

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
ENGENHARIA QUÍMICA**

BRUNO MELO DA LUZ

**ANÁLISE DO POTENCIAL SINERGÉTICO ENTRE CARVÃO E BIOMASSA NA
PRODUÇÃO DE GÁS COMBUSTÍVEL POR COPIRÓLISE**

**Bagé
2021**

BRUNO MELO DA LUZ

**ANÁLISE DO POTENCIAL SINERGÉTICO ENTRE CARVÃO E BIOMASSA NA
PRODUÇÃO DE GÁS COMBUSTÍVEL POR COPIRÓLISE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Rosa Costa Muniz

**Bagé
2021**

L979a Luz, Bruno
ANÁLISE DO POTENCIAL SINERGÉTICO ENTRE CARVÃO E
BIOMASSA NA PRODUÇÃO DE GÁS COMBUSTÍVEL POR COPIRÓLISE
/ Bruno Luz.
74 p.

Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)-- Universidade Federal do
Pampa, ENGENHARIA QUÍMICA, 2021.
"Orientação: Ana Rosa Costa Muniz".

1. Conversão termoquímica. 2. Planejamento experimental. I. Título.

BRUNO MELO DA LUZ

**ANÁLISE DO POTENCIAL SINERGÉTICO ENTRE CARVÃO E BIOMASSA NA
PRODUÇÃO DE GÁS COMBUSTÍVEL POR CO-PIRÓLISE**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de
Engenharia Química da
Universidade Federal do Pampa,
como requisito parcial para
obtenção do Título de Bacharel em
Engenharia Química.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 06 de outubro de 2021.

Banca examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Ana Rosa Costa Muniz - Docente
Orientador
UNIPAMPA

Prof. Dr. Alexandre Denes Arruda
UNIPAMPA

Prof. Dr. Marcílio Machado Morais
UNIPAMPA



Assinado eletronicamente por **ANA ROSA COSTA MUNIZ, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 07/10/2021, às 10:18, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **MARCILIO MACHADO MORAIS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 07/10/2021, às 16:59, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **ALEXANDRE DENES ARRUDA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 08/10/2021, às 10:49, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0621917** eo código CRC **EB45BB9F**.

AGRADECIMENTO

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que me apoiaram durante esta fase da graduação. A minha família que este junto de mim desde o começo e sempre me incentivaram a continuar e melhorar. Aos meus amigos que se dispuseram inúmeras vezes para me auxiliar e fazer companhia. A minha orientadora que se encontrou disposta a desenvolver minhas dificuldades e apoiar minhas escolhas durante a faculdade. Por fim a UNIPAMPA, em especial ao pessoal do laboratório de carboquímica, que proporcionaram todas as oportunidades que levaram a este momento. Obrigado.

RESUMO

A produção energética mundial apresenta grandes desafios, sendo um destes, o eficiente aproveitamento das matérias primas disponíveis, como o carvão e a biomassa. A biomassa vem ganhando espaço na matriz energética mundial devido ao seu fator renovável, em contrário ao carvão mineral. Desse modo, novas biomassas são estudadas todos os anos afim de promover sua utilização no cenário global, e uma destas é o capim-annoni, uma gramínea invasora e sem ampla aplicação comercial. Um dos métodos disponíveis para produção de energia é a copirólise, um processo de degradação térmica, sem a presença de oxigênio, na qual duas ou mais matérias primas interagem entre si para formar produtos com elevado potencial energético. Neste processo, os parâmetros operacionais, como temperatura, taxa de aquecimento, entre outros, influenciam diretamente no rendimento e na composição dos produtos. A partir disso, este estudo buscou realizar a otimização estatística dos parâmetros de processo da copirólise de capim-annoni com carvão mineral para a produção de gás combustível, utilizando ferramentas computacionais. Para isto, foi proposto um planejamento experimental *Central Composite*, $2^{2/4}$ fatorial, com os fatores de análise sendo: temperatura, nas faixas de 300 °C, 380 °C e 460 °C, e razão mássica de capim/carvão, nas faixas de 0,17, 0,5 e 0,83. Os ensaios de copirólise foram realizados em um reator de leito fixo batelada e os produtos analisados por cromatografia gasosa. A partir dos experimentos foram produzidas diversas respostas, sendo analisadas a produção de voláteis, H₂, CH₄ e conversão para gás. Em todas as respostas observadas encontrou-se forte influência de comportamento linear, com leves tendências não lineares, sendo que a resposta “Conversão para gás” demonstrou relevante comportamento não linear, de modo que, foi observado um acréscimo de produção de gás entre 12% e 15% na região de 30% em massa de capim para carvão, ao comparar os valores teóricos com os obtidos. Para a produção de H₂ obteve-se um acréscimo entre 1% e 3%, sendo considerado um valor baixo e de baixa relevância, uma vez que esta faixa de produção se encontra dentro do erro da análise estatística, efeito semelhante ocorreu com a produção de CH₄, na qual houve um decréscimo inicial da produção, estabilizando sua produção observada com a teórica conforme o aumento da temperatura. Apesar disso foi possível observar que, em ambos processos ocorreu melhor produção do produto entre as faixas de 20% e

