

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

MARIANA DE JESUS LIMA

**DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE REAÇÃO E CONDIÇÕES
OPERACIONAIS DA PIRÓLISE DA CASCA DE CAFÉ EM LEITO FIXO**

SÃO MATEUS

2018

MARIANA DE JESUS LIMA

**DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE REAÇÃO E CONDIÇÕES
OPERACIONAIS DA PIRÓLISE DA CASCA DE CAFÉ EM LEITO FIXO**

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

Orientadora: Prof. Dr. Taisa Shimosakai de Lira.

Coorientador: Prof.^o Dr. Thiago Padovani Xavier

SÃO MATEUS

2018

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

L732d Lima, Mariana de Jesus, 1991-
Determinação da cinética de reação e condições operacionais da pirólise da casca de café em leito fixo / Mariana de Jesus Lima. – 2018.
77 f. : il.

Orientador: Taisa Shimosakai de Lira.
Coorientador: Thiago Padovani Xavier.
Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

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

CDU: 620.9

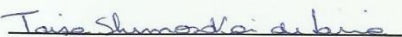
MARIANA DE JESUS LIMA


**DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE REAÇÃO E CONDIÇÕES
OPERACIONAIS DA PIRÓLISE EM LEITO FIXO DA CASCA DE CAFÉ**

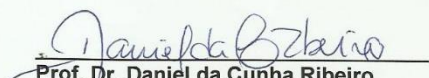
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia.

Aprovada em 20 de março de 2018.

COMISSÃO EXAMINADORA


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


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


Prof. Dr. Daniel da Cunha Ribeiro
Universidade Federal do Espírito Santo


Prof.^a. Dr.^a. Beatriz Cristina Silvério
Universidade Federal do Triângulo
Mineiro

RESUMO

A atual situação dos recursos energéticos mundiais vem contribuindo para o enfoque em pesquisas e testes que utilizam a energia presente na biomassa lignocelulósica para ser convertida em combustíveis tanto líquidos, gasosos ou sólidos. Os resíduos agrícolas se destacam pela quantidade que são gerados em países agroindustriais como o Brasil. Neste trabalho, foi avaliada a casca de café como resíduo agroindustrial para geração de energia através do processo de pirólise, estimando a energia de ativação como principal parâmetro cinético através de dados termogravimétricos. A casca de café foi caracterizada por meio de análise imediata, elementar, lignocelulósica, poder calorífico, fluorescência de raios X e espectroscopia vibracional por infravermelho. A reação de pirólise foi realizada a fim de se analisar as condições operacionais do processo, além da caracterização do produto líquido por CG/MS. Foi determinado por análise termogravimétrica o intervalo de temperatura mais apropriado para a pirólise da casca de café (673 – 773 K) e através dos modelos cinéticos, que descreveram o processo de reação de pirólise de forma satisfatória, foi possível determinar a energia de ativação para a casca de café (124,10 – 133,27 kJ/mol). A biomassa foi submetida por um processo de conversão térmica, mais precisamente pirólise convencional em leito fixo, para análise de parâmetros como temperatura e diâmetro médio, em que se destacou a influência da temperatura neste processo. Através da caracterização do produto da fração líquida obtida, foi possível identificar, em sua maioria, compostos fenólicos e cafeína. A possibilidade de formar produtos químicos com utilidades diversificadas e de alto valor agregado, torna a pirólise uma das mais promissoras tecnologias de conversão térmica. O poder calorífico obtido, 18,17 kJ/g, assim como resultados de análise elementar e análise imediata, mostram que esta biomassa possui um potencial para utilização como fonte energética.

Palavras chave: Casca de café. Pirólise. Parâmetros cinéticos.

ABSTRACT

The current state of the world's energy resources has been contributing to the focus on research and testing that uses the energy present in lignocellulosic biomass to be converted into liquid, gaseous or solid fuels. The agricultural residues are distinguished by the quantity that are generated in agroindustrial countries like Brazil. In this work, the coffee husk was evaluated as agroindustrial residue to generate energy through the pyrolysis process, estimating the activation energy as the main kinetic parameter through thermogravimetric data. The coffee husk was characterized by means of immediate, elemental, lignocellulosic analysis, calorific value, X-ray fluorescence and infrared vibrational spectroscopy. The pyrolysis reaction was performed in order to analyze the operating conditions of the process, besides the characterization of the liquid product by GC / MS. It was determined by thermogravimetric analysis the most appropriate temperature range for pyrolysis of the coffee husk (673 - 773 K) and through the kinetic models, which described the pyrolysis reaction process satisfactorily, it was possible to determine the activation energy for the coffee husk (124.10 - 133.27 kJ / mol). The biomass was submitted by a thermal conversion process, more precisely conventional pyrolysis in fixed bed, for analysis of parameters such as temperature and average diameter, in which the influence of temperature in this process was highlighted. Through the characterization of the product of the liquid fraction obtained, it was possible to identify, in the majority, phenolic compounds and caffeine. The possibility of forming chemicals with diversified utilities and high added value makes pyrolysis one of the most promising thermal conversion technologies. The obtained heat value, 18.17 kJ / g, as well as results of elemental analysis and immediate analysis, show that this biomass has a potential for use as an energy source.

Key words: Coffee bark. Pyrolysis. Kinetic parameters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Desenho do fruto do café e suas partes.	16
Figura 2 - Estágios dos tratamentos dos grãos de café pelas vias úmida e seca.	17
Figura 3 - Diferentes origens da biomassa.	19
Figura 4 - Estruturas parciais dos principais componentes da biomassa lignocelulósica.	21
Figura 5 - Produtos gerados mediante conversão termoquímica dos principais componentes da biomassa lignocelulósica.	26
Figura 6 - Esquema do processo de pirólise convencional em leito fixo da casca de café. (1) Cilindro de N ₂ ; (2) Manômetro; (3) Rotâmetro; (4) Forno bipartido; (5) Reator de quartzo; (6) Recuperação de gases condensáveis em dois estágios e refrigerado; (7) Saída de gases não condensáveis; (8) Controlador micro processado tipo PID.	38
Figura 7 - Espectroscopia vibracional por infravermelho da casca de café.	49
Figura 8 - Perda de massa percentual (TG) para a casca de café em função da temperatura, a diferentes taxas de aquecimento.	50
Figura 9 - Taxa de perda de massa (DTG) para a casca de café em função da temperatura, a diferentes taxas de aquecimento.	50
Figura 10 - Curva de (—) TG e (—) DTG da casca de café a uma taxa de 50 K/min.	51
Figura 11 - Regressões lineares para o método Ozawa.	52
Figura 12 - Regressões lineares para o método Starink.	53
Figura 13 - Regressões lineares para o método K-A-S.	53
Figura 14 - Regressões lineares para o método Kissinger.	54
Figura 15 - Superfície de resposta para rendimento da fração líquida do produto do processo de pirólise em função do diâmetro da partícula e da temperatura.	59
Figura 16 - Cromatograma da composição do bio-óleo referente à corrida 1 (673 K e 2,03 mm).	75

Figura 17 - Cromatograma da composição do bio-óleo referente à corrida 3 (673 K e 1,29 mm).....	75
Figura 18 - Cromatograma da composição do bio-óleo referente à corrida 7 (773 K e 2,03 mm).....	76
Figura 19 - Cromatograma da composição do bio-óleo referente à corrida 9 (773K 1,29 mm).....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção de café e resíduos gerados em 2016 na região sudeste do Brasil.	18
Tabela 2 - Parâmetros que interferem nas características dos produtos do processo de pirólise.....	24
Tabela 3 - Características dos reatores de pirólise.	25
Tabela 4 - Equações dos modelos isoconversionais.....	37
Tabela 5 - Matriz do planejamento fatorial para as reações de pirólise em leito fixo.....	40
Tabela 6 - Condições experimentais do CGMS.	41
Tabela 7 - Poder calorífico da casca de café e de outras fontes energéticas. .	43
Tabela 8 - Análise imediata da casca de café e do carvão vegetal.	44
Tabela 9 - Análise elementar da casca de café e do carvão vegetal.	46
Tabela 10 - Composição lignocelulósica da casca de café	46
Tabela 11 - Valores de óxidos para a casca de café.....	47
Tabela 12 - Valores de compostos inorgânicos para a casca de café.	47
Tabela 13 - Energias de ativação para a reação de pirólise da casca de café, calculada por métodos Osawa, Starink e K-A-S.....	55
Tabela 14 - Resultados experimentais da pirólise da casca de café.....	57
Tabela 15 - Efeitos das variáveis Temperatura e diâmetro sobre o rendimento da fração líquida ($R^2 = 0,93$).....	58
Tabela 16 - Compostos identificados nas condições da corrida 1 (673 K e 2,03 mm).	60
Tabela 17 - Compostos identificados nas condições da corrida 3 (673 K e 1,29 mm).	61
Tabela 18 - Compostos identificados nas condições da corrida 7 (773 K e 2,03 mm).	61
Tabela 19 - Compostos identificados nas condições da corrida 9 (773 K e 1,29 mm).	61

LISTA DE SÍMBOLOS

X	Conversão	[-]
m	Massa	[g]
E_a	Energia de ativação	[kJ/mol]
k_0	Fator pré-exponencial	[s ⁻¹]
R	Constante universal dos gases	[J/mol*K]
T	Temperatura	[K]
β	Taxa de aquecimento	[K/min]

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 Casca de café.....	16
2.2 Biomassa.....	19
2.3 Pirólise.....	23
2.4 Pirólise da casca de café.....	27
3 METODOLOGIA.....	30
3.1 Caracterização da casca de café.....	30
3.1.1 Poder calorífico superior.....	30
3.1.2 Análise imediata.....	30
3.1.3 Análise elementar.....	31
3.1.4 Composição lignocelulósica.....	32
3.1.5 Fluorescência de raios-X.....	34
3.1.6 Espectroscopia vibracional por infravermelho.....	35
3.2 Cinética de degradação térmica da casca de café.....	35
3.2.1 Análise termogravimétrica / termogravimétrica derivada (TGA / DTG).....	35
3.2.2 Modelos cinéticos.....	35
3.3 Pirólise da casca de café em leito fixo.....	38
3.3.1 Procedimento experimental.....	38
3.3.2 Planejamento experimental.....	39
3.3.3 Análise do produto líquido da pirólise.....	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1 Caracterização da casca de café.....	43
4.2 Cinética de degradação térmica da casca de café.....	50
4.3 Pirólise da casca de café em leito fixo.....	56
4.3.1 Análise do produto líquido da pirólise.....	60
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	63

5.1 <i>Conclusões</i>	63
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	64
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
APÊNDICE A – CROMATOGRAMAS DA COMPOSIÇÃO DO BIO-ÓLEO	75

1 INTRODUÇÃO

A demanda energética requerida devido ao crescimento populacional e ao padrão de vida mundial tem se tornado uma preocupação, pois as fontes utilizadas para tal finalidade são fontes não renováveis de energia. A queima dos combustíveis fósseis, principalmente os derivados de petróleo, para geração de energia, tem liberado gases responsáveis pelo efeito estufa como o óxido nitroso (NO_2), o gás metano (CH_4) e o dióxido de carbono (CO_2). Devido a isto, a busca por fontes de energias renováveis para uma diversificação da matriz energética e com menor impacto ambiental tem sido objetivo de várias pesquisas.

Uma alternativa que tem se mostrado viável é a utilização de biomassa lignocelulósica com fins energéticos. Segundo Guedes e outros (2010), a biomassa lignocelulósica é proveniente de plantas aquáticas, de resíduos urbanos, algas, madeira, animais, de culturas agrícolas, processamento de alimentos e seus resíduos. Dependendo do processo a ser utilizado, a biomassa pode ser utilizada para gerar calor, energia elétrica e biocombustíveis. Quando comparado às outras fontes de energia renováveis como a energia eólica, sua vantagem é o baixo custo a ela associado.

Entre uma série de vantagens da utilização da biomassa como fonte energética está a contribuição em uma fração considerável às necessidades energéticas mundiais e redução das emissões de CO_2 , já que é uma fonte de carbono neutro (OLIVEIRA, 2014).

Segundo Ferreira (2009), com uma variação predominante no preço do petróleo pelos países produtores e ocorrência de impactos ambientais, há um crescimento das indústrias químicas voltadas ao aproveitamento da biomassa renovável e declínio das indústrias petroquímicas.

Pode-se enumerar diversas questões, como as ambientais, econômicas, de segurança e independência do abastecimento energético ou, ainda, questões relacionadas à quantidade de recurso atualmente disponível, que induzem a repensar e a buscar por políticas energéticas alternativas (PARADELA, 2012).

Entre os vários tipos de biomassa, os resíduos agroindustriais vêm ganhando destaque em vários estudos para possíveis aplicações industriais, na produção de biocombustíveis, através do seu reaproveitamento. Segundo Murthy (2012), a casca de café está entre os principais resíduos agrícolas registrados. No processo de beneficiamento do café são produzidos 21% de resíduos sólidos, onde para cada 1 kg de frutos de café colhidos, são gerados cerca de 0,18 kg de cascas. Esse subproduto geralmente tem como destino o lixo ou é utilizado na forração dos terrenos dos cafezais, ou ainda queimado nas lavouras, contribuindo para a emissão de gases do efeito estufa. Porém, a casca do café tem um potencial energético capaz, em alguns casos, de substituir o carvão vegetal, se tornando assim uma opção ecologicamente correta e mais barata para empresas que usam a madeira como fonte de energia.

A casca de café apresenta um potencial energético similar ao da madeira. Experimentos identificaram que a queima de 1 kg do material seco pode gerar 16,467 kJ/g (PCS), resultado considerado excelente quando comparado ao carvão vegetal, fonte principal utilizada pelas empresas, que produz 20,649 kJ/g (PCS) (WEBIOENERGIAS, 2010).

Depois do petróleo, no mercado mundial, o café é o segundo produto de mais valor. É destaque como um dos primeiros mercados de produtos agrícolas em nível mundial, juntamente com a cana-de-açúcar, carne bovina, trigo e algodão. Representa cerca de 4% no mercado mundial de produtos alimentícios, com movimentação de, aproximadamente, 10 bilhões de dólares por ano (SOCCOL, 2012). Em 2016, o Brasil estava na posição de maior produtor e exportador mundial de café com uma produção de 55 milhões de sacas (de 60 kg) (ICO, 2016). Segundo Soccol (2012), estima-se a produção de aproximadamente 30 milhões de sacas de casca de café no país.

O Brasil, por apresentar condições climáticas adequadas, grandes dimensões cultiváveis e solo favorável, tem um potencial em fornecer matérias-primas para produção de energia, oriundas de resíduos gerados durante o processo de produção agrícola. Segundo Orsini (2012), a extensa variedade de cultivos agrícolas e florestais, coloca o Brasil em posição privilegiada para utilização da

biomassa como fonte de energia em crescente aproveitamento, utilizando sistemas de cogeração.

As biomassas de origem vegetal possuem de 40-50% de celulose, 20-40% de hemicelulose e 10-25% de lignina (MARTINI, 2009). Há um número variado de tecnologias para conversão energética da biomassa. Nas últimas décadas, os destaques são para os processos termoquímicos. Eles são considerados os mais promissores a fim de se produzir energia ou gerar produtos químicos valiosos a partir de diversos resíduos. A pirólise, a combustão e a gaseificação são exemplos desses processos (MANARA e ZABANIOTOU, 2012). Dentre os processos de conversão térmica de fontes renováveis de energia limpa, a pirólise se destaca pela possibilidade de formar compostos com uso na indústria química e como fontes energéticas.

A pirólise é um processo de degradação térmica do combustível sólido, em que parte da biomassa é reduzida a carbono e outra parte oxidada e hidrolisada, dando origem a vários compostos como fenóis, álcoois e ácidos carboxílicos. Os produtos da pirólise da biomassa compreendem carvão, bio-óleo e gases que possuem alto poder calorífico e muitas aplicações (PÉREZ, 2004).

Segundo Lédé (1999), devido à composição química heterogênea da biomassa, é indispensável para uma melhor análise do processo pirolítico, o conhecimento dos componentes majoritários da biomassa lignocelulósica e de suas propriedades, podendo, assim, ser analisada a utilização da biomassa para fins energéticos.

Assim, este trabalho possui como objetivo principal o estudo cinético e das condições operacionais da pirólise da casca de café. De forma específica, o trabalho propõe:

- Caracterizar a casca de café para avaliação do potencial energético;
- Estimação dos parâmetros cinéticos da reação por meio dos modelos isoconversionais;
- Avaliação das condições operacionais do processo de pirólise e caracterização do produto líquido.

