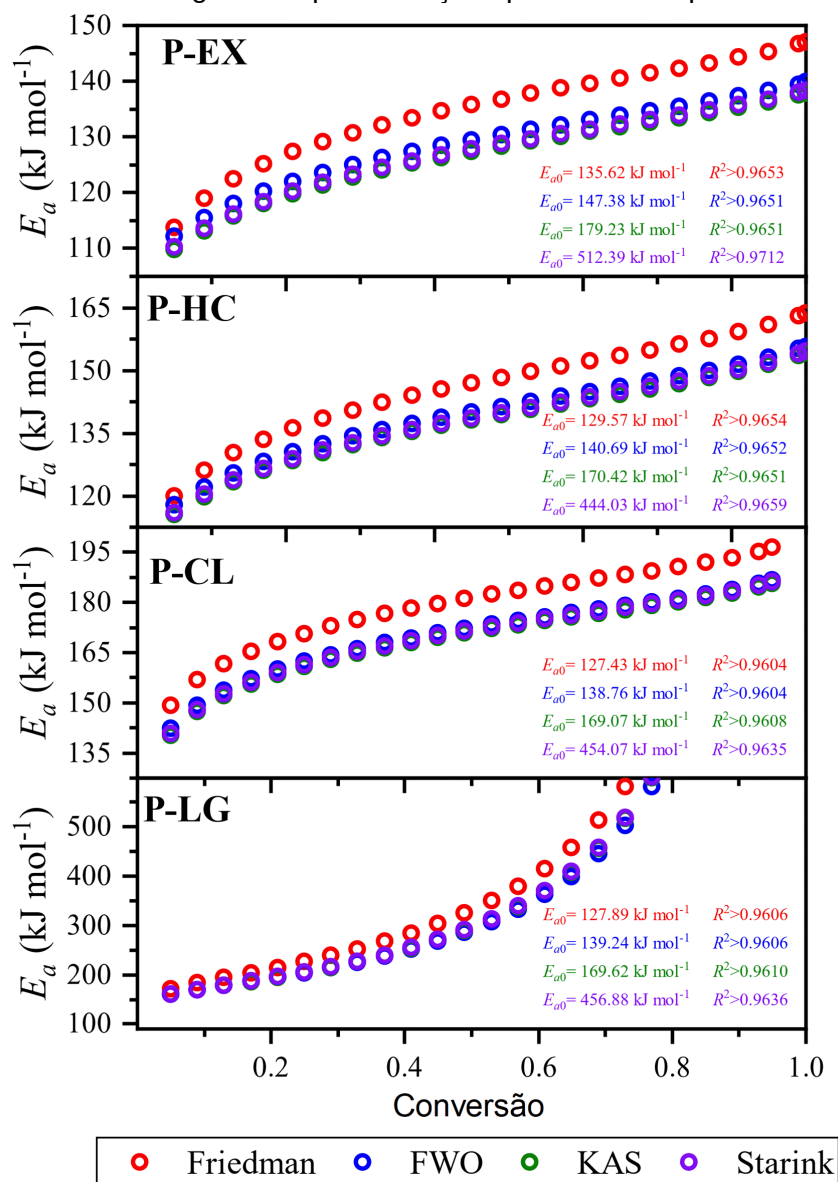
APÊNDICE B – MATERIAL DE SUPORTE À SEÇÃO 4.1

Figura B1 – Deconvolução dos picos de DTG para a pirólise do bagaço de cana energia por meio da função Asym2Sig para cada pseudocomponente nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹.



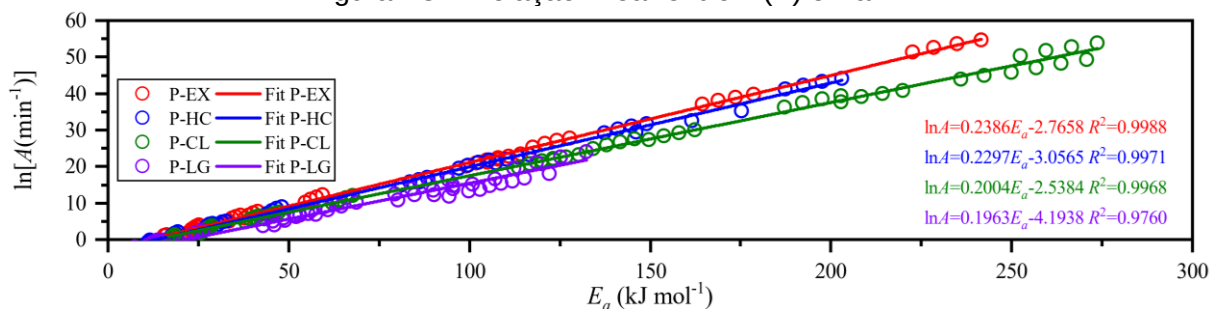
Fonte: O Autor (2024).

Figura B2 – Perfil da energia de ativação ao longo da conversão para a pirólise do bagaço de cana energia com quatro reações paralelas independentes.



Fonte: O Autor (2024).

Figura B3 – Relação linear entre $\ln(A)$ e E_a



Fonte: O Autor (2024).

Tabela B1 – Compostos identificados no bio-óleo da micropirólise rápida térmica do bagaço de cana energia nas temperaturas 500, 550, 600 e 650 °C

Nº	Tempo de retenção (min)	Composto	500 °C	550 °C	600 °C	650 °C
2	4,425	Acetaldeído	0,0	2,4	3,8	16,1
3	4,627	Glicoxal	4,2	3,2	4,8	0,0
4	4,992	Acetona	10,4	13,7	15,4	0,0
	5,025	3-Metil-1-buteno	0,0	0,0	0,0	1,0
	5,085	Metilglioxal	8,9	0,4	10,1	18,3
	5,189	Butano	0,0	0,0	0,0	15,4
	5,346	trans-1,2-Dimetilciclopropano	0,0	0,0	0,0	1,7
5	5,348	1,3-Ciclopentadieno	0,7	1,3	1,4	0,8
	5,496	Ciclopenteno	0,0	0,0	0,4	0,5
	5,550	1,4-Pentadieno	0,0	0,0	0,5	0,7
6	5,914	Metil vinil cetona	0,0	8,0	8,1	0,0
7	5,971	2,3-Butanediona	5,3	0,0	0,0	0,0
	5,978	Metacroleína	0,0	0,0	0,0	0,4
	6,055	2-Butanona	0,0	2,2	0,0	1,1
	6,155	3-Metilfurano	0,0	0,9	0,7	0,7
8	6,178	Ácido acético	9,8	5,8	4,3	0,0
	6,192	Metiletilacetona	0,0	0,0	0,0	12,1
	6,417	3-Pentanona	0,0	0,0	1,2	0,0
	7,121	1,4-Ciclo hexadieno	0,0	0,0	0,0	0,3
9	7,141	2,3-Dihidrofurano	0,6	1,1	1,0	0,0
	7,250	2-Butenal	0,3	0,5	0,4	0,3
	7,332	(Z)-1,3-Butadien-1-ol	0,0	0,0	0,0	0,8
10	7,434	Benzeno	1,0	2,4	2,5	1,2
	7,442	1-Hidroxi-2-propanona	2,1	0,0	0,0	0,0
	7,596	(E)-3-Penten-2-ona	0,0	0,5	0,0	0,0
	7,775	(Z)-1,3,5-Hexatrieno	0,0	0,0	0,0	0,3
11	7,936	3-Metil-1-pentanol	0,0	1,1	1,3	0,0
	7,999	Ciclo hexeno	0,0	0,0	0,0	0,2
	8,016	3-Metil-3-penten-2-ona	0,0	0,0	0,0	0,3
	8,021	2-Metil-3-(1-metil etoxi)-1-propeno	0,0	0,5	0,3	0,0
	8,102	3-Buten-2-ol	0,2	0,0	0,0	0,0
	8,156	1-Hepteno	0,0	0,0	0,0	1,3
	8,285	2,3-Pentanediona	0,0	0,0	0,0	0,3
	9,446	4-Hexin-3-ol	0,0	0,6	0,6	0,0
	9,493	Ácido 2-butenóico metil éster	0,3	0,0	0,0	0,0
	9,724	3,4-Dihidro-2H-pirano	0,2	0,0	0,0	0,0
	9,796	2-Metilfurano	0,1	0,0	0,0	0,0