Em sequência, são apresentados os capítulos relacionados ao desenvolvimento desta dissertação. No Capítulo 2 é mostrada uma revisão da literatura, se destacando as características da biomassa lignocelulósica e da casca de café; as características e tipos para o processo de pirólise; e a pirólise da casca de café. O Capítulo 3 apresenta a metodologia experimental utilizada para o cumprimento desta pesquisa. O Capítulo 4 mostra os resultados obtidos, relacionados à caracterização da biomassa utilizada, assim como dos produtos gerados pela conversão térmica, os parâmetros cinéticos do processo de degradação térmica e avaliação das condições operacionais do processo de pirólise. Finalmente, o Capítulo 5 apresenta as conclusões mais relevantes do estudo realizado, assim como também sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

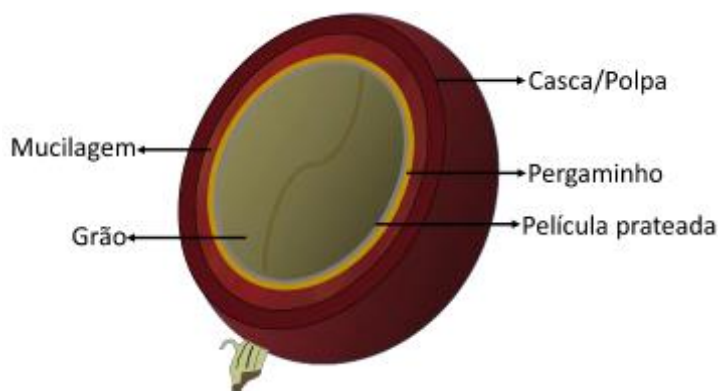
2.1 Casca de café

A Etiópia, já no século XIII era considerada a pátria do café. No Brasil, a cultura de plantação chegou no século XVIII, se espalhando para os estados de São Paulo e Minas Gerais. No ano de 1840, o Brasil se torna líder mundial no setor cafeeiro, tendo o deslocamento de escravos de outras culturas para as lavouras de café. Os estados brasileiros responsáveis por aproximadamente o 75% da produção de café no país são Minas Gerais e Espírito Santo. O Brasil é o maior produtor mundial de café, o que pode gerar milhões de toneladas de resíduos.

Das espécies cultivadas, o *Coffea Arabica* (café arábica) e o *Coffea canéfora* ou *Coffea conillon* (café robusta) são as mais importantes economicamente, sendo o café arábica responsável por 70% da produção mundial, por 99% da produção da América Latina e o que contém menor teor de cafeína. É a mais importante espécie do gênero *Coffea* cultivada para o preparo da bebida (ORSINI, 2012).

O fruto do cafeeiro (Figura 1) é formado pelo grão (endosperma + embrião), que é envolvido por uma membrana transparente denominada tegumento (película prateada), seguido pelo pergaminho (ou endocarpo), por uma camada de pectina (ou mucilagem), pela polpa (ou mesocarpo) e, finalmente, pela casca (ou pericarpo) (ORSINI, 2012).

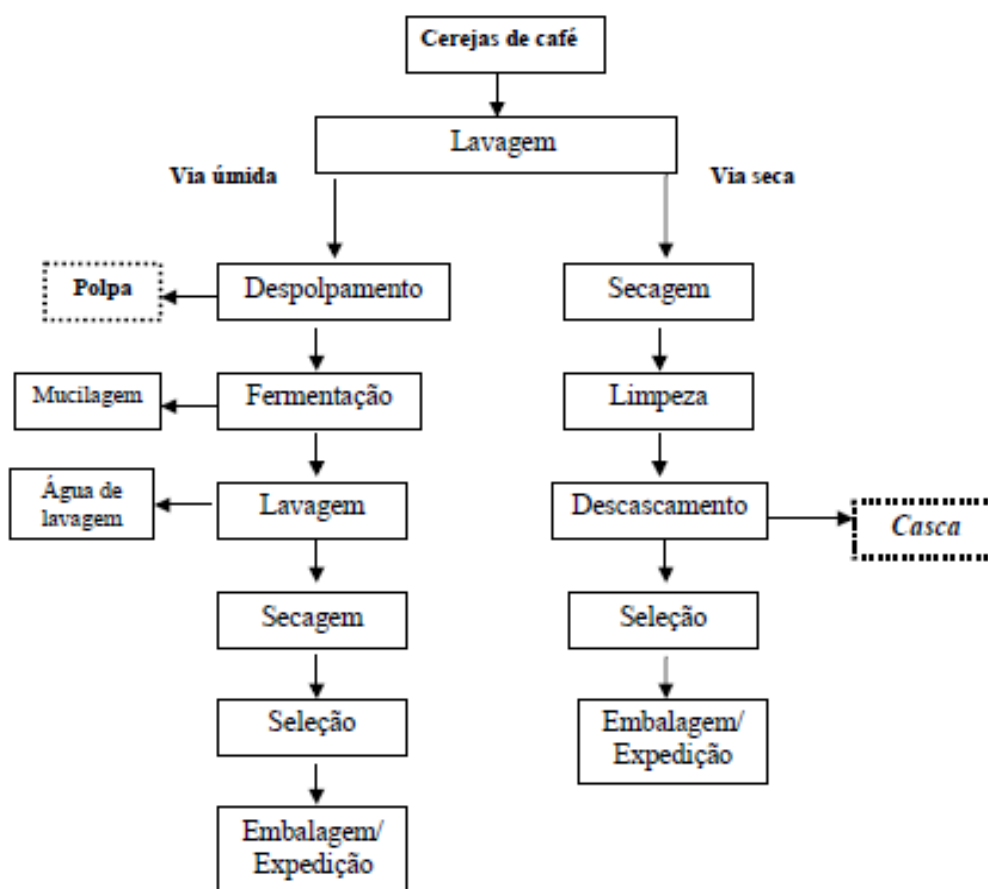
Figura 1 - Desenho do fruto do café e suas partes.



Fonte: Durán, 2017.

No processo posterior da colheita, os grãos são lavados e separados para retirada de impurezas e depois processados. O processamento se dá por via úmida, em que requer o uso da água no processo de despulpamento; e por via seca, colocados em área de secagem com exposição ao sol. A Figura 2 mostra as etapas dos dois tipos de tratamentos do grão de café.

Figura 2 - Estágios dos tratamentos dos grãos de café pelas vias úmida e seca.



Fonte: Soccol, 2002.

Os resíduos obtidos pelo processamento dos grãos de café são a polpa e a casca, obtidos por via úmida e via seca, respectivamente. Como 80% do café produzido no Brasil passa pelo processamento de via seca, estima-se que sejam geradas 30 milhões de sacas de casca anualmente (SOCCOL, 2002). Um valor aproximado de 50% da produção de café, na etapa de beneficiamento, refere-se à quantidade de resíduo, principalmente a casca, gerado (BAQUETA et al. 2016).

A Tabela 1 apresenta a quantidade de café colhida em 2016 e o total de resíduos gerados na indústria, na região sudeste do Brasil, onde se encontram os maiores produtores de café.

Tabela 1 - Produção de café e resíduos gerados em 2016 na região sudeste do Brasil.

Estado	Produção de Grãos (toneladas)	Produção de Cascas e Pergaminho (toneladas)
Espírito Santo	538.200	193.752
Minas Gerais	1.842.000	663.120
Rio de Janeiro	20.844	7.712
São Paulo	361.800	130.248
Total	2.762.844	994.832

Fonte: Adaptado de Conab, 2016.

A composição química da casca de café é rica em nutrientes e compostos orgânicos naturais. Segundo Soccol (2002), a casca de café é composta, em base seca, de: 4,5% de taninos, 2% de lipídeos, 57,8% de carboidratos, 1,3% de cafeína, 12,4% de pectina e 9,2% de proteínas. Brand e outros (2000) também analisaram a composição química da casca de café e tiveram como resultados: 6,03% de cinzas, 11,98% de umidade, 1,5% de lipídeos, 31,86% de fibras, 1,2% de cafeína, 26,5% de açúcares totais, 9,3% de taninos e 11,7% de proteína. Diferenças na composição percentual dos constituintes acontecem devido à forma de produção, cultivo e condições do solo.

Silva (2012) afirma que, como a casca do café possui um valor de poder calorífico próximo ao do bagaço da cana de açúcar, essa biomassa pode ser utilizada em uma possível aplicação energética. Em seu estudo, observou que a casca do café possui um grande potencial como fonte energética para aplicação em processos de pirólise em função das propriedades do carvão e do líquido gerado em temperaturas superiores a 300 °C. Segundo Werther e outros (2000), a casca de café está entre os resíduos agrícolas dos materiais de biomassa com alto potencial energético.

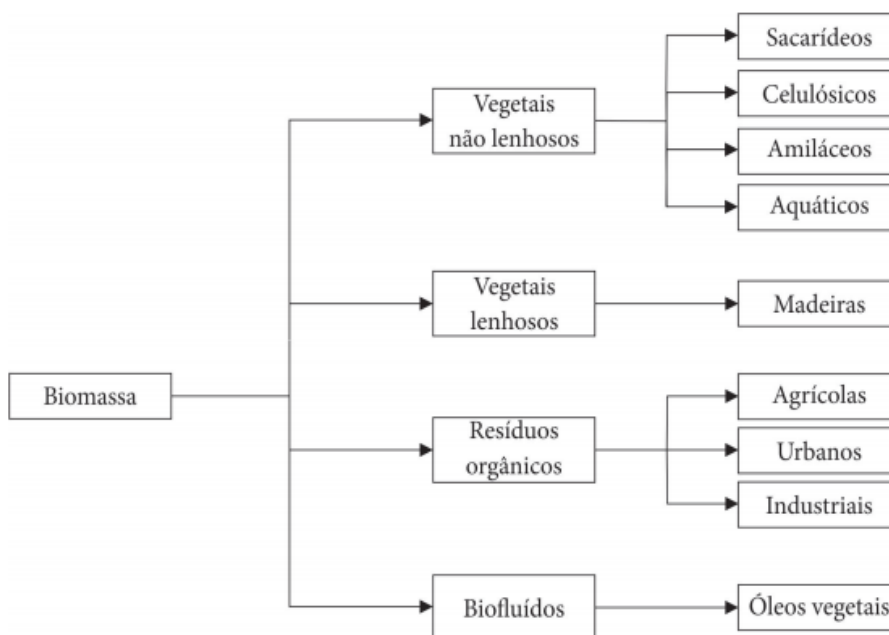
Entre as vantagens da utilização energética da casca de café, tem-se a diminuição do descarte no meio ambiente, que ocasiona poluição de rios e solos e proliferação de pragas, redução do desmatamento de áreas nativas, fonte energética de custo zero, geração de renda aos produtores. O alto custo de transporte pode ser um empecilho para o aproveitamento da casca de café, que pode ser solucionado briquetando a biomassa na indústria após a colheita.

Segundo Suarez & Luengo (2003), na ilha de Cuba já é registrado o uso de casca de café para fins energéticos, indicando que a biomassa proveniente de resíduos agrícolas pode se tornar uma importante fonte de energia para comunidades de países em desenvolvimento.

2.2 Biomassa

Em relação ao tema energia, biomassa é todo material de origem animal ou vegetal, que pode ser utilizado para geração de energia. Na Figura 3 é apresentado as diversas fontes de biomassa encontradas.

Figura 3 - Diferentes origens da biomassa.



Fonte: Vieira, 2014

A biomassa, como recurso renovável, pode atingir níveis de emissão de carbono baixas ou quase nulas, com tecnologias apropriadas para seu aproveitamento, portanto merecendo atenção especial tanto a curto como a longo prazo, oferecendo ótimas alternativas de geração de energia para substituição dos combustíveis fósseis.

Algumas vantagens da utilização da biomassa como combustível foram citadas por García e outros (2012), como:

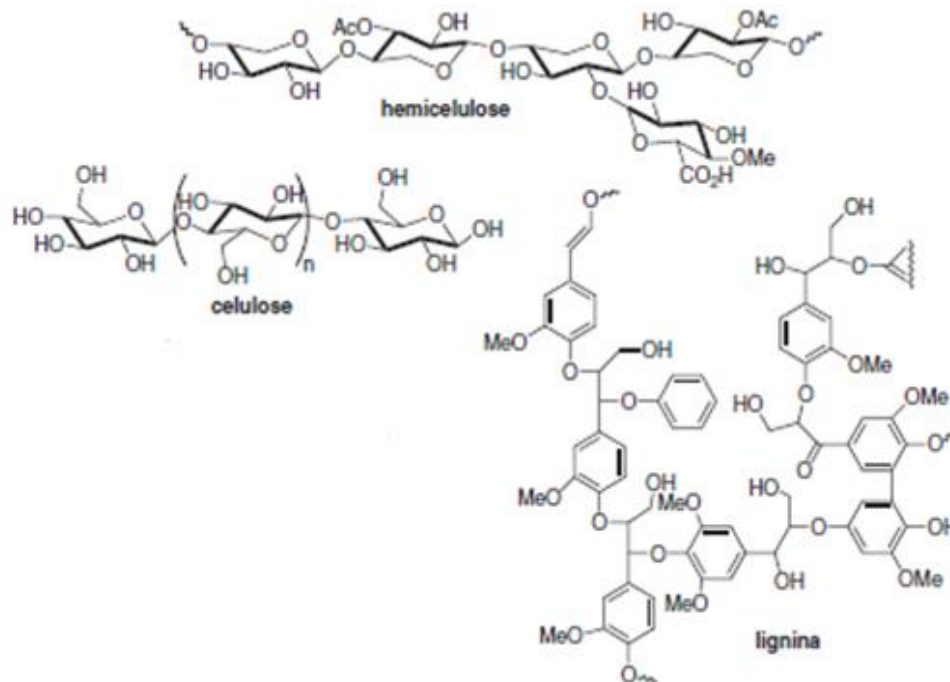
- A biomassa pode ser considerada neutra, como já citado, em relação às emissões de CO₂, já que as reações de fotossíntese são responsáveis pelo seu crescimento.
- Apresentam baixos teores de enxofre e nitrogênio, devido à origem fotossintética, gerando baixas emissões de SO_x e NO_x. Os baixos níveis de particulados, CO e C_xH_y, contribuem para evitar o impacto da fotoquímica na atmosfera.
- Socialmente, o despovoamento de zonas rurais pode ser evitado com o desenvolvimento de culturas de biomassas, apoiando, assim, a agricultura local e a geração de energia estimulando a criação de empregos.

As paredes da biomassa lignocelulósica são formadas de microfibrilas de celulose, rodeadas por hemicelulose e lignina (VIEIRA, 2014) (Figura 4). Também é encontrada em sua composição amido, proteínas, cinzas e extrativos.

As hemiceluloses são classificadas como polissacarídeos ramificados com grau de polimerização baixo. Contém uma mistura de polímeros de pentoses, como a L-arabinose e a D-xilose e, em pequenas quantidades as hexoses D-glicose, D-manose, D-galactose, e ácidos glucurônicos. As hemiceluloses se encontram intercaladas às microfibras da celulose, impedindo que elas se toquem e dando elasticidade. Possuem características não cristalinas. Desempenham funções no desenvolvimento das plantas e na regulação do crescimento, além de definirem as propriedades estruturais na parede das células. Dependendo da fonte natural, as hemiceluloses podem variar em relação às estruturas e composições

(FERREIRA, 2009). É o segundo componente em maior quantidade na biomassa lignocelulósica (15-40%) (ALMEIDA, 2008).

Figura 4 - Estruturas parciais dos principais componentes da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Ferreira, 2009.

A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n é encontrada em plantas sob a forma de microfibras de 100 a 40.000 nm de comprimento e entre 2 a 20 nm de diâmetro. As microfibras se apresentam em ligações de forma linear do tipo β-(1→4), formando agregados supramoleculares resistentes em sua estrutura e utilizados nas paredes celulares das plantas (FERREIRA, 2009). É o componente principal na biomassa lignocelulósica (PARADELA, 2012), com valor percentual de (40-80%) (ALMEIDA, 2008).

Lignina é definida como um polímero aromático natural frequente nas paredes celulares onde formam ligações covalentes com a celulose (PARADELA, 2012). É o terceiro componente em maior proporção (10-30%) nas células vegetais. É formada por diversificadas unidades de fenil-propano substituídas por radicais metoxi ou hidroxilas. Esse tipo de estrutura tem uma função de ligante para

aglomeração da hemicelulose e celulose, para proteção contra a destruição dos microorganismos das fibras da celulose e micróbios (ALMEIDA, 2008).

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

No processo de aquecimento da biomassa, ocorre a quebra de diversas ligações químicas, produzindo compostos intermediários orgânicos de baixa volatilidade, em que se decompõem termicamente, formando assim produtos muito voláteis, ou podendo ainda passar por reações secundárias de polimerização, em que se é gerado produtos de peso molecular alto, como o carvão. Gases podem ser gerados a partir de reações primárias e secundárias de degradação térmica como CO_2 , CO , CH_4 e H_2 (OLIVEIRA, 2014).

O objetivo de se converter a energia presente na biomassa em combustíveis líquidos, sólidos e gasosos é transformar o material carbonáceo, que possui eficiência energética baixa, em um produto com eficiência economicamente viável. Para que este objetivo possa ser atingido, é preciso ter conhecimento das propriedades da biomassa, para se optar pela tecnologia de conversão mais adequada.

A biomassa é normalmente caracterizada pelas análises: elementar (conteúdos de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre entre outros); imediata (teor de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo); propriedades físicas (massa específica, esfericidade e granulometria); análise lignocelulósica (teor de lignina, celulose e hemicelulose) e poder calorífico.

Um número considerável de tecnologias para conversão energética da biomassa é conhecido, tanto para aplicações em grande e pequena escalas. Entre elas estão os métodos de geração de calor e eletricidade (também chamada de cogeração), a gaseificação e recuperação da energia de gás de aterros sanitários e de resíduos sólidos urbanos. Há um interesse recente na energia da

biomassa em aplicações para produção combustíveis líquidos (etanol e biodiesel) para o setor de transportes (biocombustíveis) (GOLDEMBERG, 2009).

Segundo Mckendry (2002) os fatores que influenciam na escolha do processo de conversão da biomassa são: o tipo e a quantidade de matéria-prima de biomassa; a forma desejada de energia; padrões ambientais; condições econômicas e fatores específicos do projeto.

As principais tecnologias de conversão termoquímica da biomassa são: a gaseificação, a pirólise, a liquefação e a combustão (OLIVEIRA, 2014). Segundo Paradela (2012), a escolha do método de conversão vai depender das características dos produtos que se pretendem obter e da composição do resíduo que será tratado. Esses fatores irão determinar a viabilidade técnica, ambiental e econômica de cada um dos processos em cada caso particular. Segundo Oasmaa (1999), a vantagem da pirólise em relação às demais se dá pelo fato de ser obter alto rendimento (de até 70%) do produto líquido, o bio-óleo, produção distribuída de produtos e baixo investimento.

2.3 Pirólise

O termo *pirólise* tem significado do grego: *pur* = fogo; *luo* = soltar (PARADELA, 2012). A pirólise pode ser definida como a degradação térmica de materiais orgânicos, provocando o rompimento de moléculas, formando compostos de menor massa molecular na ausência parcial ou total de oxigênio (BENEVIDES, 2015). Frequentemente são usadas temperaturas que variam na faixa de 673 K a 1073 K (ORSINI, 2012). A pirólise pode ser classificada como:

- Carbonização ou pirólise lenta: objetiva-se um rendimento elevado do produto sólido. Ocorre a temperaturas baixas (em torno de 673 K), utiliza longos tempos de residência (para gás: > 5s e para sólidos podem durar minutos, horas ou dias) e baixas taxas de aquecimento (< 275 K/s) (PARADELA, 2012).
- Pirólise convencional: os rendimentos dos três tipos de produtos são similares. Ocorre a temperaturas moderadas (entre 773 K e 873 K),

tempos de residência entre 5 e 30 minutos e baixas taxas de aquecimento (< 298 K/min).

- Pirólise rápida: maximização do rendimento dos produtos líquidos e gasosos. Ocorre a temperaturas altas (> 873 K), altas taxas de aquecimento (283 a 473 K/s), e curtos tempos de residência (gás: entre 0,5 a 2s). Segundo Pannirselvam et al. (2005), a tecnologia já é desenvolvida no Brasil em média e grande escala.
- Pirólise instantânea ou pirólise flash: utiliza elevadas taxas de aquecimento (maiores que 1273 K/s), e tempos de residência baixos (para sólidos, menores que 1 segundo).

Os produtos da pirólise são: um sólido carbonoso, um produto líquido condensável denominado alcatrão ou bio-óleo e os gases, compostos de hidrocarbonetos leves, CO e CO₂ (ALMEIDA, 2008).

As características dos produtos vão de acordo com as condições operacionais do processo de pirólise, que envolve: temperatura final, taxa de aquecimento e tempo de residência do sólido. Na Tabela 2 é mostrada a influência das condições operacionais nos resultados do processo de pirólise.

Tabela 2 - Parâmetros que interferem nas características dos produtos do processo de pirólise.

Parâmetro	Efeito
Tempo de residência	Uma conversão secundária dos produtos primários são favorecidos por tempos de residência elevados produzindo resíduo carbonoso, assim como produtos mais estáveis termicamente.
Temperatura de pirólise e taxa de aquecimento	Temperaturas e taxas de aquecimentos elevadas aumentam a quebra das ligações, favorecendo a produção de pequenas moléculas.
Tipo de reator	Influencia na qualidade da mistura, transferência de calor, grau de libertação de produtos primários e tempos de residência.

Fonte: Adaptado de Paradela, 2012.

Na Tabela 3 são apresentadas as características básicas de alguns dos diferentes tipos de reatores e processos em que a reação de pirólise pode ser realizada.

Tabela 3 - Características dos reatores de pirólise.

	Leito Fluidizado Borbulhante	Leito Fluidizado Circulante	Leito Fixo	Cone Rotativo (Ablativa)	Vórtice (Ablativa)	Reator à vácuo
Produto	Líquido	Líquido	Carvão	Líquido	Líquido	Líquido
Principal (%)	(70-75)	(75-83)	(35)	(60 - 70)	(65)	(35-50)
Diâmetro da partícula (mm)	2 - 6	~2	~1	~0,2	~20	20 - 50
Temperatura (K)	773 - 823	773	~773	-	898	723
Tempo de residência (s)	0,5 - 2	0,001 - 5	3600	0,5	0,05 – 0,1	-
Taxa de aquecimento	-	373 K/s	278- 373 K/s	5000K/s	-	-

Fonte: Dal-Bó, 2016.

Martini (2009) descreve o reator de leito fixo como um reator pirolítico simples e que possui unidades básicas como: secagem, granulação, aquecimento e resfriamento. No processo de pirólise realizado em leito fixo, o programa de temperaturas, taxas de aquecimento e o tempo de permanência permanecem nos limites estabelecidos pelo operador devido à temperatura. Temperaturas finais de pirólise entre 623-1023 K são utilizadas com taxas de aquecimento que flutuam entre 278 e 373 K/min.

Durante o processo de pirólise ocorrem várias reações químicas que são denominadas de primárias e secundárias. As reações primárias favorecem um rendimento maior de produtos líquidos com elevadas taxas de aquecimento e baixos tempos de residência. Já as reações secundárias são favorecidas com baixas taxas de aquecimento e longos tempos de residência no reator. Segundo Luengo e outros (2008), as reações primárias ocorrem diretamente sobre o

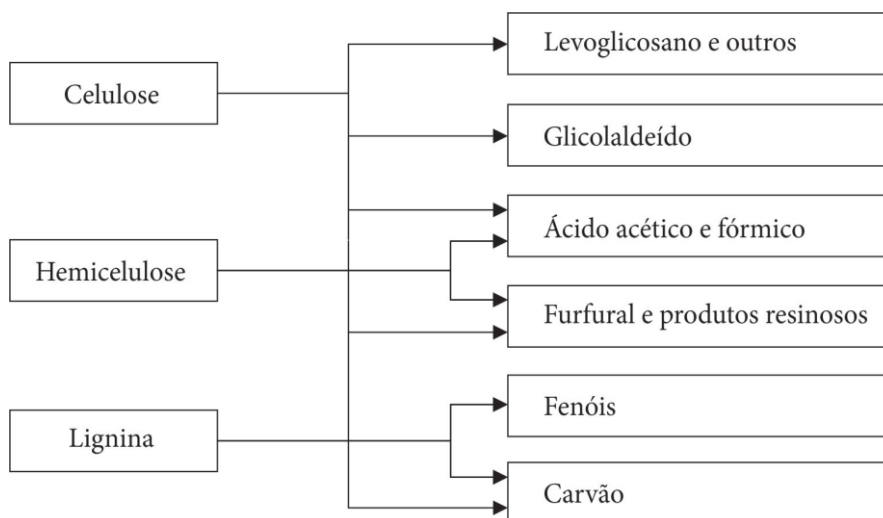
substrato celulósico e as reações secundárias acontecem na decomposição de produtos intermediários como vapores orgânicos.

Segundo Demirbas (2001), pela complexidade do processo pirolítico da biomassa lignocelulósica ele pode ser caracterizado em cinco etapas:

1. Perda de alguns voláteis e umidade.
2. Decomposição da hemicelulose (emissão de CO e CO₂).
3. Reação exotérmica, que faz a temperatura subir para 523 – 623 K (emissão CH₄, H₂ e C₂H₆).
4. A energia liberada promove a continuidade do processo.
5. Pode ocorrer decomposição completa da biomassa.

No processo de pirólise, as principais estruturas constituintes da biomassa são decompostas gerando alguns produtos, como mostrado na Figura 5.

Figura 5 - Produtos gerados mediante conversão termoquímica dos principais componentes da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Diniz, 2005.

O primeiro componente a se decompor no processo de pirólise é a hemicelulose numa faixa de temperatura entre 473 K e 533 K. Produz principalmente componentes voláteis, como CO, CO₂, H₂O e hidrocarbonetos de massa molar pequena (YANG, 2007). Os produtos líquidos obtidos apresentam-se como uma mistura orgânica de diversos constituintes, como ácido fórmico, metanol,

acetaldeído, formaldeído, ácido acético e furanos (BASSILAKIS, 2001). Açúcares, como glucopiranoose, hexoses, glicose e levoglucosano também podem estar contidos. Pode apresentar também como produtos fenóis e cetonas cíclicas. Segundo Stefanidis (2014), um produto importante advindo da pirólise da hemicelulose é a hidroxiacetona.

A celulose produz principalmente formaldeído, hidroxiacetaldeído, acetol, levoglucosano, 5-hidroximetilfurfural. Alguns fenóis de forma molecular simples e cetonas, principalmente cíclicas, álcoois e aldeídos (STEFANIDIS, 2014) também podem ser encontrados. Sua degradação ocorre entre as temperaturas de 513 e 623 K.

Segundo Paradela (2012), a lignina forma um enorme leque de produtos, devido a sua complexidade estrutural. É o último componente da biomassa a se degradar entre as temperaturas de 553 K e 773 K. Produz a fração mais pesada do bio-óleo, constituída principalmente por produtos oligoméricos e fenol e seus derivados.

2.4 Pirólise da casca de café

Domínguez e outros (2006) realizaram conversão térmica da casca de café comparando a pirólise convencional e o aquecimento por micro-ondas. Nesse tipo de pirólise, um rendimento elevado de gás rico em hidrogênio é obtido trabalhando em alta temperatura e por um longo tempo de residência. Nitrogênio foi utilizado como gás inerte a uma vazão de 60 ml/min. Foi utilizado reator de quartzo em leito fixo. Neste trabalho os autores mostraram os principais componentes constituintes dos produtos da pirólise da casca de café, além da caracterização. O rendimento do bio-óleo aconteceu a 773 K e foi maior comparado ao aquecimento por micro-ondas.

Bedmutha e outros (2010) investigaram a possibilidade de se produzir inseticidas utilizando o bio-óleo obtido pela pirólise de grãos de café. A temperatura foi o fator que influenciou significativamente no rendimento do bio-óleo, obtendo a maior produção a uma temperatura de 773 K. Foi realizado pirólise rápida em

leito fluidizado a cinco temperaturas diferentes (673, 723, 773, 823 e 873 K) e com um tempo de residência de vapor para cada uma de 5 s. Observou-se que nas amostras produzidas os compostos ativos que atuam contra duas bactérias (*S. scabies* e *C. michiganensis*) estavam mais concentrados.

Bok e outros (2012) analisaram as características e qualidade do bio-óleo produzido na pirólise rápida dos grãos de café. O reator foi de leito fluidizado. No reator, utilizaram-se 1250 g de areia para fluidização do material. Um aquecedor elétrico de 3 kW foi empregado para obter uma temperatura de reação constante e alta taxa de aquecimento (1000 - 10000 K/s). O tempo de residência foi de 1.07s. O maior rendimento do bio-óleo foi de 54,85% a 823 K.

Chen e outros (2016) realizaram pirólise a vácuo de cascas de café. Os rendimentos de bio-óleo, carvão e gás não condensável foram 42,29, 33,14 e 24,57% em peso, respectivamente. O bio-óleo continha ácido palmítico (47,48% em peso), ácido oleico (17,45% em peso), ácido linoleico (11,34% em peso), ácido octadecanóico (7,62% em peso) e cafeína (5,18% em peso). Os experimentos foram realizados nas seguintes condições: temperatura (573-773 K), tempos de pirólise (20-100 min) e taxas de aquecimento (5 -20 K/min).

González e outros (2010) estudaram a pirólise em forno semicontínuo utilizando biomassas recolhidas no país de Cuba, que envolviam dois tipos de cascas de café, bagaço de cana de açúcar, serragem de pinus e resíduo de tabaco. A análise do processo foi feita por termogravimetria. Os principais produtos obtidos foram: metano, ácido acético e fórmico, dióxido de carbono, cetonas, fenóis, compostos nitrogenados e ésteres. O rendimento de sólido carbonoso foi mais elevado para as biomassas de serragem de pinus, um tipo de casca de café e um resíduo de tabaco. Para o bagaço de cana de açúcar e o segundo tipo de casca de café, o rendimento do produto líquido foi maior.

Kelkar e outros (2015) realizaram a pirólise rápida de grãos de café com temperatura do reator (702 – 823 K) e o tempo de residência entre 23 e 42 segundos. Bio-óleo de mais alto rendimento (61,8%) foi observado a 823 K, enquanto o maior rendimento de carvão (20,6%) foi produzido em temperatura de 702 K. Além de conter compostos orgânicos oxigenados típicos de bio-óleos,

também foram caracterizados compostos hidrofóbicos tais como ácidos gordos, ésteres de ácidos gordos, parafinas de cadeia média, olefinas e cafeína.

Chaiya (2011) utilizou o resíduo de café descartado do processo de café instantâneo do Sara Lee Coffee and Tea (Tailândia). As condições de pirólise foram variadas em termos de tamanho de partícula (2,46 e 3,00 mm), atmosfera inerte de nitrogênio (0, 100 e 200 ml/min) e temperatura de pirólise (573, 623, 673, 723 e 773 K). Os resultados mostraram que o maior volume de bio-óleo foi produzido na condição de temperatura de 623 K, vazão de nitrogênio em 100 ml/min e tamanho de partícula de 3,00 mm. Os resultados da análise elementar mostraram o bio-óleo produzido continha carbono (32,38%), hidrogênio (10,13%) e nitrogênio (2,08%).

Rambo e outros (2015) analisaram a perda de massa da casca de café nas condições em atmosfera de nitrogênio, sob fluxo de 15 ml/min e uma taxa de aquecimento 293 K/min. As curvas termogravimétricas apresentaram um comportamento típico de degradação térmica para biomassas lignocelulósicas, contendo três etapas bem definidas: a primeira, com liberação de umidade na faixa de 323 a 373 K; segunda, com decomposição de carboidratos (hemicelulose e celulose) no intervalo de 523 K a 673 K; e terceira, acima de 673 K, uma degradação contínua e lenta associada a lignina e ao final do processo ocorre a formação de carvão e cinzas.

Neste capítulo foi apresentado o conceito de biomassa e seus principais componentes; a biomassa a ser utilizada; o conceito de pirólise, bem como os seus principais tipos e aplicações; e uma revisão dos principais trabalhos relativos ao estudo da pirólise da casca de café. A quantidade de casca de café gerada em relação à produção de grãos, suas propriedades como poder calorífico e o processo de conversão térmica da casca de café por meio de pirólise tem gerados resultados satisfatórios na produção de bio-óleo para fins energéticos. Poucos trabalhos abordam a cinética da reação de pirólise da casca de café, assim como parâmetros estatísticos e composição do produto líquido, constatando-se a necessidade da realização deste estudo.

3 METODOLOGIA

As cascas de café utilizadas para o trabalho foram oriundas de lavouras cafeeiras próximas à universidade, na região da cidade de São Mateus, ES, Brasil, onde se predomina a espécie *Coffea conillon* (café robusta). Para o trabalho, a biomassa foi triturada em um moinho de facas e classificadas em peneiras laboratoriais da marca Bertel.

3.1 Caracterização da casca de café

3.1.1 Poder calorífico superior

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

3.1.2 Análise imediata

As amostras de casca de café foram submetidas a uma sequência de etapas, a fim de se obter frações em massa de unidade, materiais voláteis, cinzas e carbono fixo. As análises foram realizadas em triplicata e de acordo com o que está regulamentado nas normas da *American Society Testing and Materials* (ASTM) E871-82, E872-82, E1534-93 e D3172, respectivamente.

Umidade: O teor de água indica a fração de água presente no material. Uma massa de aproximadamente um grama de casca de café foi colocada em uma estufa de convecção natural (modelo S250SD, Fabricante Biopar) previamente aquecida a 378 K, por 24 horas. O teor de umidade foi calculado pela diferença percentual entre a massa de amostra inicial e a massa de amostra após o processo de secagem.

Material Volátil: O teor de voláteis (T_v) é determinado pela fração da biomassa que evapora (compreendendo também a umidade) por aquecimento. O teor de

voláteis foi quantificado medindo-se a fração de massa da biomassa padronizada e previamente seca que volatiliza durante o aquecimento até temperaturas de aproximadamente 1123 K em um forno mufla (F2 DM Monofásico Fornitec) por sete minutos. O teor de voláteis foi então determinado pela diferença percentual entre a massa inicial da amostra e a massa residual após o experimento.

Cinzas: Os resíduos da oxidação dos componentes inorgânicos e da combustão dos componentes orgânicos sob controle de massa, temperatura, tempo e atmosfera caracterizam o teor de cinzas (T_{Cinzas}). Aproximadamente um grama de amostra, sem umidade e voláteis, foi colocado em um cadinho e levado ao interior de uma mufla de marca Fornitec. A temperatura foi elevada até 983 K, e mantida constante por uma hora. Ao final, no interior do cadinho estavam somente as cinzas. O teor de cinzas foi calculado pela razão entre a massa da amostra após o experimento e a massa inicial.

Carbono Fixo: Excluindo a umidade e as cinzas, toda a massa restante após a liberação dos materiais voláteis representam o teor de carbono fixo (T_{CF})., O teor de carbono fixo foi obtido por diferença, após a determinação dos teores de cinzas e de material volátil da amostra, como apresentado na Equação 1:

$$T_{CF} = 100 - (T_V + T_{Cinzas}) \quad (1)$$

Em que T_V representa o teor de voláteis e T_{Cinzas} o teor de cinzas.