	10,292	Ácido acético metil éster	4,1	0,0	0,0	0,0
	10,302	(Acetilóxi)-ácido acético	0,0	5,0	1,6	0,0
12	10,325	Tolueno	0,0	2,0	2,3	1,9
	10,575	Ciclopentanona	0,7	0,0	0,0	0,0
	10,585	2-Metil-2-butenal	0,0	0,8	0,3	0,0
	10,721	1,3-Propanodiol	1,8	0,0	0,0	0,0
	10,73	2-Metil heptanal	0,0	2,1	0,0	0,0
13	10,865	Succinialdeído	0,0	0,0	1,2	0,9
14	10,94	Ácido 2-oxo-propanoico metil éster	2,0	1,5	0,0	0,0
	10,973	1-Octeno	0,0	0,4	0,7	0,4
	11,01	Propil ciclopentano	0,0	0,7	0,0	0,0
	11,097	5-Hexen-2-ona	0,0	0,0	0,0	1,0
	11,118	2-Etil-1-butanol	0,0	0,0	1,3	0,0
	11,366	(S)-5-Hidroximetil-2[5H]-furanona	0,6	0,8	0,0	0,0
	11,94	3-Furaldeído	0,4	0,0	0,0	0,0
15	12,599	Furfural	2,6	2,5	2,1	1,6
	12,667	2-Ciclopenten-1-ona	1,0	2,2	1,6	1,2
	13,355	2-Furanmetanol	0,3	0,3	0,0	0,0
	13,469	3-Metil-2-hexanona	0,5	0,6	0,0	0,0
	13,674	Etilbenzeno	0,0	0,2	0,0	0,0
	13,793	1-(Acetilóxi)-2-propanona	0,3	0,6	0,3	0,2
	13,935	o-Xileno	0,0	0,0	0,2	0,0
	13,949	5-Metil-2(3H)-furanona	0,3	0,0	0,0	0,0
	14,242	4-Ciclopenteno-1,3-diona	0,3	0,0	0,4	0,5
	14,324	Ciclohepteno	0,0	0,0	0,0	0,3
	14,416	2-Vinilfurano	0,0	0,3	0,0	0,0
16	14,565	Butilciclopentano	0,0	0,6	0,7	0,0
	14,634	1-Noneno	0,0	0,0	0,0	0,5
17	14,777	Estireno	0,0	0,6	0,5	0,0
	15,385	2-Metil-2-ciclopenten-1-ona	0,4	0,6	0,4	0,0
	15,524	1-(2-Furil)etanona	0,3	0,5	0,5	0,0
18	15,638	2(5H)-Furanona	1,7	2,0	0,6	0,0
19	15,985	1,2-Ciclopentanodiona	1,3	0,0	0,4	0,0
20	17,458	5-Metil-2-furancarboxaldeído	0,5	0,8	0,9	0,5
	17,606	3-Metil-2-ciclopenten-1-ona	0,2	0,3	0,0	0,0
21	17,934	Fenol	1,9	3,5	3,2	2,3
	18,240	(1 α ,2 α ,3 β)-1,2,3-Trimetilciclopentano	0,0	0,3	0,3	0,0
	18,254	Ácido fórmico heptil éster	0,0	0,3	0,0	0,0
22	18,274	1-Deceno	0,0	0,0	0,0	0,5

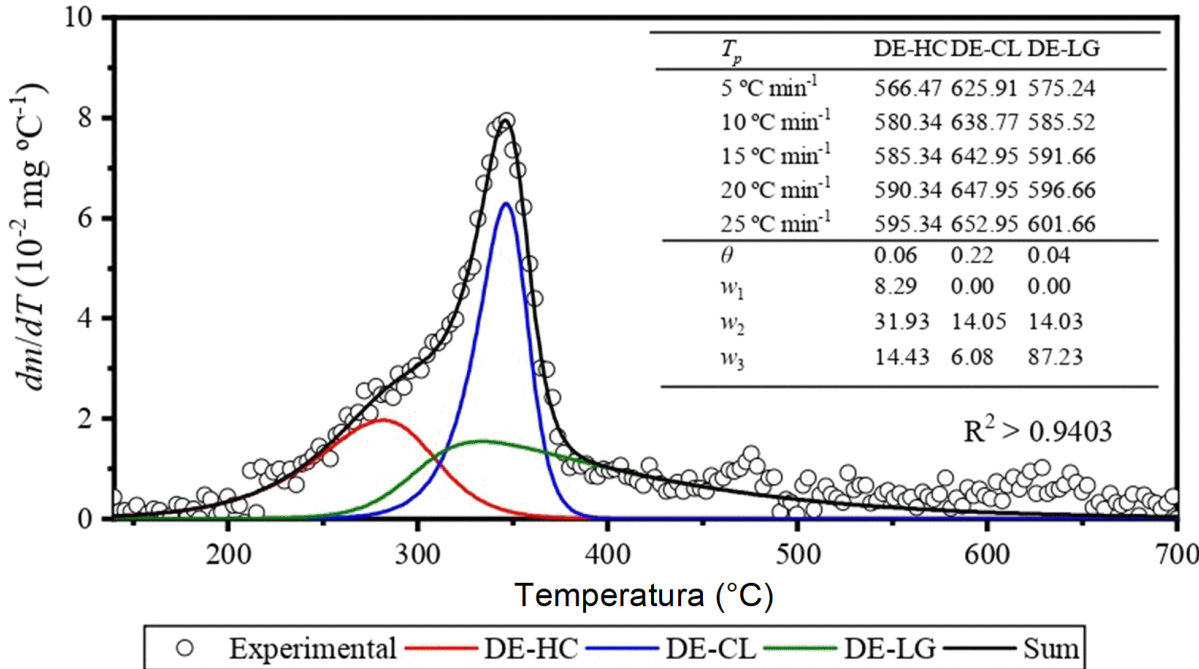
23	18,755	3,4-Diidroxi-3-ciclobuteno-1,2-diona	2,0	0,0	0,0	0,0
24	19,797	2-Hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	0,6	0,0	0,0	0,0
	21,313	p-Cresol	0,0	1,0	0,0	0,0
	21,317	Ácido δ -oxobenzenepentanóico	0,0	0,0	1,0	0,0
	21,321	2-(Acetilóxi)-1-feniletanona	0,0	0,8	0,0	0,0
25	21,326	2-Metilfenol	0,7	0,0	0,0	0,0
	21,340	2,2-Dimetil-1-fenil-3-buten-1-ona	0,0	1,0	0,0	0,0
	21,347	3-Metilfenol	0,0	0,0	1,0	1,0
	21,412	Éter furfurílico etílico	0,5	0,0	0,0	0,0
	21,779	1-Nonanol	0,0	0,3	0,4	0,0
26	21,797	(Z)-2-Undeceno	0,0	0,0	0,0	0,4
27	22,046	2-Metoxifenol	0,9	0,8	0,8	0,3
	22,261	Ciclopentanol	0,4	0,0	0,0	0,0
	23,049	1,4-Dioxaspir[2.4]heptan-5-ona	0,6	0,0	0,0	0,0
	24,480	3-Etilfenol	0,0	0,4	0,3	0,7
	25,112	1-Decanol	0,0	0,3	0,4	0,0
	25,124	(E)-2-Dodeceno	0,0	0,0	0,0	0,4
28	25,368	Heptanal	1,7	0,0	0,0	0,3
	25,381	4,8-Dimetil-1-nonanol	0,0	1,4	0,0	0,0
29	25,539	Creosol	0,7	0,9	0,0	0,0
	25,546	Naftaleno	0,0	0,5	0,0	0,0
30	26,102	2,3-Diidrobenzofurano	9,9	10,0	9,8	8,4
31	27,396	Sacarose	1,8	0,0	0,0	0,0
	28,238	1-Undecanol	0,0	0,2	0,4	0,0
32	28,244	1-Trideceno	0,0	0,0	0,0	0,3
33	29,340	2-Metoxi-4-vinilfenol	4,4	3,0	2,4	0,6
34	30,394	2,6-Dimetoxifenol	0,8	1,0	0,3	0,0
	31,164	1-Dodecanol	0,0	0,3	0,4	0,0
35	31,167	(E)-3-Tetradeceno	0,0	0,0	0,0	0,4
	33,087	3,5-Dimetoxi-4-hidroxitoluen	0,3	0,5	0,0	0,0
	33,260	2-Metoxi-4-(1-propenil)fenol	0,4	0,0	0,0	0,0
	33,271	Eugenol	0,0	0,5	0,0	0,0
	33,914	n-Tridecan-1-ol	0,0	0,2	0,3	0,0
	33,914	1-Pentadeceno	0,0	0,0	0,0	0,3
	34,088	3-Metil-5-propilnonano	0,6	0,0	0,0	0,0
	34,092	2,6,10-Trimetildodecano	0,4	0,4	0,7	0,0
36	34,125	D-Alose	4,2	0,0	0,5	0,0
37	36,163	4-Etenil-2,6-dimetoxifenol	0,8	0,0	0,0	0,0
	36,360	(Z)-3-Hexadeceno	0,0	0,0	0,0	0,3
	36,499	3,9-Dimetilundecano	0,9	0,0	0,0	0,0

	36,501	Tetradecano	0,0	0,0	1,1	0,0
	36,510	(E)-3-Octadeceno	0,0	0,5	0,3	0,0
	37,566	Pentadecano	0,0	0,2	0,4	0,0
	38,478	1-Heptadeceno	0,0	0,0	0,0	0,2
	38,587	2,7,10-Trimetildodecano	0,5	0,0	0,0	0,0
	38,593	Hexadecano	0,0	0,4	0,0	0,0
	38,599	Heptadecano	0,0	0,0	0,9	0,0
	38,697	7-Metilpentadecano	0,0	0,0	1,0	0,0
	38,699	Vinil éster do ácido tetradecílico	0,5	0,0	0,0	0,0
	38,702	2,5-Dimetiltetradecano	0,6	0,0	0,0	0,0
	38,709	Éter decil heptílico	0,0	0,5	0,0	0,0
38	39,046	2,6-Dimetoxi-4-(2-propenil)fenol	0,7	0,6	0,0	0,0
	39,215	3,7,11-Trimetil-1-dodecanol	0,0	0,0	0,0	0,2
	40,317	n-Pentadecanol	0,0	0,0	0,0	0,3
	40,411	9-Metilheptadecano	0,0	0,0	0,7	0,0
	40,597	2,6,10,14-Tetrametilhexadecano	0,0	0,0	0,4	0,0

Fonte: O Autor (2024).