3.1.3 Análise elementar

Porcentagens de carbono (C), oxigênio (O), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) são determinadas através da análise elementar. Os valores para esses elementos foram obtidos diretamente do equipamento com exceção do oxigênio, que foi determinado por diferença de acordo com a Equação 2:

$$\% O = 100 - \%C - \%H - \%N - \%S - T_{Cinzas} \quad (2)$$

A análise elementar foi realizada no Laboratório Multiusuário do IQ, da Universidade Federal de Uberlândia. Foi utilizado para isso, o equipamento CHNS/O 2400 da Perkin Elmer. Cerca de 2,0 mg foram utilizados para essa análise e o processo foi feito em triplicata.

3.1.4 Composição lignocelulósica

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

Extrativos totais

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

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

Na última etapa o sachê foi retirado do balão, aberto e seu conteúdo depositado em um béquer com 150 ml de água destilada. O béquer foi levado ao banho maria em uma temperatura de aproximadamente 371 K por uma hora. Após o processo de extração, o conteúdo de cada béquer foi filtrado com um funil de

placa porosa nº 4, utilizando um sistema de filtração por bomba a vácuo. Utilizou-se 500 ml de água quente para lavar a amostra e por fim o funil foi levado à estufa por 24 horas a 378 K. A massa das partículas livres de extrativos foi obtida pela diferença da massa obtida após a secagem e a massa do funil.

Lignina

Aproximadamente 1 grama de biomassa, livre de umidade e extrativos, foi adicionada a um béquer com 15 ml de solução de ácido sulfúrico 72%(m/m). A amostra foi mantida sob agitação durante 2 horas a temperatura ambiente. Em seguida a mistura foi adicionada em um balão volumétrico junto com 560 ml de água destilada. O sistema foi colocado sob refluxo a uma temperatura de 373 K durante 4 h. A lignina insolúvel foi filtrada com funil de vidro sinterizado nº 4 e seca em estufa (modelo S250SD, Fabricante Biopar) a 378 K até atingir massa constante.

Holocelulose

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

Em um erlenmeyer de 500 ml foi adicionado aproximadamente 3 gramas de biomassa, sem umidade e extrativos, 120 ml de água destilada, 1,0 ml de ácido acético glacial, com pureza $\geq 99,85\%$ e 2,5 gramas de clorito de sódio (NaClO_2) com pureza aproximada de 80%. Para manter a agitação constante foi colocada uma barra magnética no erlenmeyer, que posteriormente foi vedado, para evitar que houvesse perda de gás, que foi produzido na reação. O erlenmeyer foi levado a uma capela de exaustão e colocado em banho Maria a 343 K sob agitação por uma hora. Após esse tempo, foram realizadas mais duas novas adições de 2,5 gramas de clorito de sódio e 1,0 ml de ácido acético, entre intervalos de uma hora.

Após 5 horas de reação a amostra foi colocada em um banho de gelo e resfriada até a temperatura de 283 K. Em seguida foi realizada a filtração a vácuo com

água destilada até o pH do filtrado ficar próximo ao da água. A amostra foi lavada com cerca de 50 ml de acetona, seguida de mais um enxágue com água destilada. O funil com a amostra foi levado à estufa com temperatura de 378 K até adquirir um peso constante. Após a secagem, o conjunto funil-holocelulose foi colocado em um dessecador com agente dessecante, por pelo menos 30 minutos, até atingir a temperatura ambiente. O conjunto foi pesado em uma balança analítica.

Celulose e hemicelulose

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

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

3.1.5 Fluorescência de raios-X

A técnica de fluorescência de Raios-X (FRX) das cinzas da casca de café foi utilizada para caracterizar e quantificar compostos inorgânicos presentes na biomassa. Foram utilizadas pastilhas de 34 mm, sendo pressionadas com uma prensa hidráulica manual a partir da mistura mecânica de 4,5 g de biomassa e 0,5 g de cera. O equipamento utilizado foi da marca Bruker, modelo S8 Tiger Sequential X-ray Fluorescence Spectrometer, localizado no Laboratório Multiusuário II da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

3.1.6 Espectroscopia vibracional por infravermelho

As amostras foram caracterizadas no espectrofotômetro no infravermelho com Transformada de Fourier para identificar as ligações químicas presentes na amostra a partir das bandas de absorção. Para isso, utilizou-se o equipamento Cary 630 FTIR (Fourier Transform Infrared), da Agilent Technologies, localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais do PPGEN/CEUNES/UFES. As análises foram realizadas a temperatura ambiente, 500 leituras com resolução de 2 cm^{-1} , na faixa de $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$.

Após a leitura, espectros de infravermelho foram gerados e os dados foram tratados para identificar os picos referentes às bandas de absorção para cada composto das amostras.

3.2 Cinética de degradação térmica da casca de café

3.2.1 Análise termogravimétrica / termogravimétrica derivada (TGA / DTG)

As análises termogravimétricas foram feitas no Laboratório de Preparo de Amostras e Análises Químicas do PPGEN/CEUNES/UFES. A quantidade de biomassa que foi inserida no equipamento Shimadzu DTG-60 sob de atmosfera inerte de nitrogênio à uma vazão de 50 ml/min , foi de, aproximadamente, 15 mg . Os experimentos foram executados iniciando com temperatura ambiente até alcançar 873 K , a diferentes taxas de aquecimento: $10, 20, 30, 40$ e 50 K/min . Os cadinhos da amostra e referência utilizados eram de alumina.

3.2.2 Modelos cinéticos

Os modelos isoconversionais obtêm a energia de ativação com base de que a mudança de temperatura provocada pela mudança da taxa de aquecimento é uma função da energia de ativação do processo, quando comparada duas ou mais curvas em um ponto de conversão igual (RODRÍGUEZ, 2005).

A decomposição térmica de um sólido é baseada numa equação em que a taxa de conversão pode ser descrita em termos do produto de uma função dependente da temperatura, $K(T)$; e de outra função dependente da conversão, $f(X)$:

$$\frac{dX}{dt} = K(T)f(X) \quad (3)$$

Em que $f(X)$ é o termo dependente da conversão e X é a conversão do material sólido em gases e voláteis, denominada de volatilização e definida pela equação 4:

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (4)$$

na qual m é a massa a cada tempo monitorado, m_0 e m_∞ são a massa inicial e a massa final, respectivamente.

A equação de Arrhenius parametriza a taxa de reação $K(T)$ devido à sua dependência em relação à temperatura:

$$K(T) = K_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (5)$$

Em que E_a é a energia de ativação, K_0 é o fator pré-exponencial, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura da amostra.

Considerado que a volatilização do material sólido se inicia a temperatura T_0 e é conduzida com aumento linear de temperatura por termogravimetria ($T = T_0 + \beta T$), é possível definir a taxa de aquecimento da amostra, β :

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (6)$$

Substituindo-se as equações 5 e 6 na equação 3, e integrando-se as parcelas nos limites de $X_0 - X_{máx}$ e $T_0 - T_{máx}$, sendo T_0 a temperatura inicial (correspondente

a $X_0 = 0$ e $T_{m\acute{a}x}$ a temperatura de inflexão (correspondente a $X_{m\acute{a}x}$), a variação do grau de transformação de um sólido é obtida em função da temperatura:

$$g(X) = \int_0^X \frac{dX}{f(X)} = \frac{K_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E}{RT}} dT \quad (7)$$

Considerando que a reação segue uma cinética de primeira ordem, devido à complexidade da reação de pirólise, a forma da função $f(X)$ pode ser simplificada, conforme equação 8, em que $(1-x)$ representa a fração remanescente de material volátil na amostra:

$$f(X) = (1-X) \quad (8)$$

Os modelos isoconversionais utilizados neste trabalho são os de Ozawa, Kissinger, Starink e K.A.S. Na Tabela 4 estão as equações finais dos métodos isoconversionais após integração da Equação 7.

Tabela 4 - Equações dos modelos isoconversionais.

Método	Equação	Referência
Ozawa	$\ln(\beta) = -1,0518(E_a/RT) + [\ln(k_0 E_a/R) - \ln g(x) - 5,3305]$ (9)	Ozawa (1965)
Starink	$\ln(\beta/T_x^{1,8}) = -(1,007 - 1,2 \cdot 10^{-5} E_a)(E_a/RT) + c_2$ (10)	Akahira; Sunose (1971)
K.A.S	$\ln(\beta/T_x^2) = -(E_a/RT) + \ln[k_0 R/(E_a g(x))]$ (11)	Starink (1996)
Kissinger	$\ln(\beta/T_{m\acute{a}x}^2) = -(E_a/RT_{m\acute{a}x}) + [\ln(k_0 R/T) - \ln g(x)]$ (12)	Kissinger (1956)

Fonte: O autor.

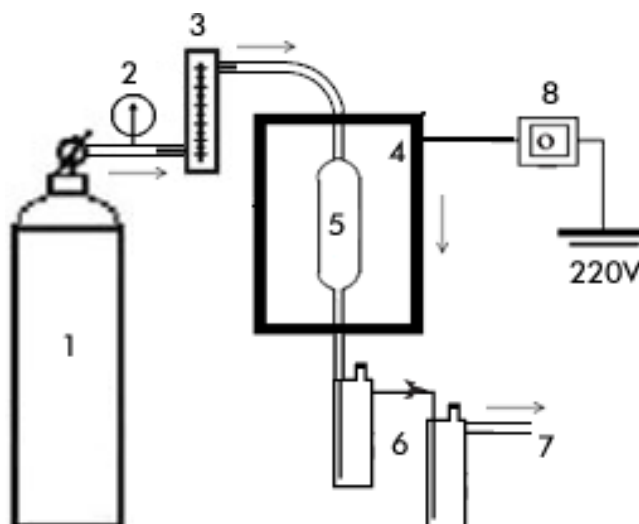
Em que a energia de ativação global (E_a) para certa conversão (x) pode ser encontrada pela inclinação de cada uma das equações acima, obtida por regressão linear simples.

3.3 Pirólise da casca de café em leito fixo

3.3.1 Procedimento experimental

O processo de pirólise foi realizado em reator tubular de quartzo a pressão atmosférica, instalado em um Forno Tubular Bipartido Fortlab modelo FT 1200 H/V. Na Figura 6 é apresentado um esquema da unidade onde foram realizados os experimentos, instalada no Laboratório Experimental de Eficiência Energética II do PPGEN/UFES.

Figura 6 - Esquema do processo de pirólise convencional em leito fixo da casca de café. (1) Cilindro de N₂; (2) Manômetro; (3) Rotâmetro; (4) Forno bipartido; (5) Reator de quartzo; (6) Recuperação de gases condensáveis em dois estágios e refrigerado; (7) Saída de gases não condensáveis; (8) Controlador micro processado tipo PID.



Fonte: O Autor.

Uma quantidade de 10 g de amostra foi inserida no reator de pirólise sob atmosfera inerte de gás N₂ a uma vazão de aproximadamente 200 ml/min. A taxa de aquecimento foi de 30 K/min e as temperaturas em que ocorreram as reações foram de 273, 323 e 373 K. Após atingirem a temperatura final, esta foi mantida por mais 30 minutos.

O líquido de pirólise, produtos voláteis gerados, foram condensados e recolhidos em dois kitassatos, que estavam em banho de gelo. Os produtos não

condensáveis, gases de pirólise foram descartados para a atmosfera. Os produtos foram analisados posteriormente. Ao final do processo de pirólise, o reator foi resfriado, sob fluxo de nitrogênio até chegar à temperatura inferior a 333 K, e retirado posteriormente do forno. Os rendimentos percentuais em massa do líquido, carvão e gases de pirólise foram determinados, conforme as equações 12, 13 e 14, respectivamente.

$$\%sólido = \left(\frac{m_{sólido}}{m_{bagaço}} \right) * 100 \quad (12)$$

$$\%líquido = \left(\frac{m_{líquido}}{m_{bagaço}} \right) * 100 \quad (13)$$

$$\%gases = 100 - (\%sólidos + \%líquido) \quad (14)$$

3.3.2 Planejamento experimental

Os valores dos diâmetros médios para análise dos rendimentos do processo de pirólise da casca de café foram obtidos através da técnica de peneiramento. Após o processo de moagem, as partículas foram dispostas sobre um conjunto de peneiras de marca Bertel com aberturas específicas e permaneceram sob agitação para seleção. Para a biomassa, foram utilizados três diâmetros de partículas: passantes na peneira de abertura 2,36mm e retidas na de 1,70mm (equivalente a 8 e 10 mesh na escala Tyler, respectivamente); passantes na peneira de abertura 1,70mm e retidas na de 1,40mm (equivalente a 10 e 12 mesh na escala Tyler, respectivamente) e passantes na peneira de abertura 1,40mm e retidas na de 1,18mm (equivalente a 12 e 14 mesh na escala Tyler, respectivamente). O diâmetro médio foi estimado através de média aritmética entre o limite superior e o limite inferior da peneira. Foram utilizados esses diâmetros devido às dimensões do reator, para melhor escoamento dos produtos obtidos.

Uma matriz de planejamento de experimentos foi montada para investigar os efeitos da temperatura e do diâmetro de partícula na reação de pirólise, em três

níveis de variação. Como variável resposta foi analisado o rendimento do produto líquido, que é o produto de maior interesse neste trabalho. A Tabela 5 apresenta a matriz do planejamento fatorial 3^2 com dois pontos centrais, resultando em 11 experimentos.

Tabela 5 - Matriz do planejamento fatorial para as reações de pirólise em leito fixo.

Corrida	Diâmetro (mm)		Temperatura (K)	
	Valores Reais	Valores Escalonados	Valores Reais	Valores Escalonados
1	2,03	-1	673	-1
2	1,55	0	673	-1
3	1,29	+1	673	-1
4	2,03	-1	723	0
5	1,55	0	723	0
6	1,29	+1	723	0
7	2,03	-1	773	+1
8	1,55	0	773	+1
9	1,29	+1	773	+1
10	1,55	0	723	0
11	1,55	0	723	0

Fonte: O autor.

Para a análise estatística, a determinação dos efeitos significativos foi realizada a partir do teste de hipótese usando a distribuição t-Student com 10% de nível de significância.

3.3.3 Análise do produto líquido da pirólise

O produto líquido coletado após o processo de pirólise foi armazenado na geladeira para minimizar o envelhecimento, apresentando uma única fase. Para separação dos componentes 5 g do produto líquido foi adicionado gota a gota a 40 g de água desionizada em tubo de centrífuga de 50 ml. A mistura foi agitada e centrifugada a 7500 rpm (6603 rcf) em uma Centrífuga Eppendorf 5430R v 2.2 por 10 min. Após a centrifugação, duas fases, uma luz amarelo-laranja, fase

solúvel em água e um preto, viscoso, insolúvel em água fase, foram formados e separados por decantação (CHEN et al., 2016).

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

Os componentes do bio-óleo foram analisados usando GC-MS-QP 2010 (Shimadzu) usando o detector de ionização de chama. As condições do CG, o progresso da temperatura da coluna do forno, a coluna utilizada e as condições do MS são indicadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Condições experimentais do CGMS.

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

Fonte: Adaptado de Kumar e Singh (2013).

Os dados fornecidos pelo equipamento foram tratados pelo *software* AMDIS_32, versão 2.65, de forma a identificar os produtos, utilizando a biblioteca NIST08 para índice de similaridade acima de 80%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da casca de café

Na Tabela 7 são mostrados o valor encontrado do poder calorífico para a casca de café juntamente com os da literatura e outras biomassas e fontes já utilizadas como combustíveis.

Tabela 7 - Poder calorífico da casca de café e de outras fontes energéticas.

	Referência	Poder calorífico (kJ/g)
Casca de café	Este trabalho	18,17
	Vale (2007)	16,45
	Domínguez et al. (2006)	17,90
	Chen et al. (2017)	21,30
Casca de árvores	Durán (2017)	13,81
Bagaço da cana de açúcar	Sánchez (2010)	16,70
Carvão	Manara (2012)	14,60-26,70
Gás Natural	Manara (2012)	38,00

Fonte: O Autor.

A casca de café, em comparação à outras biomassas, tem uma grande vantagem, possui o maior valor de poder calorífico, podendo ser considerada como um bom combustível. Com uma produção significativa da casca de café, energia elétrica e calor em fornalhas podem ser gerados na utilização desse resíduo como biocombustível (VALE, 2007). Os valores de referência encontrados na literatura para a casca de café se assemelham ao obtido neste trabalho.

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

A Tabela 8 apresenta o resultado da análise imediata da casca de café e seus valores comparados com o da literatura e o carvão vegetal como fonte energética.

Tabela 8 - Análise imediata da casca de café e do carvão vegetal.

	Referência	Umidade (%)	Voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono Fixo (%)
Casca de café	Este trabalho	11,33	73,64	6,01	20,05
	Vale et al. (2007)	13,50	75,73	13,96	10,31
	Domínguez et al. (2006)	8,2	77,0	5,6	17,4
	Chen et al. (2017)	6,98	64,94	7,05	21,03
Carvão vegetal	Garcia et al. (2012)	5,9	68,10	5,29	26

Fonte: O Autor.