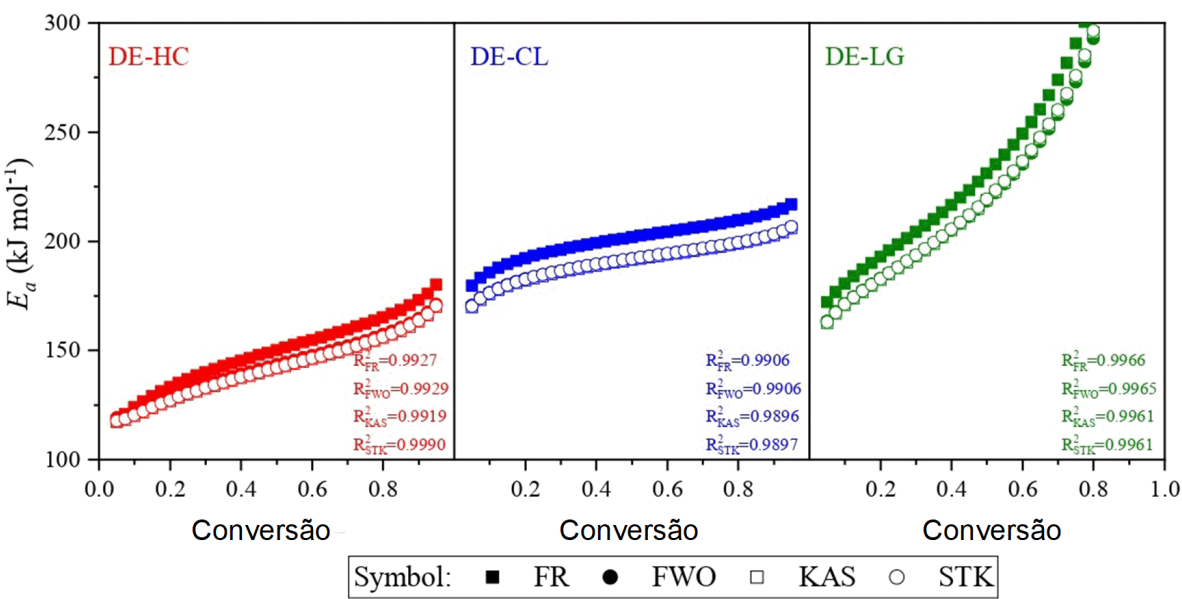
APÊNDICE C – MATERIAL DE SUPORTE À SEÇÃO 4.2

Figura C1 – Deconvolução da curva DTG da pirólise das cascas de acácia negra, usando a função Asym2Sig, com os parâmetros de ajuste (θ , ω_1 , ω_2 e ω_3) para cada pseudocomponente, a 5 °C.min⁻¹.



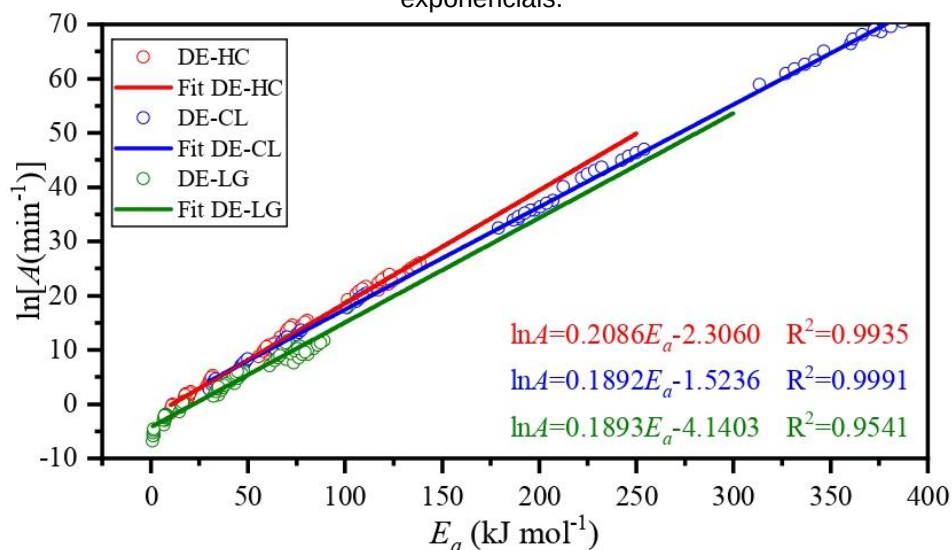
Fonte: O Autor (2024).

Figura C2 – Energia de ativação versus conversão para os modelos FR, FWO, KAS e STK dos eventos de degradação de hemicelulose (DE-HC), celulose (DE-CL) e lignina (DE-LG) da pirólise das cascas de acácia negra exauridas.



Fonte: O Autor (2024).

Figura C3 – Ajustes lineares do método do efeito de compensação para determinar os fatores pré-exponenciais.



Fonte: O Autor (2024).

Tabela C1 – Compostos identificados no bio-óleo da micropirólise rápida térmica das cascas de acácia negra nas temperaturas 450, 550 e 650 °C.

Nº	Tempo de retenção (min)	Composto	450 °C	550 °C	650 °C
1	4,499	Dióxido de carbono	26,7	40,6	58,1
2	4,728	Acetaldeído	2,7	4,5	10,0
3	4,990	(E)-2-Penteno	0,0	0,0	1,2
4	5,094	Acetona	4,0	5,8	0,0
	5,188	Butano	0,0	0,0	6,7
5	5,303	Isopreno	0,0	0,7	1,6
	5,390	2-Metil-2-buteno	0,0	0,0	0,5
6	5,465	1,4-Pentadieno	0,0	0,0	0,9
7	5,594	1,3-Ciclopentadieno	0,0	0,2	1,0
8	5,768	Ciclopenteno	0,0	0,0	0,9
9	5,920	2-Butenal	0,0	0,0	0,5
	5,933	Metanamida, N-hidroxi-N-metil-	0,3	0,0	0,0
10	6,024	2,3-Butanediona	0,0	3,3	0,0
11	6,124	Ácido acético	5,6	2,7	0,0
12	6,128	2-Metil-1-pentanol	0,0	0,0	3,5
13	6,256	2-Butanona	0,0	0,0	0,7
14	6,354	2-Metilfurano	0,8	0,5	0,7
	7,018	1,4-Cicloexadieno	0,0	0,0	0,2
	7,104	1-Metil-1,3-ciclopentadieno	0,0	0,0	0,1
	7,176	Metacroleína	0,0	0,2	0,0
	7,257	(E)-3-Hexen-1-ol	0,0	0,0	0,2