O teor de umidade interfere no poder calorífico da biomassa negativamente. A queima da biomassa será melhorada e menos produtos indesejáveis serão formados se este parâmetro for baixo. O teor de umidade para os processos de conversão precisa ser baixo, aproximadamente menor que 50% (MCKENDRY, 2002). Neste trabalho o teor de umidade encontrado foi de 11%, mostrando o potencial da casca de café para processos de conversão. É condizente também com o valor encontrado para biomassas de produção agrícola: 15–30% (NOGUEIRA; RENDEIRO, 2008).

O material volátil representa o vapor condensável e não condensável liberado quando o combustível é aquecido. A volatização é beneficiada pelo teor de material volátil. Se este valor é consideravelmente alto, a biomassa facilmente pode entrar ignição. A reatividade do combustível é proporcional ao teor de material volátil. O teor de volátil encontrado para casca de café (73,64%) é favorável ao processo de volatização, em comparação ao carvão vegetal (68,10%),

A presença de diversos minerais na biomassa como potássio, magnésio, sódio, ferro, entre outros constituem o teor de cinzas da amostra (VALE, 2007). Assim, o teor de cinzas pode ser proveniente da adubação do plantio, além de correção de pH do solo que utilizam produtos que contenham cálcio, potássio e fósforo. É

necessária a remoção destes minerais quando em alta concentração, pois diminuem o poder calorífico, interferindo na transferência de calor e causando perda de energia (RENDEIRO et al., 2008 e KLAUTAU, 2008). Um alto teor de cinzas influencia diretamente nos custos do processo, pois exigem manutenção de equipamento mais elevada e formam depósitos de resíduos gerando maior resistência a transferência de calor (GARCIA et al., 2014). Para processos de degradação térmica, o valor de teor de cinzas (<10%) é aceitável. Para a casca de café foi encontrado o valor de 6,01%.

Excluindo as cinzas e a umidade, a massa residual após a liberação dos materiais voláteis determina o teor de carbono fixo. Sua composição é majoritariamente carbono, podendo conter outros elementos que não foram liberados durante a volatilização (MCKENDRY, 2002). O teor de carbono fixo é inversamente proporcional ao poder calorífico do combustível (CIESLINSKI, 2014). O combustível analisado irá queimar de forma mais lentamente, quanto maior for o percentual de carbono fixo (STURION; PEREIRA; CHEMIN, 1988). A partir do resultado encontrado para a casca de café (20,05%), uma baixa quantidade de energia será requerida para sua queima.

Os valores referentes à casca de café em comparação com o carvão vegetal mostram o potencial dessa biomassa para geração de energia. O teor de voláteis, favorável à volatilização, é superior ao do carvão vegetal. O que interfere no potencial energético da casca de café é o teor de umidade, sendo inferior ao da literatura em comparação.

Os dados da análise elementar da casca de café são mostrados na Tabela 9, juntamente com valores de referência encontrados na literatura e o do carvão vegetal. Os resultados obtidos se assemelham aos encontrados em trabalhos referenciados.

Maiores valores são para o teor de carbono e oxigênio. Variação nos valores de enxofre podem ocorrer devido à condição do solo para crescimento da planta da biomassa. Com os dados da análise elementar é possível prever a fórmula química da biomassa, importante no desenvolvimento, otimização e estudo de

eficiência de sistemas termoquímicos. A previsão do rendimento da reação e as emissões gasosas desses materiais podem, assim, ser estimadas.

Tabela 9 - Análise elementar da casca de café e do carvão vegetal.

Biomassa	Referência	%C	%O	%N	%H	%S
Casca de café	Este trabalho	44,94	40,42	1,77	5,90	0,96
	Domínguez et al. (2006)	47,3	37,7	2,7	6,4	0,3
	Oliveira (2013)	47,71	43,96	-	5,93	-
	Chen et al. (2017)	46,62	23,90	5,64	8,87	0,94
Carvão vegetal	Garcia et al. (2012)	79,34	16,9	0,65	2,74	0,3

Fonte: O Autor.

Segundo Nogueira e Rendeiro (2008), átomos de oxigênio na composição química da biomassa lignocelulósica, faz com que no processo térmico, seja requerido menos oxigênio do meio, diminuindo seu índice de poluição, porém a quantidade de energia a ser liberada é inferior em relação aos combustíveis fósseis, diminuindo o poder calorífico da biomassa.

Os valores da casca de café também são comparados com o do carvão vegetal. As diferenças nos valores são encontradas no teor de carbono e oxigênio, devido à origem de cada fonte energética, no caso o carvão proveniente da madeira, e pelas características de cada um no momento da análise, em que o carvão já passou por um processo de queima.

A Tabela 10 apresenta os valores encontrados neste trabalho e na bibliografia sobre a composição lignocelulósica da casca de café.

Tabela 10 - Composição lignocelulósica da casca de café

Referência	%Celulose	%Hemicelulose	%Lignina	%Extrativos
Este trabalho	39,32	15,72	22,04	22,92
Silva (2010)	43,8	31,51	24,35	---
Bekalo e Reinhardt (2010)	24,5	29,7	23,7	22,1
Durán (2017)	24,5-43,0	7,0-11,0	23,7-28,3	---

Fonte: O Autor.

Valores de referência para composição lignocelulósica da biomassa envolvem de 20-30% de lignina, 40-45% de celulose e 25-35% de hemicelulose (PAPARI, HAWBOLDT, 2015). No geral, os valores encontrados neste trabalho se aproximam dos expostos, apenas o componente hemicelulose está fora da faixa dos valores de referência.

A composição lignocelulósica é um indicativo dos produtos que serão obtidos pelo processo de pirólise. A lignina é o composto mais estável que basicamente se transforma na estrutura que é o carvão (ROCHA et al., 2003). Grande parte do material volatilizado provém da degradação das frações de hemicelulose e celulose.

Nas Tabelas 11 e 12 são mostrados os valores de óxidos e compostos inorgânicos, respectivamente, para a biomassa analisada e os encontrados na literatura.

Tabela 11 - Valores de óxidos para a casca de café.

Oxidos	Este trabalho (%)	Santos (2015) (%)
K ₂ O	10,42	0,30
CaO	2,78	0,77
SO ₃	1,06	0,26
Outros*	2,44	1,18

* SiO₂, P₂O₅, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, SrO, Rb₂O, Na₂O, MnO, CuO, ZnO, NiO.

Fonte: O autor.

Tabela 12 - Valores de compostos inorgânicos para a casca de café.

Compostos inorgânicos	Este trabalho (%)
K	1,59
Ca	0,37
Mg	0,11
Si	0,11
Cl	0,11
Outros	0,21

*S, Al, P, Na, Fe, Pd, Sr, Rb, Ti, Mn, Br, Cu, Zn, Ni, Zr.

Fonte: O autor.

O óxido de potássio é o que está em maior quantidade. No processo de pirólise, a presença de potássio apresenta um ponto positivo na catálise da biomassa, pois este componente promove a formação de compostos moleculares leves (EOM et al., 2012).

As substâncias químicas inorgânicas encontradas em maior concentração contêm os elementos químicos essenciais para garantir o desenvolvimento de plantas, justificando a análise realizada.

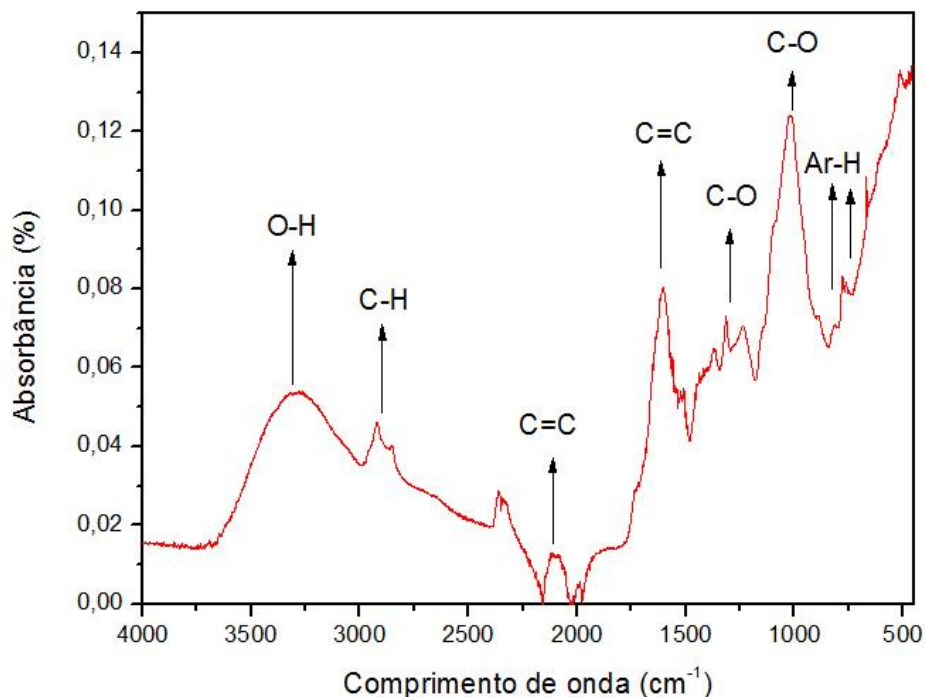
Os elementos Cu, Zn e Co, assim como os metais em geral, ocorrem de forma natural podendo ser encontrados nas estruturas das plantas quando adicionados aos solos, sendo importantes para a nutrição das plantas. Kelkar e outros (2015) quantificaram Cu para casca de café em 0,95%, enquanto que para este trabalho, o composto entrou na classificação de outros por haver uma porcentagem menor do que 0,1%.

As cinzas provenientes de processos térmicos podem conter constituintes inorgânicos que podem gerar problemas de incrustações em fornalhas e reatores. A combinação destes constituintes com metais alcalinos e metais alcalinos terrosos são responsáveis ainda por formação de resíduos e reações de corrosão, influenciando assim no processo, de forma a diminuir a eficiência energética, reduzir o rendimento e aumentar os custos da planta química (MCKENDRY, 2002).

Na espectroscopia de infravermelho, a radiação de infravermelho passa através de uma amostra, sendo uma quantidade dessa energia é absorvida, enquanto uma outra parte é transmitida. A absorção de energia pela molécula resulta na vibração e rotação das ligações atômicas de grupos de átomos que compõem a amostra.

Na Figura 7 observam-se bandas de transmitância em todo o espectro. Na primeira região (entre 3500 – 3100 cm^{-1}) está associado ao estiramento das ligações O-H (também afetada pela umidade), presentes na celulose, hemicelulose e lignina, associados aos grupos álcoois e ácidos, devido ao elevado conteúdo de proteínas, ácidos graxos, carboidratos (STUART, 2004).

Figura 7 - Espectroscopia vibracional por infravermelho da casca de café.



Fonte: O autor.

Na região próxima a 3000 cm^{-1} é representado pelo estiramento dos hidrocarbonetos alifáticos C-Hn presentes com mais intensidade na celulose e hemicelulose (YANG et al., 2007). As bandas em 2200 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} são associadas ao estiramento de ligações C=C em anéis de benzeno e alcenos, enquanto a banda de 1600 cm^{-1} , aproximadamente, é relacionada à vibração de alongamento C=C, comprovando a presença da lignina na composição da amostra.

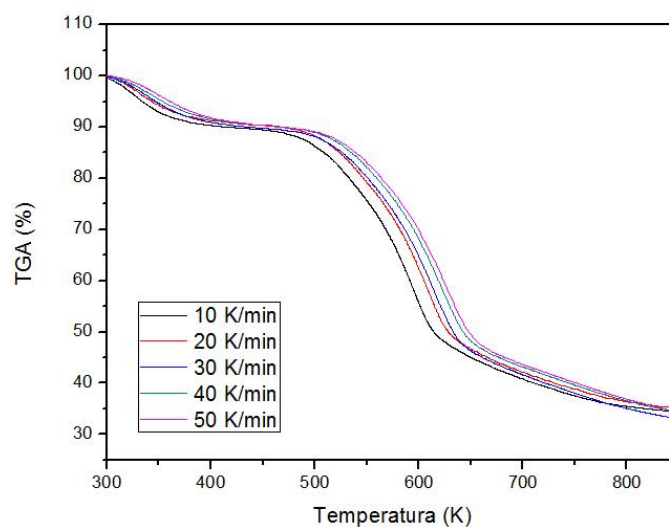
As bandas na região de $1030\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas ao estiramento C-O-C e C-O de grupos hidroxilas primários e secundários. O pico presente na banda de 900 cm^{-1} é associado a ligação glicosídica presente na celulose e hemicelulose. (SILVA, 2012).

Os espectros de infravermelho apresentam-se semelhantes para todas as biomassas e com eles é possível confirmar a composição lignocelulósica dos materiais (SASMAL et al., 2012).

4.2 Cinética de degradação térmica da casca de café

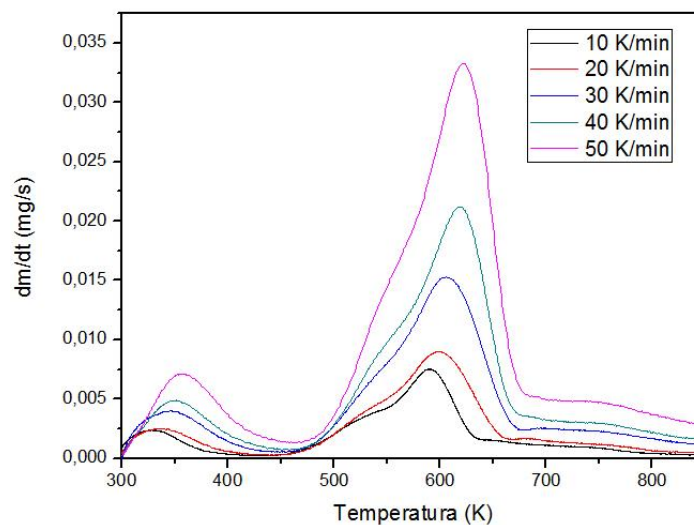
As curvas indicativas da perda de massa (TG) e da taxa da perda de massa (DTG ou dm/dt) para a amostra de casca de café estão representadas pelas Figuras 8 e 9. Na Figura 10 estão representados os resultados de TG e DTG com taxa de aquecimento de 50 K/min para a casca de café simultaneamente.

Figura 8 - Perda de massa percentual (TG) para a casca de café em função da temperatura, a diferentes taxas de aquecimento.



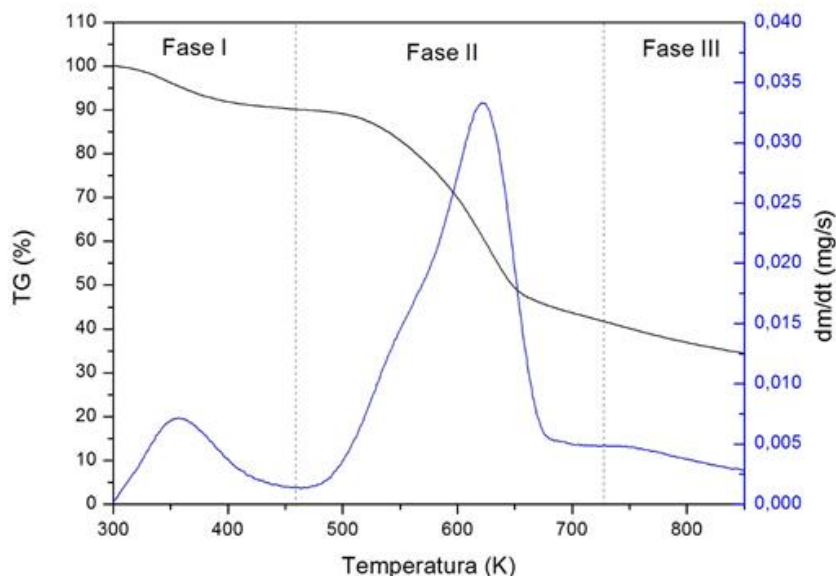
Fonte: O autor

Figura 9 - Taxa de perda de massa (DTG) para a casca de café em função da temperatura, a diferentes taxas de aquecimento.



Fonte: O autor

Figura 10 - Curva de (—) TG e (—) DTG da casca de café a uma taxa de 50 K/min.



Fonte: O autor.

O processo de pirólise da casca de café pode ser dividido em três fases: fase I (0-455 K), fase II (455 -730 K) e fase III (730 – 850K). Na fase I, houve uma pequena perda de massa, representando a evaporação da água, correspondendo a um pico na curva DTG. Essa perda de massa, relacionada à evaporação da água, foi de aproximadamente 11%, confirmando o valor encontrado de umidade para a casca de café na análise imediata.

A fase II caracteriza-se por uma grande perda de massa, aproximadamente 50% do peso total, causada pela liberação de matéria orgânica (degradação da hemicelulose, celulose e lignina). Nessa fase ocorrem reações químicas complexas, fazendo com que a curva decresça drasticamente, e, por fim, a aproximadamente 670 K, os resíduos foram lentamente decompostos. A uma faixa de temperatura de 473 a 533 K, a hemicelulose se decompõe devido ao seu caráter fortemente amorfo, sendo mais instável termicamente que a celulose e a lignina. A celulose degrada-se entre 513 e 533K e a lignina, devido à sua estrutura altamente polimerizada e aromática, se decompõe termicamente numa faixa de temperatura mais elevada, de 253 a 733K (YAO et al., 2008).