15	7,397	1-Hidroxi-2-propanona	1,5	1,0	0,0
16	7,477	Benzeno	0,0	0,0	0,7
	7,649	1,3-Cicloexadieno	0,0	0,0	0,2
	7,888	Cicloexeno	0,0	0,0	0,1
17	8,021	1-Hepteno	0,0	0,2	0,5
	8,500	2,5-Dimetilfurano	0,0	0,0	0,1
18	9,491	1-Metil-1H-pirrol	0,6	0,6	0,4
19	9,876	Pirrol	1,2	1,6	1,2
	10,270	Metil éster do ácido acético	1,7	0,0	0,0
20	10,288	Tolueno	0,0	1,8	1,2
	10,628	Succinialdeído	0,4	0,3	0,0
21	10,886	Ácido 2-oxo-propanoico metil éster	1,0	0,0	0,0
22	10,870	5-Hexen-2-ona	0,0	0,9	0,0
23	10,910	1-Octeno	0,0	0,0	0,3
	11,277	(S)-5-Hidroximetil-2[5H]-furanona	0,5	0,0	0,0
	12,590	1,4-Dimetil-pirazol	0,0	0,9	0,7
24	12,530	Furfural	1,0	0,0	0,0
	12,721	2-Metil-1H-pirrol	0,4	0,0	0,2
	13,362	3-Metil-2-hexanona	0,4	0,0	0,0
	13,640	1-(Acetilóxi)-2-propanona	0,2	0,3	0,0
	13,544	Etilbenzeno	0,0	0,0	0,1
	13,824	o-Xileno	0,0	0,0	0,2
25	14,405	1-Noneno	0,0	0,1	0,3
	14,626	Estireno	0,0	0,0	0,3
	15,513	2(5H)-Furanona	0,4	0,0	0,0
	15,814	Cicloexanona	0,0	0,4	0,0
26	15,795	2-Hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	1,2	0,0	0,0
27	17,888	Fenol	0,9	1,2	0,8
28	18,024	1-Deceno	0,0	0,4	0,7
29	19,601	3-Metil-1,2-ciclopentanodiona	0,7	0,6	0,0
30	21,145	2-Metilfenol	2,0	2,3	1,5
31	21,536	1-Undeceno	0,0	0,3	0,4
	21,651	2,5-Dimetilfurano-3,4(2H,5H)-diona	0,2	0,0	0,0
32	21,796	2-Metoxifenol	0,9	0,7	0,0
	22,012	Pentanal	0,4	0,0	0,0
	23,809	2H-Pirano-3(4H)-ona, di-hidro	0,3	0,0	0,0
33	24,850	1-Dodeceno	0,0	0,3	0,4
	25,078	Heptanal	1,4	1,3	0,0
34	25,278	Creosol	0,9	0,8	0,0
35	25,831	1,4:3,6-Dianidro- α -d-glucopirranose	0,5	0,3	0,0

	25,982	2,3-Diidrobenzofurano	0,3	0,3	0,0
	26,236	2,3-Anidro-d-galactosano	0,3	0,2	0,0
	26,460	2,3-Anidro-d-manossano	0,2	0,2	0,0
	27,135	4-Butooxi-2-butanona	0,0	0,3	0,0
36	27,962	1-Trideceno	0,0	0,0	0,4
	28,334	4-Metil-1,2-benzenodiol	0,3	0,3	0,0
	28,544	Acetato de 2-metileno-1-butanol	0,3	0,2	0,0
37	29,085	2-Metoxi-4-vinilfenol	1,5	1,2	0,0
38	30,136	2,6-Dimetoxifenol	1,3	1,0	0,0
	30,808	1,6-Anidro- β -d-talopirranose	0,4	0,0	0,0
39	30,882	1-Tetradeceno	0,3	0,3	0,5
40	32,815	3,5-Dimetoxi-4-hidroxitolueno	1,4	0,9	0,0
41	33,003	Eugenol	0,8	0,6	0,0
42	33,625	1-Pentadeceno	0,3	0,3	0,4
43	33,917	D-Allose	21,6	12,3	0,0
44	35,901	4-Etenil-2,6-dimetoxifenol	1,7	1,3	0,0
45	36,093	1-Hexadeceno	0,0	0,3	0,4
	38,228	n-Pentadecanol	0,0	0,3	0,4
46	38,820	2,6-Dimetoxi-4-(2-propenil)fenol	1,6	1,2	0,0
	38,973	3,7,11-Trimetil-1-dodecanol	0,0	0,2	0,2
	40,082	1-Hexadecanol	0,0	0,3	0,5

Fonte: O Autor (2024).

Tabela C2 – Detalhamento da origem das reações descritas nos caminhos da Figura 4.

Reação		Compostos encontrados na identificação dos produtos (Tabela C1)	Compostos da literatura não encontrados nas condições da Tabela S1	Referências
R1)	Fragmentação da hemicelulose e celulose	(11) Ácido acético	Ácido propanoico	Lup <i>et al.</i> (2017b) Carlson <i>et al.</i> (2010) Mullen <i>et al.</i> (2018)
R2)	Descarboxilação, Descarbonilação de ácidos carboxílicos	(21) 2-oxo-Ácido propanoico, metil éster	Metano, Etano, Eteno	Lup <i>et al.</i> (2017b) Sabino <i>et al.</i> (2023)
R4)	Retro-aldólica Fragmentação de Grob da celulose e hemicelulose	+ Não encontrado nas condições experimentais atuais	Hidroxi-acetaldeído	Mullen <i>et al.</i> (2018)

R5) Desidratação, Descarboxilação e Descarbonilação de aldeídos e cetonas da reação R4	(2) Acetaldeído	Propeno	Carlson <i>et al.</i> (2010) Mullen <i>et al.</i> (2018)
R6) Fragmentação e desidratação de celulose e hemicelulose	(4) Acetona	Levoglucosano	Mullen <i>et al.</i> (2018)
R7) Desidratação e desCOx de açúcares da reação R6	(10) 2,3-Butanediona	2,3-Anidro-d- manosano	Mullen <i>et al.</i> (2018) Mullen <i>et al.</i> (2015)
R8) Desidratação e desCOx de furanos da reação R7	Piscina de hidrocarbonetos	2,3-Anidro-d- galactosano	Mullen <i>et al.</i> (2018) Mullen <i>et al.</i> (2015)
R9) Desidrogenação e ciclização do pool de hidrocarbonetos	(3) 2-Penteno	Hidroximetilfurano	Mullen <i>et al.</i> (2015)
R10) Fragmentação da lignina	(5) Isopreno	Eteno	Mullen <i>et al.</i> (2015)
R11) Craqueamento, descarboxilação e descarbonilação de extrativos	(6) 1,4-Pentadieno	-	Sabino <i>et al.</i> (2023) Santos <i>et al.</i> (2015) Frety <i>et al.</i> (2014)

Fonte: O Autor (2024).

Tabela C3 – Comparação dos parâmetros cinéticos energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial da equação de Ahrrenius (A) da pirólise da hemicelulose, celulose e lignina das cascas de acácia negra com os da pirólise de diferentes biomassas lignocelulósicas.

Biomassa	Condições m (mg) β (°C.min ⁻¹)	Método	DE-HC E_a (kJ.mol ⁻¹) A (min ⁻¹)	DE-CL E_a (kJ.mol ⁻¹) A (min ⁻¹)	DE-LG E_a (kJ.mol ⁻¹) A (min ⁻¹)	Referências
Cascas de acácia negra	5 5, 10, 15, 20, 25	FR, FWO, KAS, STK	141–149 4,9x10 ¹¹	190–201 1,4x10 ¹⁵	237–252 7,9x10 ¹⁹	Este trabalho
Cascas de eucalipto	7 10, 15, 20, 25, 30	Algoritmo genérico	116 8,3x10 ⁹	237 2,1 x10 ¹⁸	58 1,2 x10 ¹	Fu <i>et al.</i> (2020)
Bambu	7 20, 30, 40	FR	175 3,7 x10 ¹³	200 2,7 x10 ¹⁶	150 7,8 x10 ²	Chen <i>et al.</i> (2017a)
Bagaço de malte	8 5, 10, 20, 30, 40	FWO	76 2,8 x10 ⁶	231 1,3 ¹⁹	121 7,2 x10 ⁸	Borel <i>et al.</i> (2018)
Imperata	7 2,5, 5, 10, 17,5	FR	158–247 5,1x10 ¹⁷	175–193 4,2x10 ¹⁵	75–503 4,5x10 ¹⁵	Hidayat <i>et al.</i> (2021)
Cana energia	5 5, 10, 15, 20	FR, FWO, KAS, STK	120–168 3,66x10 ¹²	149–196 4,60x10 ¹³	512 1,36x10 ³⁷	Libório <i>et al.</i> (2023)
Bagaço de cana-de-açúcar	10 5, 10, 20, 30	STK	129 5,4 x10 ¹¹	136 5,3 x10 ¹⁰	170 5,4 x10 ¹³	Silva <i>et al.</i> (2020)
Semente de butiá	10 5, 10, 20, 30, 40	FR, FWO, KAS, STK	138–147 1,8 x10 ¹²	132–143 1,1 x10 ¹⁰	174–190 2,8 x10 ¹⁴	Mumbach <i>et al.</i> (2022b)
Cascas de castanha de caju	10 5, 10, 20, 30	STK	110 4,9 x10 ⁹	114 2,2 x10 ⁹	155 6,9 x10 ¹⁰	Silva <i>et al.</i> (2020)

Fonte: O Autor (2024).

APÊNDICE D – MATERIAL DE SUPORTE À SEÇÃO 4.3

Figura D1 – Deconvolução dos picos de DTG para a pirólise do caroço de açaí por meio da função Lorentz para cada pseudocomponente nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹.

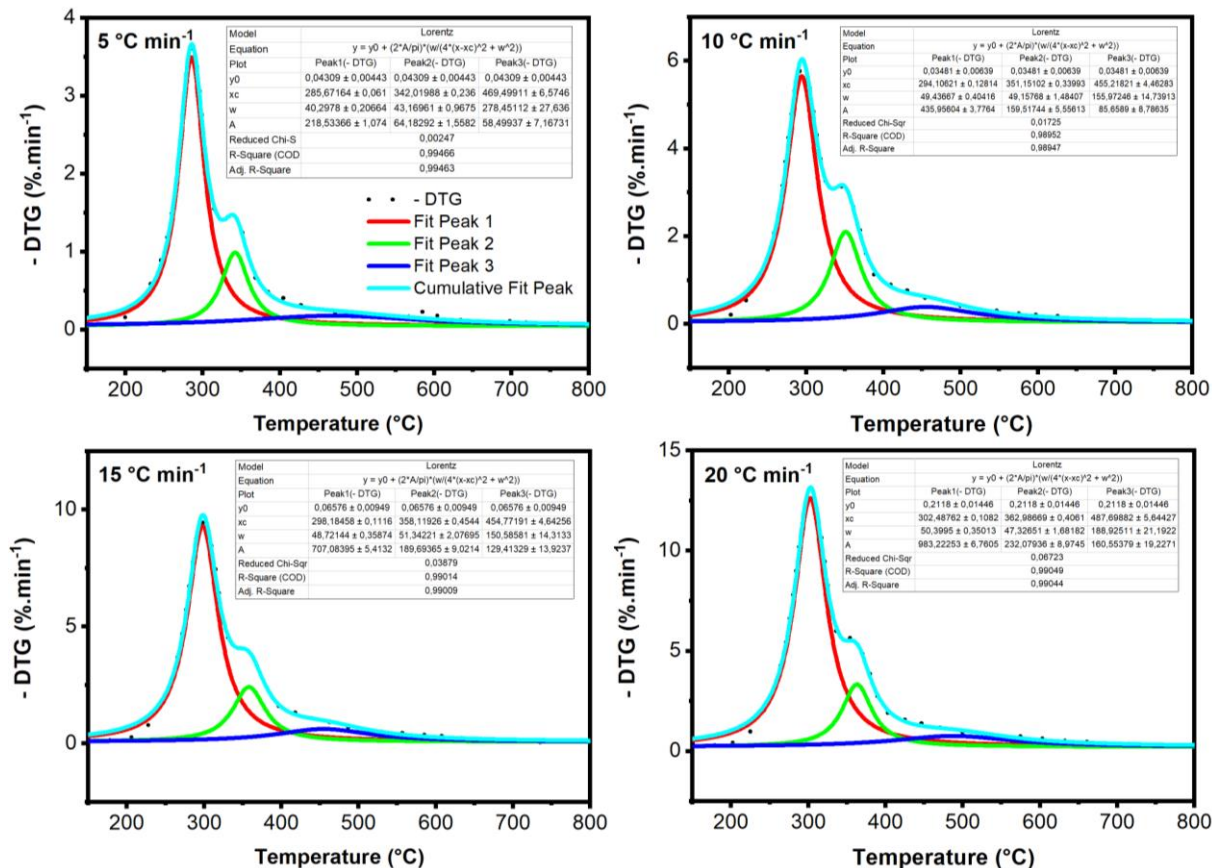


Figura D2 – Perfil da energia de ativação versus conversão para a pirólise do caroço de açaí com três reações paralelas independentes.

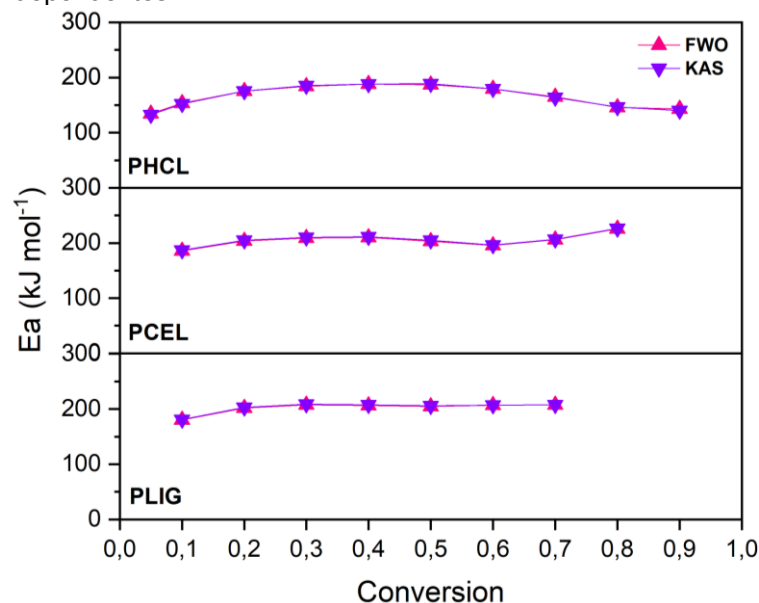


Tabela D1 - Compostos identificados do bio-óleo da micropirólise térmica do caroço de açaí a 500, 550, 600 e 650 °C.

Tempo de retenção (min)	Compostos	500 °C	550 °C	600 °C	650 °C
4,552	Dióxido de carbono	39,0	53,4	52,6	63,3
4,803	Acetaldeído	1,3	1,8	2,3	3,3
5,272	Acetona	6,6	8,2	7,6	8,2
5,385	(E)-2-Penteno	0,0	0,0	0,2	0,4
5,544	3-metil-1-Butino	0,0	0,0	0,0	0,3
5,686	1,3-Ciclopentadieno	0,0	0,0	0,0	0,3
5,874	Ciclopenteno	0,0	0,0	0,1	0,2
6,009	Metacroleína	0,0	0,0	0,0	0,2
6,226	2,3-Butanodiona	4,8	6,3	5,9	5,7
6,328	Ácido acético	5,4	2,6	1,9	0,0
6,476	2-metil-Furano	0,5	0,6	0,6	0,6
7,154	1,4-Cicloexadieno	0,0	0,0	0,0	0,1
7,245	(Z)-1,3,5-Hexatrieno	0,0	0,0	0,0	0,1
7,359	2,3-di-hidro-Furano	0,0	0,0	0,0	0,3
7,460	2-Butenal	0,0	0,0	0,0	0,2
7,610	1-hidroxi-2-Propanona	0,0	1,2	0,0	0,0
7,628	Benzeno	1,5	1,0	1,0	0,8
7,798	1,3-Cicloexadieno	0,0	0,0	0,0	0,3
8,181	1-Hepteno	0,0	0,2	0,4	0,7
8,299	2,3-Pentanodiona	0,0	0,0	0,0	0,1
8,657	2,5-dimetil-Furano	0,3	0,3	0,3	0,3
10,435	Ácido acético, metil éster	2,4	2,1	1,1	0,8
10,465	Tolueno	0,0	0,0	0,8	0,6
10,712	2-metil-2-Butenal	0,2	0,0	0,0	0,0
10,860	Succinialdeído	0,6	0,5	0,4	0,0
11,064	2-oxo-Ácido propanoico, metil éster	1,4	1,3	1,1	0,0
11,093	1-(eteniloxi)-Hexano	0,0	0,0	1,0	0,0
11,106	2-metil-1-Pentanol	0,0	0,0	0,0	0,7
12,720	Furfural	0,8	1,1	1,1	0,8
13,417	2-Furanmetanol	0,6	0,5	0,5	0,0
13,435	3-Furanmetanol	0,0	0,0	0,0	0,3
13,543	2-Butanona	0,6	1,0	0,9	0,5
14,628	1-Noneno	0,0	0,3	0,4	0,4
14,840	Estireno	0,0	0,0	0,0	0,2
15,701	2(5H)-Furanona	0,6	0,7	0,5	0,1
16,019	1,2-Ciclopentanodiona	0,8	0,3	0,2	0,0
17,495	5-metil-2-Furancarboxaldeído	0,5	0,6	0,5	1,0

17,933	Fenol	3,6	3,8	3,6	3,5
18,251	1-Deceno	0,0	0,0	0,3	0,3
19,786	2-(OH)-3-(CH ₃)-2-Ciclopenten-1-ona	0,4	0,3	0,0	0,0
21,327	p-Cresol	0,4	0,5	0,8	0,8
21,780	1-Octanol	0,0	0,0	0,0	0,2
22,045	2-metoxi-Fenol	1,4	1,1	0,8	0,3
22,259	Pentanal	0,5	0,0	0,0	0,0
25,102	1-Undeceno	0,0	0,0	0,3	0,3
25,356	Heptanal	0,7	0,6	0,5	0,3
25,465	Catecol	1,6	1,2	2,2	0,0
25,490	Creosol	1,9	0,0	0,0	0,0
27,176	2,3-Anidro-d-manosana	0,2	0,0	0,0	0,0
28,219	1-Dodeceno	0,0	0,0	0,4	0,2
28,427	4-metil-1,2-Benzenodiol	0,6	0,0	0,0	0,0
29,329	4-Hidroxi-3-metilacetofenona	1,9	1,1	0,8	0,0
30,375	2,6-dimetoxi-Fenol	0,8	0,5	0,3	0,0
31,142	1-Trideceno	0,0	0,0	0,2	0,1
32,990	1,6-anidro-.beta.-D-Glucopiranoze	9,9	4,1	3,4	0,5
33,242	Eugenol	0,8	0,5	0,0	0,0
33,875	3-etil-Cicloexanona	0,0	0,0	0,2	0,0
33,894	1-Tetradeceno	0,0	0,0	0,1	0,1
34,138	1,6-Anidro-.beta.-d-talopiranoze	4,5	1,6	1,7	0,0
39,034	2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-Fenol	0,6	0,4	0,0	0,0

Fonte: O Autor (2024).