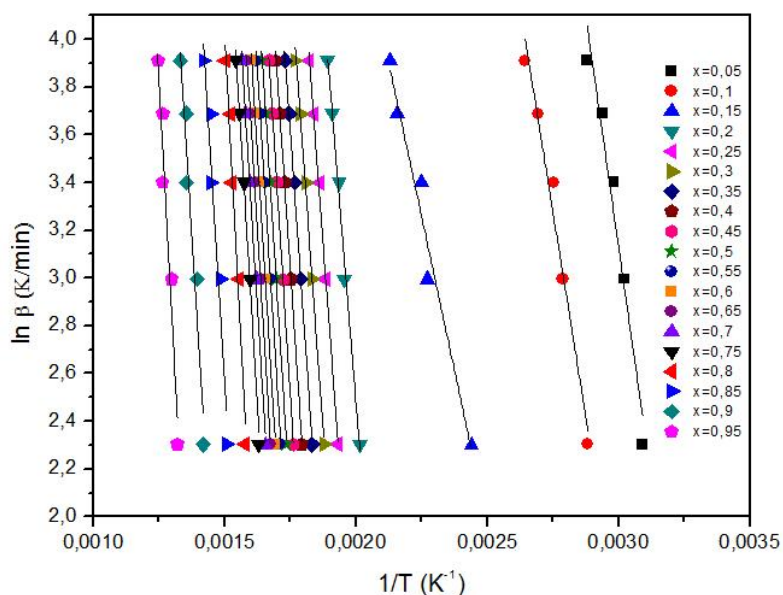
A perda de peso durante a fase III foi muito lenta, enquanto a carbonização de resíduos de pirólise estava em andamento. Ao final, obteve-se uma massa

residual de aproximadamente 30%. Pela análise da curva termogravimétrica deste trabalho, a decomposição da celulose, hemicelulose e lignina ocorre de forma sobreposta e a temperatura ideal para o processo de pirólise da casca de café foi estimada entre 673 e 773 K. O resultado encontrado neste trabalho se assemelha ao obtido na literatura por Rambo e outros (2015). Para as condições operacionais da análise termogravimétrica realizadas neste trabalho, é obtido apenas um pico na faixa de temperatura característica da fase II, indicando que ocorreram eventos sobrepostos durante as reações.

Os parâmetros cinéticos de degradação térmica da casca de café foram estimados utilizando-se os dados da análise termogravimétrica na faixa de temperatura de aproximadamente 300 – 870 K.

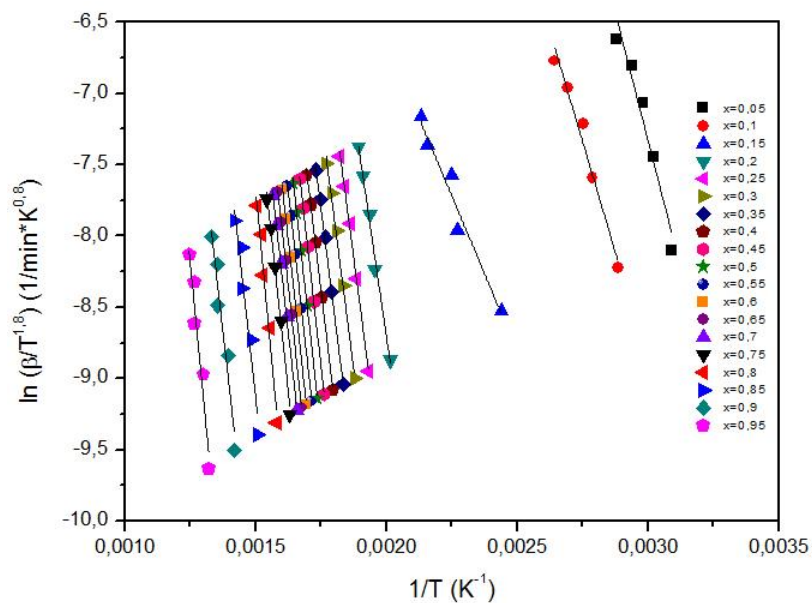
As Figuras 11, 12, 13 e 14 mostram as regressões lineares para a pirólise da casca de café referentes aos modelos apresentados de Osawa, Starink, K-A-S e Kissinger. Nos três primeiros modelos, as regressões lineares são feitas para uma faixa de conversão de 5-95% e o último modelo, Kissinger, fornece uma única reta, pois utiliza a temperatura máxima da reação.

Figura 11 - Regressões lineares para o método Ozawa.



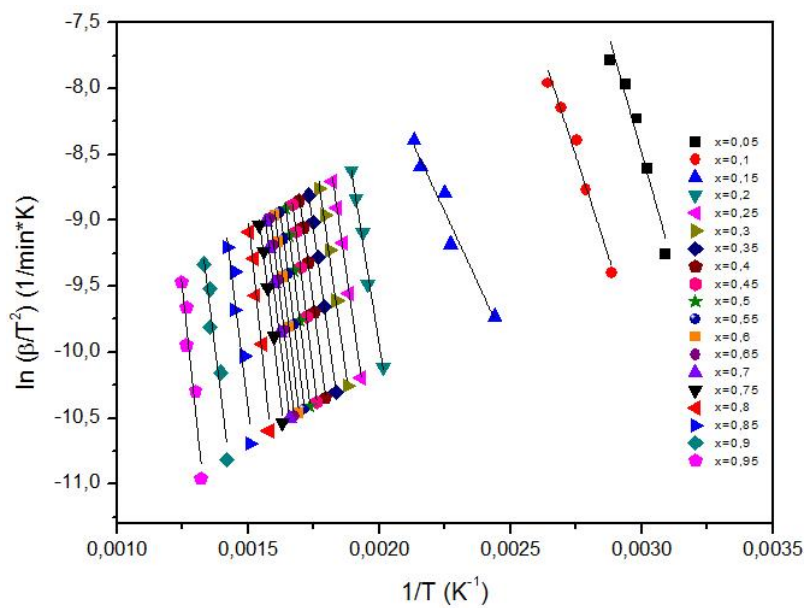
Fonte: O autor.

Figura 12 - Regressões lineares para o método Starink.



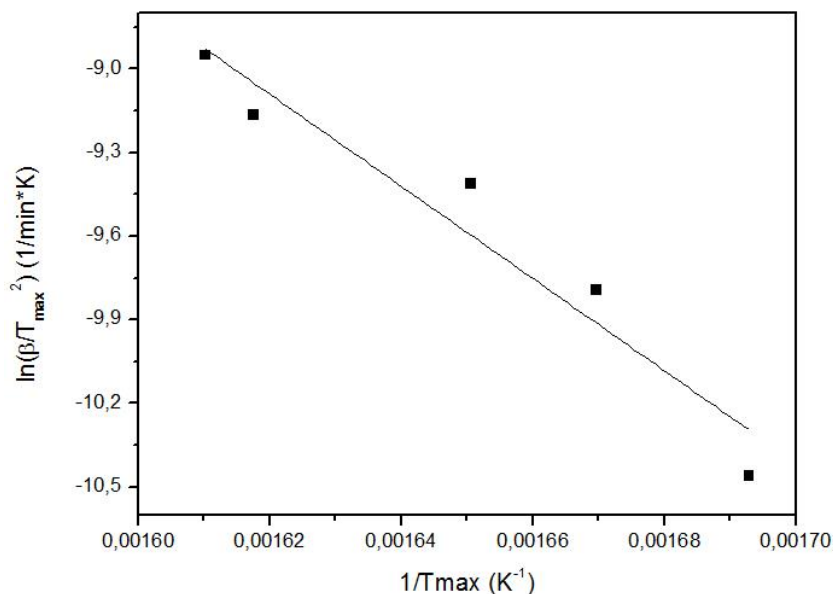
Fonte: O autor.

Figura 13 - Regressões lineares para o método K-A-S.



Fonte: O autor.

Figura 14 - Regressões lineares para o método Kissinger.



Fonte: O autor.

Nas Figuras 11, 12 e 13 observam-se que as linhas de ajuste linear são paralelas na variação de conversão de 20-80% para a reação de pirólise da casca de café. O paralelismo destas linhas indica um comportamento cinético similar, significando que o mesmo mecanismo de reação é alcançado a diferentes taxas ou há uma unificação dos mecanismos de reações múltiplas. Na faixa de 5-15%, o não paralelismo é associado à perda da umidade, que caracteriza um mecanismo cinético diferente do que ocorre na faixa de conversão de 20-80%, sendo um processo físico e não químico (CHEN; ZHENG; ZHU, 2013).

O mesmo acontece na conversão de 85-95%, em que ocorre principalmente a degradação térmica da lignina e reações secundárias do carvão formado, cujos os mecanismos de reação são diferentes da faixa de conversão de 20-80%.

Um comportamento linear e paralelo dos gráficos para os modelos isoconversionais apresentados, com variação da conversão, indica uma descrição satisfatória do processo de pirólise, logo a energia de ativação pode ser calculada (CHEN; ZHENG; ZHU, 2013).

Na Tabela 13 são apresentadas as energias de ativação (E_a) e seus respectivos coeficientes de correlação (R^2), calculadas para as conversões de 20-80% para os modelos Osawa, Starink e K-A-S.

Tabela 13 - Energias de ativação para a reação de pirólise da casca de café, calculada por métodos Osawa, Starink e K-A-S.

Conversão	Osawa		Starink		K-A-S	
	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
X = 0,20	106,15	0,98	98,88	0,98	98,07	0,98
X = 0,25	117,52	0,99	109,94	0,99	109,10	0,99
X = 0,30	119,59	0,99	111,79	0,99	110,92	0,99
X = 0,35	122,68	0,99	114,69	0,99	113,81	0,99
X = 0,40	129,09	0,99	120,93	0,99	120,03	0,99
X = 0,45	137,35	0,99	129,05	0,99	128,13	0,99
X = 0,50	137,17	0,99	128,74	0,99	127,81	0,99
X = 0,55	138,44	0,99	129,90	0,99	128,95	0,99
X = 0,60	139,83	0,99	131,19	0,99	130,23	0,99
X = 0,65	140,73	0,99	132,00	0,99	131,03	0,99
X = 0,70	139,42	0,99	130,58	0,99	129,59	0,99
X = 0,75	142,58	0,99	133,61	0,99	132,61	0,99
X = 0,80	163,28	0,96	154,05	0,96	153,03	0,96
Média	133,37		125,03		124,10	

Fonte: O autor.

Os métodos de Ozawa, Starink e K-A-S seguem as mesmas considerações físico-químicas e matemáticas e diferem apenas em relação ao método de aproximação da integração. Já o método de Kissinger diferencia-se dos citados anteriormente, pois utiliza a técnica de integração por partes. Sendo baseado no deslocamento do pico de temperatura mais alta com um aumento da taxa de aquecimento, o valor da energia de ativação é obtido por simples regressão linear.

A energia de ativação encontrada pelos métodos de Osawa, Starink e K-A-S variaram de acordo com o aumento da conversão, o que pode ser atribuído às diferentes características de pirólise da hemicelulose, celulose e lignina (DONG et al., 2012).

A hemicelulose tem alta atividade na decomposição térmica devido a sua estrutura amorfa. Em contraste, a celulose tem maior estabilidade térmica por causa de sua ordem estrutural constituída por um longo polímero de glicose sem nenhum ramo (LU et al., 2011). Entre os três componentes, a lignina é a mais difícil de se decompor, devido a seus anéis aromáticos e sua estrutura reticulada. Vamvuka et al. (2003) mostraram que as energias de ativação para celulose, hemicelulose e lignina estão na faixa de 145–285, 90–125 e 30–39 kJ/mol, respectivamente. Portanto, os diferentes comportamentos de pirólise dos três componentes levaram à complexidade da pirólise e diferenças na energia de ativação das conversões.

O modelo de Kissinger é baseado na temperatura máxima em cada taxa de aquecimento, permitindo encontrar a energia de ativação global para um intervalo específico de temperatura de reação. A energia de ativação global obtida pelo método de Kissinger (Figura 14) foi de 130,74 KJ/mol com R^2 de 0,92.

Comparando os resultados obtidos dentre os diferentes modelos matemáticos utilizados, pode-se observar valores aproximados de energia de ativação e valores de R^2 entre 0,96 e 0,99, demonstrando que os modelos matemáticos isoconversionais de primeira ordem utilizados neste trabalho são satisfatórios para descrever a pirólise da casca de café.

O valor de energia de ativação encontrado na literatura, na faixa de 150-200 kJ/mol, é estimado para o processo de pirólise de biomassa lignocelulósica (RIEGEL et al., 2008). Braz (2014) encontrou o valor de 214 kJ/mol para a casca de café e 178 kJ/mol para o bagaço de cana. Um valor mais alto encontrado na literatura implica em reações de degradação ao longo do processo térmico sejam mais lentas para esta referência.

4.3 Pirólise da casca de café em leito fixo

Os resultados da pirólise da casca de café obtidos a partir dos experimentos realizados com variação de diâmetro da partícula e temperatura final de reação estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados experimentais da pirólise da casca de café.

Corrida	Diâmetro (mm)	Temperatura (K)	Sólido (%)	Líquido (%)	Gás (%)
1	2,03	673	40,16	41,90	17,94
2	1,55	673	39,23	41,70	19,07
3	1,29	673	40,76	41,20	18,04
4	2,03	723	36,23	41,50	22,27
5	1,55	723	36,64	40,90	22,46
6	1,29	723	36,10	42,50	21,40
7	2,03	773	34,73	43,70	21,57
8	1,55	773	35,83	43,30	20,87
9	1,29	773	35,36	47,10	17,54
10	1,55	723	35,79	40,90	23,31
11	1,55	723	35,95	42,20	21,85

Fonte: O autor.

A temperatura do processo de pirólise interfere no rendimento dos produtos. Uma baixa temperatura resulta em maior quantidade de carvão, enquanto altas temperaturas favorecem a produção da fração líquida (BASU, 2010). Um maior rendimento do produto líquido da pirólise da casca de café foi constatado neste trabalho na temperatura mais elevada (773 K), também encontrados em trabalhos já descritos como de Dominguéz e outros (2007).

O diâmetro da partícula, outro fator em estudo, também influencia no rendimento dos produtos da pirólise. As partículas de biomassa menores oferecem menos resistência ao escape de gases condensáveis gases, não sofrendo rachaduras secundárias, resultando em maior rendimento do produto líquido. As partículas maiores, por outro lado, facilitam a formação do produto sólido (BASU, 2010).

Os componentes da biomassa lignocelulósica são fatores importantes a serem considerados no processo de pirólise para estimar os produtos. A pirólise da lignina pode produzir até 85% do rendimento do carvão e a hemicelulose e celulose favorecem a produção de gases (GÓGEZ, 2002). No planejamento experimental, apenas os fatores físicos, diâmetro e temperatura, foram considerados para estudo de suas influências no rendimento do produto líquido.

Para a análise estatística, a determinação dos efeitos significativos foi realizada a partir do teste de hipótese usando a distribuição *t-Student* com 10% de nível de significância. A Tabela 15 exhibe os resultados da análise de efeitos obtidos a partir do software STATISTICA 12. Foram considerados apenas os termos que influenciaram significativamente ($p\text{-valor} < 0,10$) no rendimento da fração líquida do produto da pirólise da casca de café.

Tabela 15 - Efeitos das variáveis Temperatura e diâmetro sobre o rendimento da fração líquida ($R^2 = 0,93$).

Fator	Efeito	Desvio-padrão	p-valor
Média	42,84	0,21	< 0,01
Temperatura (K) - L	3,75	0,59	< 0,01
Temperatura (K) - Q	-2,02	0,41	< 0,01
Diâmetro (mm) - L	-1,15	0,52	0,08
Interação	-2,02	0,64	0,02

Fonte: O autor.

Na Tabela 15, observa-se que a média de produção da fração líquida é de 42,84%. Tanto os efeitos da temperatura linear quanto da temperatura quadrática exercem influência na produção da fração líquida, sendo mais acentuada na temperatura linear. O diâmetro interfere apenas de forma linear.

O modelo matemático, em termos das variáveis originais, é exposto na Equação 12:

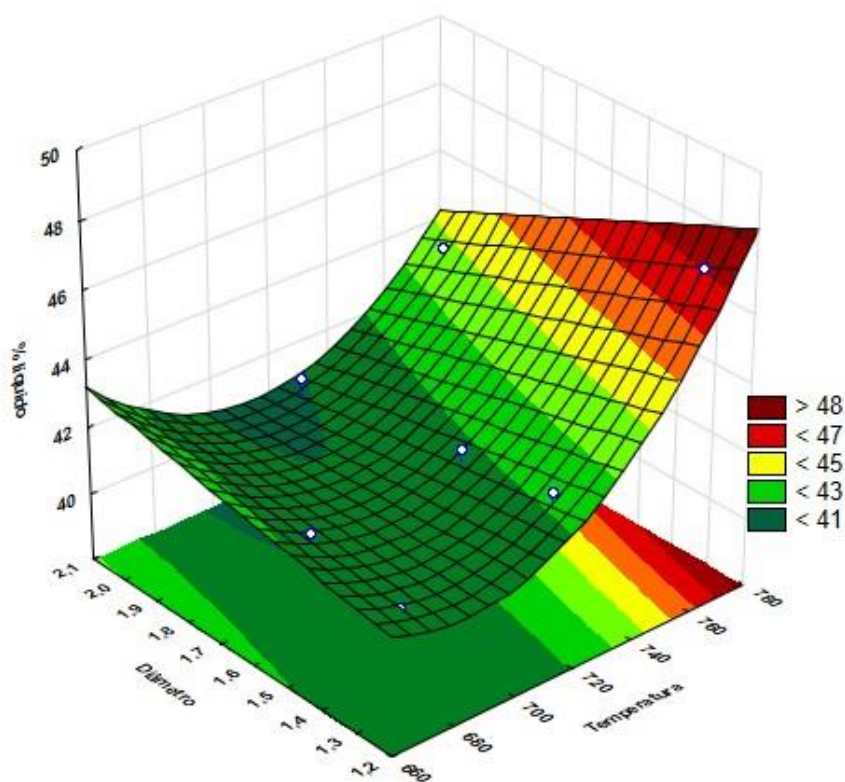
$$\%Bio - \acute{o}leo = 150,3166 - 0,6005 T - 0,0008T^2 + 23,0388 dp - 0,0547 T * dp \quad (12)$$

Esta equação é válida para valores de temperatura entre 673 K e 773 K, e diâmetros de partícula entre 1,29 e 2,03 mm, correspondentes as faixas de temperaturas e diâmetros estudadas neste trabalho.