APÊNDICE E – MATERIAL DE SUPORTE À SEÇÃO 4.4

Tabela E1 - Compostos identificados do bio-óleo da pirólise térmica e catalítica do caroço de açaí a 550 °C.

Tempo de retenção (min)	Compostos	550 °C			
		Térmica	NiFe	CoFe	NiCoFe
4,550	Dióxido de carbono	53,4	78,9	78,5	86,3
4,794	Acetaldeído	1,8	1,1	1,0	0,6
5,267	Acetona	8,2	4,8	6,7	5,7
5,605	1,3-Ciclopentadieno	0,0	0,1	0,3	0,2
5,785	4-metil-1-Pentino	0,0	0,1	0,0	0,0
6,221	2,3-Butanediona	6,3	3,6	2,0	1,2
6,308	Ácido acético	2,6	1,7	1,7	0,0
6,376	2-Butanona	1,0	0,4	1,2	0,9
6,469	2-metil-Furano	0,6	0,4	0,7	0,6
7,610	1-hidroxi-2-Propanona	1,2	0,0	0,0	0,0
7,628	Benzeno	1,0	0,5	1,9	1,1
7,926	2-Pentanona	0,0	0,0	0,4	0,0
8,069	2-metil-1-Pentanol	0,0	0,0	0,3	0,3
8,181	1-Hepteno	0,2	0,2	0,0	0,0
8,284	Heptano	0,0	0,0	0,1	0,0
8,654	2,5-dimetil-Furano	0,3	0,1	0,1	0,1
10,349	Tolueno	0,0	0,8	0,9	0,5
10,435	Ácido acético, metil éster	2,1	0,1	0,1	0,0
10,859	Succindialdeído	0,5	0,0	0,0	0,0
10,979	2-etil-1-Butanol	0,0	0,2	0,0	0,0
11,066	2-oxo-Ácido propanoico, metil éster	1,3	0,0	0,0	0,0
12,709	Furfural	1,1	1,3	0,0	0,0
13,421	2-Furanmetanol	0,5	0,0	0,0	0,0
14,628	1-Noneno	0,3	0,0	0,0	0,0
14,695	Estireno	0,0	0,2	0,2	0,0
14,787	Nonano	0,0	0,0	0,1	0,0
15,281	2-metil-2-Ciclopenten-1-ona	0,0	0,0	0,1	0,0
15,696	2(5H)-Furanona	0,7	0,0	0,0	0,0
16,020	1,2-Ciclopentanodiona	0,3	0,0	0,0	0,0
17,475	5-metil-2-Furancarboxaldeído	0,6	0,2	0,0	0,0
17,937	Fenol	3,8	2,8	1,9	1,5
18,112	1-Deceno	0,0	0,1	0,1	0,0
19,808	2-hidroxi-3-metil-2-Ciclopenten-1-ona	0,3	0,0	0,0	0,0
21,326	p-Cresol	0,5	0,0	0,0	0,0
21,626	3,7-dimetil-1-Octanol	0,0	0,0	0,1	0,0

21,627	1-Octanol	0,0	0,1	0,0	0,0
22,053	2-metoxi-Fenol	1,1	0,6	0,2	0,0
24,954	1-Undeceno	0,0	0,0	0,1	0,0
25,355	Heptanal	0,6	0,0	0,0	0,0
25,367	Creosol	0,0	0,2	0,0	0,0
25,487	Catecol	1,2	0,0	0,0	0,0
28,062	1-Dodeceno	0,0	0,1	0,1	0,0
29,328	4-Hidroxi-3-metilacetofenona	1,1	0,4	0,0	0,3
30,378	2,6-dimetoxi-Fenol	0,5	0,1	0,0	0,0
32,929	1,6-anhidro-beta-D-Glucopiranoze	4,1	0,0	0,0	0,0
33,241	Eugenol	0,5	0,0	0,0	0,0
34,099	1,6-Anidro-beta-d-talopiranoze	1,6	0,0	0,0	0,0
39,037	2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-Fenol	0,4	0,0	0,0	0,0

Fonte: O Autor (2024).

APÊNDICE F – MATERIAL DE SUPORTE À SEÇÃO 4.5

Tabela F1 - Compostos identificados nas fases aquosa e oleosa do bio-óleo da pirólise do caroço de açaí em escala de bancada.

Tempo de retenção (min)	Compostos	Fase 1	Fase 2
4,843	Acetaldeído	19,3	0,0
6,009	Ácido acético	7,8	0,0
7,175	1-Hidroxi-2-propanona	1,0	0,0
7,869	Ácido propiônico	0,7	0,0
9,202	3-Penten-2-ona	0,2	0,0
9,417	Piridina	0,6	0,0
12,387	Furfural	0,0	1,2
12,86	2-Furanmetanol	0,4	0,0
13,125	3-Furanmetanol	1,1	0,0
14,780	2-Metil-2-ciclopenten-1-ona	0,4	0,0
15,086	1-(2-Furanoil)etanona	0,8	0,5
15,269	Butirolactona	1,0	0,0
15,440	2(5H)-Furanona	0,3	0,0
15,955	3,5-Dimetilpiridina	0,2	0,0
16,747	3,3-Dimetil-2-butanona	0,9	0,0
16,888	Éster vinílico do ácido propiônico	1,9	0,0
17,020	2-Metil-3-pentanona	2,1	1,4
17,140	5-Metil-2-furancarboxaldeído	2,6	5,0
17,647	Fenol	4,9	11,1
19,457	2-Hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	1,3	0,4
19,796	2-Acetil-5-metilfurano	0,0	0,5
19,872	2,3-Dimetil-2-ciclopenten-1-ona	0,8	0,8
20,369	2-Metilfenol	0,5	4,1
21,014	p-Cresol	0,0	6,4
21,075	3-Metilfenol	2,0	0,0
21,564	Furaneol	0,6	0,0
21,717	2-Metoxifenol	1,4	3,8
21,941	Pentanal	0,4	0,0
22,280	2,6-Dimetilfenol	0,0	1,1
22,457	2-Metilbenzofurano	0,0	1,4
22,555	Maltol	3,1	0,8
23,189	2-Etilfenol	0,0	0,3
23,493	Glutarimida	0,4	0,0
23,560	2,5-Dimetilfenol	0,0	2,9
23,652	2,3-Dimetilfenol	0,4	1,1
24,200	3,5-Dimetilfenol	0,0	3,1

25,340	1,4:3,6-Dianidro- α -d-glucopirranose	6,8	0,0
25,513	2,4,6-Trimetilfenol	0,0	0,4
25,753	5,7-Dimetil-1H-indazol	0,0	1,0
25,985	4,7-Dimetilbenzofurano	0,0	1,9
26,473	2-Etil-4-metilfenol	0,0	0,5
26,823	2-Anidro-d-mannosano	0,6	0,4
27,249	3-Metil-1,2-benzenodiol	0,0	1,2
27,892	4-Etil-2-metoxifenol	0,0	1,3
28,125	Dodecano	0,0	2,8
28,223	2,3-Diidro-1H-indeno-1-ona	0,0	0,7
28,678	2-Metilnaftaleno	0,0	0,9
30,092	2,6-Dimetoxifenol	0,5	2,1
31,022	5-Propildecano	0,0	0,7
32,028	2-Metil-5-hidroxibenzofurano	0,0	0,5
32,728	3,5-Dimetoxi-4-hidroxitolueno	0,0	0,8
32,771	1,6-Anidro- β -d-glucopirranose	14,6	0,0
32,895	Eugenol	0,0	0,5
33,746	Tetradecano	0,0	1,2
33,904	D-Allose	1,4	0,0
34,432	Éster metílico do ácido decanoico	0,0	0,6
35,540	Ácido dodecanoico	0,0	2,5
38,817	Decanonitrila	0,0	0,6
39,256	(E)-2,6-Dimetoxi-4-(prop-1-enil)fenol	0,0	0,7
39,365	Éster metílico do ácido dodecanoico	0,0	1,1
40,397	Ácido tetradecanoico	0,0	5,1
40,667	Decanamida	0,0	1,0

Fonte: O Autor (2024).

Tabela F2 - Compostos identificados no bio-óleo da pirólise rápida do caroço de açaí em escala de bancada e micro.

Tempo de retenção (min)	Compostos	Bancada 500 °C	μ -Py 500 °C	μ -Py 550 °C	μ -Py 600 °C
4,843	Acetaldeído	3,9	1,3	1,8	2,3
5,272	Acetona	0,0	6,6	8,2	7,6
5,385	2-Penteno	0,0	0,0	0,0	0,2
5,869	Ciclopenteno	0,0	0,0	0,0	0,1
6,009	Ácido acético	1,6	5,4	2,6	1,9
6,226	2,3-Butanediona	0,0	4,8	6,3	5,9
6,476	2-metil-Furano	0,0	0,5	0,6	0,6
7,175	1-hidroxi-2-Propanona	0,2	0,0	1,2	0,0
7,628	Benzeno	0,0	1,5	1,0	1,0

7,869	Ácido Propanoico	0,1	0,0	0,0	0,0
8,181	1-Hepteno	0,0	0,0	0,2	0,4
8,657	2,5-dimetil-Furano	0,0	0,3	0,3	0,3
9,202	3-Penten-2-ona	0,0	0,0	0,0	0,0
9,417	Piridina	0,1	0,0	0,0	0,0
10,435	Ácido acético, metil éster	0,0	2,4	2,1	1,1
10,465	Tolueno	0,0	0,0	0,0	0,8
10,712	2-metil-2-Butenal	0,0	0,2	0,0	0,0
10,860	Succindialdeído	0,0	0,6	0,5	0,4
11,064	2-oxo-Ácido Propanoico, metil éster	0,0	1,4	1,3	1,1
11,093	1-(eteniloxy)-Hexano	0,0	0,0	0,0	1,0
12,387	Furfural	1,2	0,8	1,1	1,1
12,860	2-Furanmetanol	0,1	0,6	0,5	0,5
13,125	3-Furanmetanol	0,2	0,0	0,0	0,0
13,543	2-Butanona	0,0	0,6	1,0	0,9
14,628	1-Noneno	0,0	0,0	0,3	0,4
14,780	2-metil-2-Cyclopenten-1-ona	0,1	0,0	0,0	0,0
15,086	1-(2-furanil)-Etanona	0,3	0,0	0,0	0,0
15,269	Butirolactona	0,2	0,0	0,0	0,0
15,440	2(5H)-Furanona	0,1	0,6	0,7	0,5
15,955	3,5-dimetil-Pyridina	0,1	0,0	0,0	0,0
16,019	1,2-Ciclopentanodiona	0,0	0,8	0,3	0,2
16,747	3,3-dimetil-2-Butanona	0,2	0,0	0,0	0,0
16,888	Ácido Propanoico, etenil éster	0,4	0,0	0,0	0,0
17,020	5-metil-2-Furancarboxaldeído	2,8	0,5	0,6	0,5
17,026	2-metil-3-Pentanona	1,3	0,0	0,0	0,0
17,647	Fenol	5,8	3,6	3,8	3,6
18,251	1-Deceno	0,0	0,0	0,0	0,3
19,457	2-hidroxi-3-metil-2-Ciclopenten-1-ona	0,3	0,4	0,3	0,0
19,796	2-Acetil-5-metilfurano	0,5	0,0	0,0	0,0
19,872	2,3-dimetil-2-Ciclopenten-1-ona	0,5	0,0	0,0	0,0
20,369	2-metil-Fenol	2,0	0,0	0,0	0,0
21,014	p-Cresol	6,1	0,4	0,5	0,8
21,075	3-metil-Fenol	0,4	0,0	0,0	0,0
21,564	Furaneol	0,1	0,0	0,0	0,0
21,717	2-metoxi-Fenol	2,0	1,4	1,1	0,8
21,941	Pentanal	0,1	0,5	0,0	0,0
22,28	2,6-dimetil-Fenol	1,1	0,0	0,0	0,0
22,457	2-metil-Benzofurano	1,3	0,0	0,0	0,0
22,555	Maltol	0,7	0,0	0,0	0,0
23,189	2-etil-Fenol	0,3	0,0	0,0	0,0
23,493	Glutarimida	0,1	0,0	0,0	0,0

23,560	2,5-dimetil-Fenol	2,8	0,0	0,0	0,0
23,652	2,3-dimetil-Fenol	0,1	0,0	0,0	0,0
24,135	4-etil-Fenol	1,0	0,0	0,0	0,0
24,200	3,5-dimetil-Fenol	2,9	0,0	0,0	0,0
25,102	1-Undeceno	0,0	0,0	0,0	0,3
25,340	1,4:3,6-Dianidro-.alfa.-d-glucopirano	1,4	0,0	0,0	0,0
25,356	Heptanal	0,0	0,7	0,6	0,5
25,465	Catecol	0,0	1,6	1,2	2,2
25,490	Creosol	0,0	1,9	0,0	0,0
25,513	2,4,6-trimetil-Fenol	0,4	0,0	0,0	0,0
25,753	5,7-dimetil-1H-Indazole	0,9	0,0	0,0	0,0
25,985	4,7-dimetil-Benzofurano	1,8	0,0	0,0	0,0
26,473	2-etil-4-metil-Fenol	0,4	0,0	0,0	0,0
26,823	2,3-Anidro-d-manose	0,1	0,2	0,0	0,0
27,100	3-etil-5-metil-Fenol,	0,4	0,0	0,0	0,0
27,249	3-metil-1,2-Benzenodiol	1,1	0,0	0,0	0,0
27,892	4-etil-2-metoxi-Fenol	1,2	0,0	0,0	0,0
28,125	Dodecano	2,6	0,0	0,0	0,0
28,219	1-Dodeceno	0,0	0,0	0,0	0,4
28,223	2,3dihidro-1H-Inden-1-ona	0,6	0,0	0,0	0,0
28,427	4-metil-1,2-Benzenodiol	0,0	0,6	0,0	0,0
28,678	2-metil-Naftaleno	0,8	0,0	0,0	0,0
29,329	4-Hidroxi-3-metilacetofenona	0,0	1,9	1,1	0,8
30,092	2,6-dimetoxi-Fenol	1,0	0,8	0,5	0,3
31,022	5-propil-Decano	0,7	0,0	0,0	0,0
31,142	1-Trideceno	0,0	0,0	0,0	0,2
32,028	2-Metil-5-hidroxibenzofurano	0,4	0,0	0,0	0,0
32,728	3,5-Dimetoxi-4-hidroxitolueno	0,8	0,0	0,0	0,0
32,771	1,6-anidro-.beta.-D-Glucopirano	3,0	9,9	4,1	3,4
32,895	Eugenol	0,4	0,8	0,5	0,0
33,746	Tetradecano	1,1	0,0	0,0	0,0
33,875	3-etil-Ciclohexanona	0,0	0,0	0,0	0,2
33,894	1-Tetradeceno	0,0	0,0	0,0	0,1
33,904	D-Alose	0,3	0,0	0,0	0,0
34,138	1,6-Anidro-.beta.-d-talopirano	0,0	4,5	1,6	1,7
34,432	Ácido decanóico, metil éster	0,6	0,0	0,0	0,0
35,540	Ácido Dodecanoico	2,4	0,0	0,0	0,0
38,817	Decanenitrila	0,6	0,0	0,0	0,0
39,034	2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-Fenol	0,0	0,6	0,4	0,0
39,256	(E)-2,6-Dimetoxi-4-(prop-1-en-1-il)fenol	0,7	0,0	0,0	0,0
39,365	Ácido Dodecanoico, metil éster	1,0	0,0	0,0	0,0
40,397	Ácido tetradecanóico	4,9	0,0	0,0	0,0

40,667	Decanamida	1,0	0,0	0,0	0,0
--------	------------	-----	-----	-----	-----

Fonte: O Autor (2024).

APÊNDICE G – MATERIAL DE SUPORTE À SEÇÃO 4.6

Tabela G1 – Compostos identificados na fração leve e pesada do bio-óleo da pirólise rápida do cavaco de eucalipto em escala minipiloto.