A qualidade do modelo matemático pode ser garantida pela proximidade do coeficiente de correlação ($R^2 = 0,93$). Este valor indica que 93% da variabilidade dos dados de rendimento é explicada pela Equação 12.

A Figura 15 ilustra a superfície resposta para o rendimento da fração líquida, em que as temperaturas próximas à 773 K apresentam maiores rendimentos, enquanto a influência do diâmetro da partícula contribui de forma menos significativa que a temperatura para um maior rendimento da fração líquida. É demonstrado uma pequena queda em torno de 673 – 713 K. Segundo Boukis et al. (2007), existe uma temperatura de pirólise ideal para obter o máximo rendimento líquido. O rendimento é mais alto a 773 K e menor abaixo desta temperatura.

Figura 15 - Superfície de resposta para rendimento da fração líquida do produto do processo de pirólise em função do diâmetro da partícula e da temperatura.



Fonte: Autor.

Para o diâmetro menor das partículas, tem-se a maior produção de bio-óleo, confirmando o que já foi relatado por Basu (2010).

Dentre as frações de produtos da pirólise, o bio-óleo é normalmente preferido devido ao seu poder calorífico, facilidade na logística, baixo conteúdo de nitrogênio e enxofre e pela alternativa de ser convertido em produtos químicos (APAYADIN-VAROL et al., 2007).

4.3.1 Análise do produto líquido da pirólise

Os bio-óleos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a detector de espectrometria de massas (CG/MS) de forma a avaliar a composição destes produtos tendo como foco aqueles com área de pico superior à 1%, ou seja, os compostos majoritários. Nem todos os picos formados na cromatografia puderam ser identificados e por isso não há como fazer uma análise quantitativa dos produtos, sendo esta apenas qualitativa.

As Figuras 16, 17, 18 e 19, que estão no Apêndice A, exibem os cromatogramas da composição do bio-óleo das corridas 1, 3, 7 e 9, cujas condições são os valores extremos do planejamento experimental

As Tabelas 16, 17, 18 e 19 mostram a lista de componentes identificados nas mesmas condições, ou seja, as corridas 1 (dp = 2,03 mm e T = 673 K), 3 (dp = 1,29 mm e T = 673 K), 7 (dp = 2,03 mm e T = 773 K) e 9 (dp = 1,29 mm e T = 773 K). Nelas estão relacionados a fórmula, o tempo de retenção e a áreas dos compostos identificados.

Tabela 16 - Compostos identificados nas condições da corrida 1 (673 K e 2,03 mm).

	Composto	Fórmula	Tempo de retenção (min)	Área (%)
1	Fenol	C ₆ H ₆ O	4,52	4,43
2	2-metoxifenol (Guaiacol)	C ₇ H ₈ O ₂	6,27	9,39
3	4-metil-2-metoxifenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	7,85	2,01
4	4-etil-2-metoxifenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	9,11	3,45
5	4-vinil-2-metoxifenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	9,61	3,44
6	2,6-dimetoxifenol (Siringol)	C ₈ H ₁₀ O ₃	10,12	12,17
7	4-(1-propenil)-2-metoxifenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	11,43	3,54
8	4-(2-propenil)- 2,6-dimetoxifenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	14,44	3,49
9	Cafeína	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	16,11	35,71
10	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico-di(2-metilpropil) éster	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	16,20	22,37

Fonte: Autor.

Tabela 17 - Compostos identificados nas condições da corrida 3 (673 K e 1,29 mm).

	Composto	Fórmula	Tempo de retenção (min)	Área (%)
1	Fenol	C ₆ H ₆ O	4,52	3,27
2	2-metoxifenol (Guaiacol)	C ₇ H ₈ O ₂	6,27	7,66
3	4-metil-2-metoxifenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	7,85	1,82
4	4-etil-2-metoxifenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	9,11	3,02
5	4-vinil-2-metoxifenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	9,61	2,99
6	2,6-dimetoxifenol (Siringol)	C ₈ H ₁₀ O ₃	10,12	9,26
7	1,5,9,9-tetrametil-1,4,7,-Cicoundecatrieno	C ₁₅ H ₂₄	10,66	5,54
8	6,10-dimetil-5,9-Undecadien-2-o	C ₁₃ H ₂₂ O	10,86	2,01
9	4-(1-propenil)-2-metoxifenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	11,43	3,55
10	Tetradecametilcicloheptasiloxano	C ₁₄ H ₄₂ O ₇ Si ₇	11,58	2,43
11	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	12,97	5,15
12	1-Heptadecanol	C ₁₇ H ₃₆ O	14,12	3,25
13	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	14,21	3,54
14	4-(2-propenil)- 2,6-dimetoxifenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	14,44	3,13
15	Octadecano	C ₁₈ H ₃₈	15,33	2,69
16	Cafeína	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	16,11	19,63
17	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico-di(2-metilpropil) éster	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	16,20	21,06

Fonte: Autor.

Tabela 18 - Compostos identificados nas condições da corrida 7 (773 K e 2,03 mm).

	Composto	Fórmula	Tempo de retenção (min)	Área (%)
1	Fenol	C ₆ H ₆ O	4,53	3,64
2	2-metoxifenol (Guaiacol)	C ₇ H ₈ O ₂	6,28	9,82
3	4-metil-2-metoxifenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	7,86	2,93
4	4-etil-2-metoxifenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	9,12	4,09
5	4-vinil-2-metoxifenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	9,62	4,26
6	2,6-dimetoxifenol (Siringol)	C ₈ H ₁₀ O ₃	10,12	14,03
7	4-(1-propenil)-2-metoxifenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	11,43	7,28
8	4-(2-propenil)- 2,6-dimetoxifenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	14,45	4,01
9	Cafeína	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	16,11	29,91
10	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico-di(2-metilpropil) éster	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	16,21	20,03

Fonte: Autor.

Tabela 19 - Compostos identificados nas condições da corrida 9 (773 K e 1,29 mm).

	Composto	Fórmula	Tempo de retenção (min)	Área (%)
1	Fenol	C ₆ H ₆ O	4,53	3,91
2	2-metoxifenol (Guaiacol)	C ₇ H ₈ O ₂	6,27	11,06
3	5-metil-2-Metoxifenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	7,86	3,46
4	4-etil-2-metoxifenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	9,12	4,14
5	4-vinil-2-metoxifenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	9,62	4,43
6	2,6-dimetoxifenol (Siringol)	C ₈ H ₁₀ O ₃	10,12	14,45
7	4-(1-propenil)-2-metoxifenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	11,44	4,33
8	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-Propanona	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	12,48	1,91
9	4-(2-propenil)- 2,6-dimetoxifenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	14,45	3,99

10	Cafeína	$C_8H_{10}N_4O_2$	16,12	33,83
11	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico-di(2-metilpropil) éster	$C_{16}H_{22}O_4$	16,21	14,49

Fonte: Autor.

A degradação térmica da lignina originou os principais produtos obtidos pela análise dos cromatogramas. Estes produtos são característicos do grupo dos aromáticos. Os fenóis são importantes matérias-primas industriais para indústrias de couros, sendo utilizados no processo de curtimento, na indústria de alimentos e como aditivos (POLIDORO, 2016).

Diversos compostos podem aparecer em baixas porcentagens no produto final provenientes de componentes derivados da celulose e da hemicelulose, pois estes são menos estáveis termicamente. Cetonas, álcoois, aldeídos e ácidos, como o ácido acético são característicos de moléculas de hemicelulose e celulose (OUDIA, 2007), detectados nos cromatogramas das corridas 3 e 7. Foi obtido apenas o composto 12 na corrida 3 pertencente ao grupo funcional álcool.

O ácido 1,2-Benzenodicarboxílico-di(2-metilpropil) éster (classe dos hidrocarbonetos oxigenados) e a cafeína foram constatados como compostos majoritários em todos os cromatogramas analisados. O ácido 1,2-benzenodicarboxílico-di(2-metilpropil) éster aparece como princípio do ácido no biodiesel, sugerindo a transformação do bio-óleo em biodiesel (SHWETHARANI; BALAKRISHNA, 2016).

Orsini (2010) avaliou o bio-óleo e o extrato da palha de café por cromatografia. Encontrou o composto nitrogenado (cafeína) num tempo de retenção de 16,15 minutos e o ácido 1,2-benzenodicarboxílico-di (2-metilpropil) éster em 16,22 minutos no extrato retirado, e, no bio-óleo apenas a cafeína no tempo de retenção de 16,45 minutos. A cafeína, componente natural do café, é classificado como alcalóide, do grupo das xantinas. Como é vista e todas as partes dos grãos de café, foi detectada na análise do bio-óleo.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

De forma geral, os resultados da caracterização do material foram satisfatórios e próximos aos encontrados na literatura para utilização da biomassa escolhida para fins energéticos. A casca de café, em comparação à outras biomassas, apresentou um alto valor de poder calorífico (18,172 kJ/g), alto teor de voláteis (73,64%), baixo teor de cinzas (6,01%) e umidade (11,33%) e teor de carbono considerável (44,94%), sendo esses resultados bons indicativos para a formação de produtos líquidos no processo de pirólise.

As análises termogravimétricas possibilitaram entender o comportamento da pirólise da casca de café, apresentando três etapas distintas de volatilização caracterizando a perda de umidade e a decomposição da hemicelulose, celulose e lignina. Foi possível estimar uma faixa de temperatura ideal para a pirólise da casca de café: 673 – 773 K. As energias de ativação globais médias estimadas com os modelos isoconversionais apresentaram valores razoavelmente próximos àqueles valores encontrados na literatura para biomassa lignocelulósica. Retas do ajuste linear aproximadamente paralelas foram apresentadas pelos métodos de Ozawa, Starink e K-A-S, indicando um comportamento cinético semelhante para uma faixa de conversão de 20 a 80%. A energia de ativação foi determinada de forma satisfatória pelos modelos isoconversionais.

A pirólise da casca de café apresentou uma maior produção da fração líquida (47,10%) a uma temperatura de 773 K e diâmetro de partícula de 1,29 mm. O efeito da temperatura foi mais significativo do que do diâmetro sobre o rendimento do produto líquido.

Os principais compostos encontrados na análise do produto líquido da pirólise da casca de café foram o ácido 1,2-Benzenodicarboxílico - di (2-metilpropil) éster e a cafeína, com maior área correspondente em todas as análises.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Este trabalho gerou contribuições no estudo cinético do processo de pirólise da casca de café, assim como análise de condições para o mesmo. Com o intuito de dar continuidade a este trabalho, seguem algumas sugestões para futuras investigações:

- Realizar pirólise da casca de café com a presença de catalisadores como o ZnCl_2 e o MgCl_2 , ou de materiais como zeólitas e alumina, visando verificar, comparativamente, a composição dos produtos;
- Investigar condições operacionais diversas como taxa de aquecimento e tempo de residência para análise de rendimento do produto líquido;
- Analisar por diferentes técnicas os produtos líquidos, sólidos e gasosos da pirólise da casca de café, assim como viabilidade para aproveitamento energético.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

APAYADIN-VAROL E., PÜNTÜN E., PÜNTÜN A. E. Slow pyrolysis of pistachio Shell. *Fuel*, v. 86, p. 1892-1899, 2007.

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

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

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

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

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

BAQUETA M. R., SILVA J. T. P., CANESIN E. A., GONÇALVES O. H., COQUEIRO A., JUNIOR B. D., LEIMANN F. V. Extração e Caracterização de Compostos do Resíduo Casca de Café. VII Simpósio de Tecnologia e Engenharia de Alimentos e VI Encontro Paranaense de Engenharia de Alimentos. UTFPR, Campo Mourão, Paraná, 2016.

BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Editora UFV, 1ª reimpressão. Viçosa, MG: UFV, 2008.

BASSILAKIS, R.; CARANGELO, R.M.; WOJTOWICZ, M.A.; TG-FTIR Analysis of Biomass Pyrolysis. *Fuel*, Vol.80, p.1765-1786, 2001.

BASU, P. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction. Published by Elsevier Inc. 2013.

BEDMUTHA, R., B.; FERRANTE, L.; BRIENS, C.; BERRUTI, F.; YEUNG, K.; SCOTT, Y. Insecticidal and bactericidal characteristics of the bio-oil from the fast pyrolysis of coffee grounds. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, v.90, n.2, p. 224-231, 2010.

BEKALO S.A., REINHARDT H.W. Fibers of coffee husk and hulls for the production of particleboard. *Materials and Structures*, 2010.

BOK J. P., CHOI H. S., CHOI Y.S., PARK H.C., KIM S.J. Fast pyrolysis of coffee grounds: Characteristics of product yields and biocrude oil quality . *Energy*, v. 47, p. 17-24, 2012.

BOTTOM, R. Thermogravimetric Analysis. In: GABBOTT, P. *Principles and Applications of Thermal Analysis*.

BRAGA, A.; *Descrições Estruturais Cristalinas de Zeólitas*. *Química Nova*, Vol.30, p.178-188, 2007.

BRAND, D.; PANDEY, A.; ROUSSOS, S.; SOCCOL, C. R. Biological detoxification of coffee husk by filamentous fungi using a solid state fermentation system, *Enzyme and Microbial Technology*, v. 27, n. 2000, p. 127-133.

BRAZ, C. E. M. *Caracterização de biomassa lignocelulósica para uso em processos térmicos de geração de energia*. 2012. Tese (Mestre em Química) - Instituto de Química – *Campus* de Araraquara da Universidade Estadual Paulista – UNESP, Araraquara, 2014.

CHAIYA C. Production of Bio Oil from Coffee Residue using Pyrolysis Process. *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2011*, vol. II, San Francisco, USA, 2011.

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

CHEN, W., MCCLELLAND, D. J., AZARPIRA, A., RALPH, J., LUOA, Z., HUBER, G. W. Low temperature hydrogenation of pyrolytic lignina over Ru/TiO₂: 2D HSQC and ¹³C NMR study of reactants and products. *Green Chemistry*., 2016.

CHEN N., REN J., YE Z., XU Q., LIU J., SUN S. Study on vacuum pyrolysis of coffee industrial residue for bio-oil production. 2nd International Conference on Advances in Energy Resources and Environment Engineering IOP Publishing. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science, 2017.

CIESLINSKI, J. E. F. Estudo da emissão e controle dos gases e particulados provenientes da queima de biomassa. 2014. 157 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) –Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

CONAB (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO). Acompanhamento da Safra Brasileira. V. 3 - SAFRA 2016 - N. 4 - Quarto levantamento, 2016

DAL-BÓ, VANESSA. Potencialidades para o aproveitamento de biomassa de casca de café robusta para a geração de energia / Vanessa Dal-Bó. – Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo, 2016.

DEMIRBAS, A. Potential applications of renewable energy sources, biomass, pulverized waste tyres and coal. Fuel, v. 74, p. 1570-1581, 2005.

DI BLASI, C. Numerical Modeling of wood pyrolysis effects of pressure boundary conditions. Revista dei Combustibili, v. 46, p. 265-279, 1992.

DINIZ, J. Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente. 2005. 185f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

DOMÍNGUES, A., MENÉNDEZ, J., FERNÁNDEZ, Y., PIS, J., J., NABAIS, J., M. Conventional and microwave induced pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich fuel gas. Journal of analytical and applied pyrolysis, v.79, n.1, p. 128 - 135; 2006.

DONG, C., ZHANG, Z., LU, Q., YANG, Y. Characteristics and mechanism study of analytical fast pyrolysis of poplar wood. Energy Convers. Manage. v.57, p.49–59, 2012.

DURÁN, C. A. A.; TSUKUI, A.; SANTOS, F. K. F.; MARTINEZ, S. T.; BIZZO, H. R.; REZENDE, C. M. Café: Aspectos Gerais e seu Aproveitamento para além da Bebida. *Revista Virtual Química*, vol. 9, nº 1, p. 107-134, 2017.

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

EOM, I. et al. Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, v. 104, p. 687-694, 2012.

FERREIRA, R. A. R. Contribuição ao estudo cinético e balanço energético da pirólise autotérmica da palha de cana-de-açúcar através de análises termogravimétricas e calorimetria. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2012.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R.; SILVA F. C. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. *Química Nova*. v.32, n.3, p. 623-628, 2009

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

GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, Brasil. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 3, 582-587, 2009.