Tempo de retenção (min)	Compostos	Leve	Pesada
4,387	Propanal	1,3	0,4
4,818	Metil glicoxal	25,7	1,6
5,950	Ácido acético	4,0	1,2
6,080	Álcool isopropílico	0,7	0,3
7,100	Acetato de metila	2,4	0,4
8,200	2,3-diidro-1,4-Dioxina	0,3	0,9
9,999	1-Hidroxi-2-propanona	3,6	0,0
10,412	Succinialdeído	3,3	0,6
12,341	2-Ciclopenten-1-ona	0,7	0,4
13,120	2-Etilbutanal	1,1	0,4
13,478	1-(Acetilóxi)-2-propanona	0,3	0,0
15,030	2-Metil-2-ciclopenten-1-ona	0,3	0,0
15,344	2(5H)-Furanona	0,6	0,0
15,669	1,2-Ciclopentanodiona	1,2	0,8
17,228	3-Metil-2-ciclopenten-1-ona	1,0	0,6
17,688	Fenol	0,9	1,1
18,533	2,5-Diidro-3,5-dimetil-2-furanona	0,3	0,4
19,468	2-Hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	2,1	2,0
19,926	2,3-Dimetil-2-ciclopenten-1-ona	0,2	0,0
20,342	2-Metilfenol	1,0	1,3
21,061	3-Metilfenol	1,1	1,1
21,724	2-Metoxifenol	0,5	0,5
21,930	Pentanal	0,4	0,9
22,287	2,6-Dimetilfenol	0,5	0,6
22,726	3-Etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	0,2	0,3
23,580	3,5-Dimetilfenol	1,0	1,1
24,190	4-Etilfenol	0,0	0,3
24,259	2,3-Dimetilfenol	0,2	0,3
25,198	Catecol	3,2	5,7
25,528	2,3,5-Trimetilfenol	0,8	0,9
25,787	1,4:3,6-Dianidro- α -d-glucopirranose	0,6	0,8
26,408	2,3-Anidro-d-manosano	0,0	0,3
26,491	2-Etil-4-metilfenol	0,5	0,7
27,246	3-Metil-1,2-benzenodiol	1,9	3,3
27,490	3-Metoxi-1,2-benzenodiol	1,8	2,9
27,855	4-Etil-2-metoxifenol	0,6	1,4

28,150	4-Metil-1,2-benzenodiol	1,2	2,9
29,014	2-Metoxi-4-vinilfenol	0,3	0,9
29,134	2-Metil-6-(2-propenil) fenol	0,0	0,3
29,699	p-Hidroxibenzoato de etila	0,2	0,8
30,276	Eugenol	0,6	1,0
30,467	Acetato de 3,4-dimetoxifenol	0,7	1,3
30,912	p-Hidroxibenzoato de etila	1,2	2,8
31,653	3-Hidroxi-4-metoxibenzaldeído	0,3	0,7
31,741	(Z)-2-Metoxi-4-(1-propenil) fenol	0,3	0,6
31,878	2-Metil-6-(2-propenil) fenol	0,5	1,0
32,220	2-Metil-1,4-dimetoxibenzeno	0,3	0,0
32,660	4-Etil-2-metoxifenol	1,8	3,3
32,845	3,5-Dimetoxi-4-hidroxitoluenol	0,0	0,0
34,029	D-Allose	7,5	19,0
34,566	p-Cimeno-2,5-diol	0,6	0,9
34,869	1,2,3-Trimetoxi-5-metilbenzeno	0,2	0,3
36,841	2,6-Dimetoxi-4-(2-propenil) fenol	0,4	0,7
37,779	6-Hidroxi-eugenol	0,7	1,6
38,085	2,6-Dimetoxi-4-(2-propenil) fenol	0,4	0,3
38,451	4-Hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído	0,8	1,3
39,285	(E)-2,6-Dimetoxi-4-(prop-1-en-1-il) fenol	0,6	1,0
40,180	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-	0,3	0,7

Fonte: O Autor (2024).

Tabela G2 – Compostos identificados no bio-óleo da micropirólise rápida do cavaco de eucalipto a 500, 550 e 600 °C.

Tempo de Retenção	Composto	500 °C	550 °C	600 °C
4,510	Dióxido de carbono	29,3	32,9	39,0
4,774	Glicoxal	3,6	3,7	0,0
4,799	Acetaldeído	0,0	0,0	4,8
4,894	2-Propenal	0,0	0,0	0,9
5,232	Metil Glicoxal	5,5	5,7	7,2
5,391	1,2-dimetil-, trans-, Ciclopropano,	0,0	0,0	0,4
5,580	Hidrazida ácido acético	0,0	0,1	0,0
5,693	1,3-Ciclopentadieno	0,0	0,1	0,2
5,934	2-Amino-1,3-propanodiol	0,4	0,2	0,3
6,185	2,3-Butanodiona	4,0	3,9	4,7
6,343	Ácido acético	4,9	3,6	3,0
6,415	Anidrido ácido propiônico	0,0	0,5	0,6
6,424	3-Pentanona	0,5	0,0	0,0
6,450	2-metil-Furano	0,1	0,2	0,2

7,360	(Z)-1,3-Butadien-1-ol	0,0	0,3	0,4
7,327	(Z)-2-Butenal	0,3	0,1	0,2
7,551	1-Hidroxi-2-propanona	1,9	1,5	1,2
9,606	(E)-3-Penten-2-ona	0,0	0,2	0,0
10,400	Acetato de metila	2,5	2,2	2,3
10,679	Ciclopentanona	0,4	0,4	0,2
10,812	Succinialdeído	1,9	1,7	1,3
11,031	Ácido 2-oxo-propiónico metil éster	1,5	1,2	1,0
11,496	(S)-5-Hidroximetil-2[5H]-furanona	0,0	0,1	0,0
12,684	Furfural	0,8	0,9	0,9
12,805	2-Ciclopenten-1-ona	0,4	0,5	0,6
13,414	2-Furanmetanol	0,2	0,1	0,1
13,521	3-Metil-2,4-pentanodiona	0,5	0,4	0,4
13,869	1-(Acetilóxi)-2-propanona	0,1	0,1	0,1
14,007	3-Metil-3-penten-2-ona	0,2	0,0	0,0
14,028	5-Metil-2(3H)-furanona	0,0	0,2	0,0
14,615	4-Ciclopenteno-1,3-diona	0,1	0,1	0,0
15,451	2-Metil-2-ciclopenten-1-ona	0,0	0,1	0,1
15,672	2(5H)-Furanona	1,2	1,1	0,8
15,825	2,5-Diidrofuran	0,4	0,0	0,0
15,830	cis-1,2-Ciclohexanodiol	0,1	0,0	0,0
15,998	Ciclohexanona	1,1	0,9	0,7
16,697	5-Metil-2(5H)-furanona	0,0	0,2	0,1
17,971	Fenol	0,0	0,3	0,5
18,779	3-Ciclobuteno-1,2-diona 3,4-diidroxi	0,3	0,0	0,0
19,792	3-Metil-1,2-ciclopentanodiona	0,5	0,4	0,4
21,418	Éter etílico do furfural	0,1	0,0	0,0
21,683	Álcool ciclooctílico	0,0	0,1	0,2
22,050	2-Metoxifenol	0,8	0,7	0,7
22,247	Pentanal	0,8	0,4	0,3
24,070	7-metil-1,4-dioxaspiro[2.4]heptan-5-ona	0,2	0,3	0,3
24,075	3-Metil-2,5-diidrofuran-3,5-diona	0,0	0,2	0,0
25,367	Heptanal	0,0	0,6	0,0
25,364	2,3-Dimetil-1-pentanol	0,6	0,4	0,0
25,387	4-Metil-2-oxopentanitrila	0,0	0,0	0,5
25,520	Cresol	0,7	0,7	0,6
26,096	1,4:3,6-Dianidro- α -d-glucopirranose	0,3	0,3	0,3
27,376	2-Deoxi-D-galactose	0,3	0,0	0,0
27,392	2-Anidro-d-galactosano	0,0	0,3	0,3
29,339	2-Metoxi-4-vinilfenol	1,4	0,0	1,1
27,815	3-Metoxi-1,2-benzenodiol	0,4	0,3	0,3
30,604	2-Metoxi-3-(2-propenil) fenol	0,3	0,2	0,0

28,802	Acetato de 2-metileno-1-butanol	0,0	0,1	0,0
29,336	2-Metoxi-4-vinilfenol	0,0	1,3	0,0
30,382	2,6-Dimetoxifenol	0,0	2,7	2,0
30,599	Acetato de 2-metoxi-4-(2-propenil) fenol	0,0	0,3	0,5
31,954	Vanilina	0,3	0,3	0,3
32,085	2-Metoxi-4-(1-propenil) fenol	0,1	0,1	0,0
33,075	3,5-Dimetoxi-4-hidroxitoluenol	1,7	1,4	0,9
33,242	Eugenol	1,1	1,1	0,8
34,074	D-Allose	4,9	4,4	4,5
34,385	1-(2-Hidroxi-5-metoxifenil) etanona	0,3	0,0	0,4
35,449	4-Butilguaicol	0,0	0,1	0,0
36,149	2,6-Dimetoxi-4-etil-2-propenilfenol	4,3	3,3	2,3
36,973	2,6-Dimetoxi-4-(2-propenil) fenol	1,0	0,9	0,6
38,333	4-Hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído	1,6	1,5	1,3
39,027	2,6-Dimetoxi-4-(2-propenil) fenol	3,6	0,0	0,0
39,034	(E)-2,6-Dimetoxi-4-(prop-1-en-1-il) fenol	0,0	2,8	1,7
39,157	Homosiringaldeído	0,8	0,6	0,0
39,756	1-(4-Hidroxi-3,5-dimetoxifenil) etanona	0,8	0,7	0,5
39,865	Aldeído coniferílico	1,3	0,8	0,0

Fonte: O Autor (2024).