GONZÁLEZ, A.; PENEDO, M.; MAURIS, E.; BERRIDI, F.; IRUSTA, L.; IRUIN, J. Pyrolysis analysis of diferente Cuban natural fibres by TGA and GC/FTIR. *Biomass and Bioenergy*, v. 34, p. 1573-1577, 2010.

GUEDES, C. L. B. et al. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. *Química Nova*, São Paulo, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.

HASCHKE, M. Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy: Instrumentation and Applications. 1ª. ed. [S.l.]: Springer, v. 55, 2014.

INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION (ICO). Total production by all exporting countries. Disponível em: < <http://www.ico.org>>. Acesso em: 20 de junho de 2017.

KELKAR S., SAFFRON C. M., CHAI L., BOVEE J., STUECKEN T. R., NGAREDEW M., LI Z., KRIEGEL R. M. Pyrolysis of spent coffee grounds using a screw-conveyor reactor. *Fuel Processing Technology*, v. 137, p. 170–178, 2015.

KISSINGER, H. E., Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, v. 57, p. 217-221, 1956.

KLAUTAU, J. V. P. Análise experimental de uma fornalha a lenha de fluxo co-corrente para secagem de grãos. 2008. Dissertação (Mestrado) –Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

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

LÉDÉ, J. Solar thermochemical conversion of biomass. *Solar Energy*, Kidlington, v. 65, n. 1, p. 3-13, 1999.

LIRA, T. S.; SANTOS, K. G.; MURATA, V. V.; GIANESELLA, M.; BARROZO, M. A. S. The use of nonlinearity measures in the estimation of kinetic parameters of sugarcane bagasse pyrolysis. *Chemical Engineering Technology*, v. 33, p. 1699-1705, 2010.

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

LU, Q., YANG, X., DONG, C., ZHANG, Z., ZHANG, X., ZHU, X. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: analytical Py-GC/MS study. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* v.92, p.430–438; 2011.

LUENGO, C. A.; FELFLI, F. E. F.; BEZZON, G. Pirólise e torrefação de biomassa. In: CORTEZ, L. A. B.; GÓMEZ, E. O.; LORA, E. E. S. Biomassa para energia. Campinas: Ed. Unicamp. Cap. 5, p. 333-351, 2008.

MANARA, P.; ZABANIOTOU, A. Towards sewage ludge based biofuels via thermochemical conversion – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 2566-2582, 2012.

MARTINI, P. R. R. Conversão pirolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos. 2009. 136 f. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2009.

MCKENDRY P. Energy production from biomass (part 2): conversion Technologies. *Bioresource Technology*, v. 83, pg. 47–54, 2002.

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

MOTA F. A. S., VIEGAS R. A., LIMA A. A. S., SANTOS F. F. P., CASELLI F. T. R. Pirólise da Biomassa Lignocelulósica: Uma Revisão. *Pyrolysis of Lignocellulose Biomass: A Review*. Vol. 5, n. 4, p.2511-2525, 2015.

MURTHY, P. S; NAIDU, M. M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition — A review. *Resources Conservation Recycling*, V.66, p.45-58, 2012.

OASMAA, A., CZERNIK, S.; Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils-State of the Art of The End Users. *Energy & Fuels*, Vol.13, p.914-921,1999.

OLIVEIRA L., SILVA J. N., PEREIRA E. G., FILHO D. O., CARVALHO D. R. Characterization and mapping of waste from coffee and eucalyptus production in Brazil for thermochemical conversion of energy via gasification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 21, p. 52–58, 2013.

OLIVEIRA R. L., RIBEIRO V. M., PASSOS F. B. POTENCIAIS TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA BIOMASSA. *Persp. online: exatas. & eng*, Campos dos Goytacazes, vol. 10, p. 12-25, 2014.

ORSINI, R. R. Estudo do aproveitamento do resíduo da lavoura cafeeira como fonte de biomassa na produção de hidrogênio. 2012. Tese (Doutorado em Ciências na Área de tecnologia Nuclear - Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.

LOUDIA, A.; MÉSZÁROS, E.; SIMÕES, R.; QUEIROZ, J.; JAKAB, E.; Pyrolysis-GC/MS and TG/MS Study of Mediated Laccase Bidelignification of Eucalyptus globulus Kraft Pulp, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol.78, p.233-242, 2007.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull. Chem. Soc. Japan*, v. 38, p. 1881, 1965.

PANNIRSELVAM, P. V. et al. Desenvolvimento de projeto para produção de fibra de coco com inovação de tecnologia limpa e geração de energia. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. *Revista Analytica*, São Paulo, n. 15, p. 56-61, 2005.

PAPARI, S., HAWBOLDT K. A review on the pyrolysis of wood y biomass to bio-oil: Focus on kinetic models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* v.52, p.1580-1595, 2015.

PARADELA, F. M. R. Estudo da pirólise de misturas de resíduos de plásticos, pneus e biomassa. 2012. 322f. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Bioquímica) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2012.

PÉREZ, J.M.M. Testes em uma planta de pirólise em leito fluidizado: critérios para sua otimização. 2004. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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

PUIGJANER L.; MANYÀ J.J.; VELO E.; Kinetics of Biomass Pyrolysis: a Reformulated Three-Parallel-Reactions Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 434-411.

RAMBO, M. K. D., RAMBO, M. C. D., RODRIGUES K. J. C., ALEXANDRE, G. P. Estudo de análise termogravimétrica de diferentes biomassas lignocelulósicas

utilizando a análise por componentes principais. Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas – UFSM, v. 37, p. 862-868, 2015

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILART, K. C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. Fuel, v. 74, p. 1812-1822, 1995.

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

ROCHA, J. M.; CORTEZ, L. Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa. Energia na Indústria do açúcar e álcool, 2003.

SÁNCHEZ, C. G. (Org.). Tecnologia da gaseificação de biomassa. Campinas: Editora Átomo, 2010.

SANTOS, G. F. L.; ÁVILA, J. A. M. Caracterização Físico-Química da Biomassa da Casca do Café. Monografia (Graduação em Engenharia de Produção), FAPI Faculdade de Pindamonhangaba, São Paulo, 2015.

SHWETHARANI, R.; BALAKRISHNA, R. G. Efficient algal lipid extraction via photocatalysis and its conversion to biofuel. Applied Energy, v. 168, p. 364-374, 2016

SILVA, J. P. da. Caracterização da casca de café (*coffea arábica*, L) in natura, e de seus produtos obtidos pelo processo de pirólise em reator mecanicamente agitado. 119p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2012.

SOCCOL, C. R. Resíduo de café: um substrato promissor para a produção industrial de bioprodutos com alto valor agregado. In: I Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, 2002, Brasília. Anais... Brasília: EMBRAPA, 2002, ed. 1, v. 1, p. 83-98.

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

STEFANIDIS, S.D.; KONSTANTINOS, G.K.; LLIOPOULOU, E.F.; MICHAIOF, C.M.; PILAVACHI, P.A.; LAPPAS, A.A.; A Study of Lignocellulosic Biomass Pyrolysis via the Pyrolysis of Cellulose, Hemicellulose and Lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.105, p1.43-150, 2014.

STUART, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Chichester: Wiley, 2004.

SUAREZ, J. A.; LUENGO, C. A. Coffee husk briquettes: a new renewable energy source. *Energy Sources*, [S.l.], v. 25, n. 10, p. 961-967, out. 2003.

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

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

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

VALE, A., T.; GENTIL, L., V.; GONÇALEZ, J., C.; COSTA, A., F. Caracterização energética e rendimento de carbonização e resíduos de grãos de café (coffea arábica,L) e de madeira (Cedrelinga catenaeformis), DUKE. *Revista Cerne*, p. 416-420, 2007.

VAMVUKA, D., KAKARAS, E., KASTANAKI, E., GRAMMELIS, P. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite, p.1949–1960, 2003.

VIEIRA, G. E. G. et al. - Biomassa: uma visão dos processos de pirólise - Gláucia Eliza Gama Vieira¹; Abimael Pereira Nunes²; Luana Fagundes Teixeira³ ; Aymara Gracielly Nogueira Colen⁴ - *Revista Liberato*, Novo Hamburgo, v. 15, n. 24, p. 105-212, jul./dez. 2014.

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

WERTHER J.; SAENGER, M.; HARTGE, E. U.; OGADA, T.; SIAGI, Z. Combustion of agricultural residues. Progress in energy and combustion science. Alemanha: Pergamon, v.26, p. 1-27, 2000.

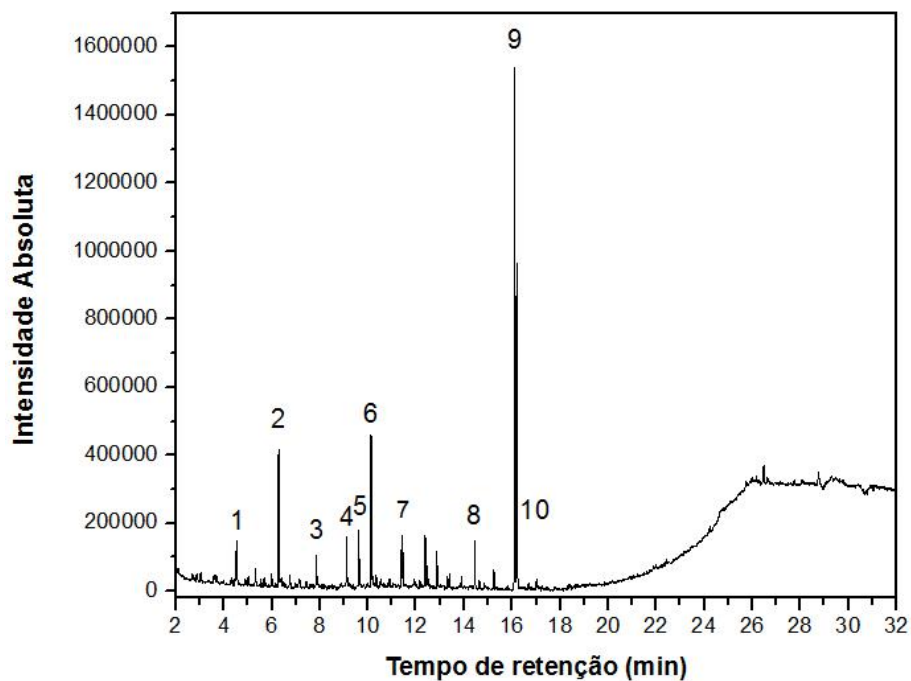
WHITE, J.E; CATALLO W.J; LEGENDRE B.L; Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 91, p. 1-33, 2011.

YANG, H.;YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; Zheng, C.; Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. Fuel, Vol.86, p.1781-1788, 2007.

YAO, F. et al. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. Polymer Degradation and Stability, v. 93, p. 90-98, 2008.

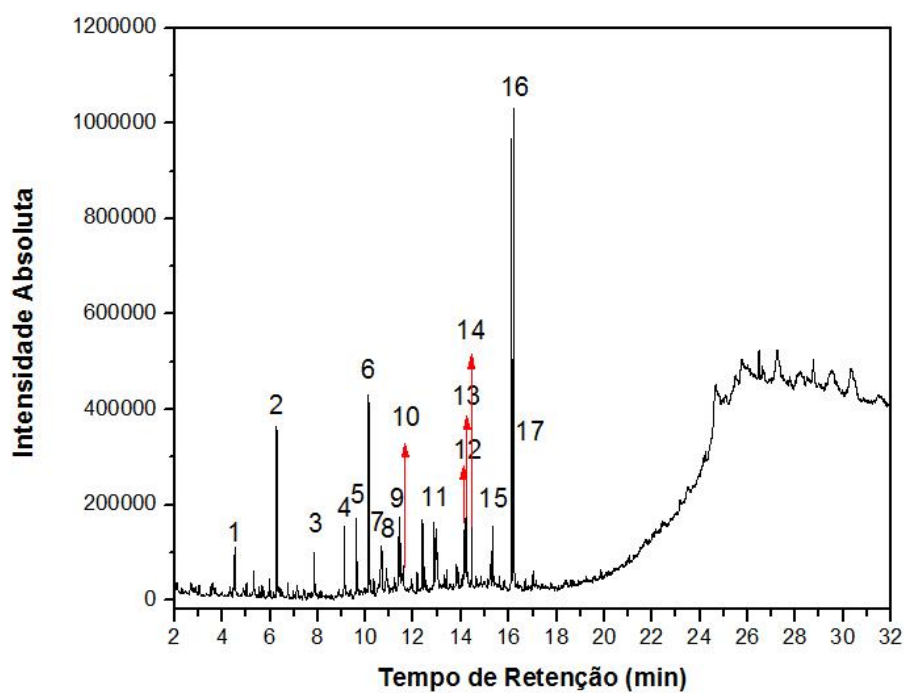
APÊNDICE A – CROMATOGRAMAS DA COMPOSIÇÃO DO BIO-ÓLEO

Figura 16 - Cromatograma da composição do bio-óleo referente à corrida 1 (673 K e 2,03 mm).



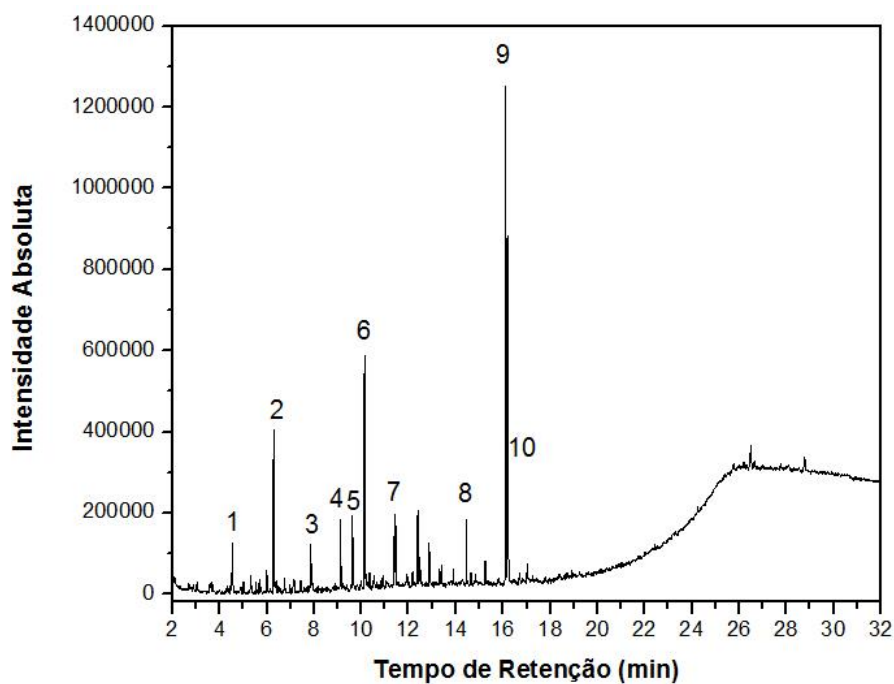
Fonte: Autor.

Figura 17 - Cromatograma da composição do bio-óleo referente à corrida 3 (673 K e 1,29 mm).



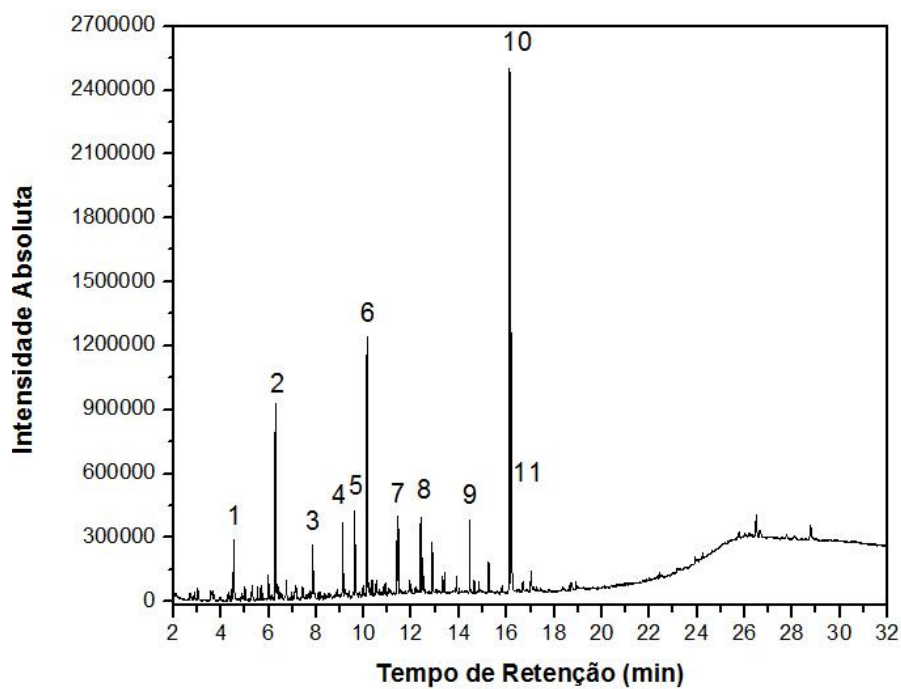
Fonte: Autor.

Figura 18 - Cromatograma da composição do bio-óleo referente à corrida 7 (773 K e 2,03 mm).



Fonte: Autor.

Figura 19 - Cromatograma da composição do bio-óleo referente à corrida 9 (773K 1,29 mm).



Fonte: Autor.