40% de capim para carvão. De acordo com estes resultados obteve-se um valor otimizado de processo, para que ocorra a maior conversão dos produtos para gás. Deste modo, a partir de análises de comportamento das respostas obtidas em relação as teóricas, estimou-se os parâmetros de processo ótimo em uma razão mássica de capim/carvão de 0,3, na temperatura de 440°C, assim obtendo uma conversão mássica de alimentação de 26,3% em gás, com acréscimo de 11,3% na produção total de gás. Deste modo o capim-annoni e o carvão mineral se apresentaram como boas matérias-primas para a geração de gases combustíveis na região sul do país, deste modo, evidenciando o capim-annoni como um produto de relevância e interesse para possível aplicação no desenvolvimento econômico da região.

Palavras-chave: Copirólise. Capim-annoni. Carvão. Gás Combustível. Planejamento experimental.

ABSTRACT

Global energy production presents major challenges, one of which is the efficient use of available raw materials, such as coal and biomass. Biomass has been gaining space in the global energy matrix due to its renewable factor, in contrast to coal. New biomasses are studied every year in order to promote their use in the global scenario, and one of these biomasses is the annoni grass, an invasive grass without wide commercial application. One of the available methods for energy production is copirolysis, a thermal degradation process without the presence of oxygen, in which two or more raw materials interact with each other to form products with high energy potential. In this process, the operating parameters directly influence the yield and composition of the products. From this, this study seeks to optimize the copyrolysis process of annoni grass with mineral coal for fuel gas production, using computational tools for the interactive analysis of the parameters. For this, a design of experiment Central Composite, $2^{2/4}$ factorial, was proposed, with the analysis factors being: temperature, in the ranges of 300 °C, 380 °C and 460 °C, and mass ratio of grass/charcoal, in the ranges of 0.17, 0.5 and 0.83. Copyrolysis tests were carried out in a fixed bed batch reactor and the products analyzed by gas chromatography. From the experiments, several responses were produced, being analyzed the production of volatiles, H₂, CH₄ and conversion to gas. An increase in gas production between 12%

and 15% was observed in the region of 30% in mass of grass for coal. For the production of H₂ there was an increase between 1% and 3%, being considered a low value and of low relevance, since this production range is within the error of the statistical analysis, a similar effect occurred with the production of CH₄, in which there was an initial decrease in production, stabilizing its observed production with the theoretical one as the temperature increased. Despite this, it was possible to observe that, in both responses, there was a better production of the product between the ranges of 20% and 40% of grass for charcoal. According to these results, an optimized process value was obtained, so that the greatest conversion of the products to gas occurs. In this way, the process parameters were estimated at a mass ratio of grass/coal of 0.3, at the temperature of 440°C, obtaining a feed mass conversion of 26.3%, with an increase in gas production of 11.3%. Thus, capim-annoni and coal presented themselves as good raw materials for the generation of fuel gases in the southern region of the country, evidencing capim-annoni as a product of relevance and interest for possible application in economic development on the region.

Keywords: Copyrolysis. Annoni grass. Coal. Combustive gas. Design of experiments.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da biomassa lignocelulósica.....	16
Figura 2 – Campo infestado com capim-annoni.....	17
Figura 3 – Estrutura química de um carvão mineral betuminoso.....	18
Figura 4 – Composição química da celulose, hemicelulose e lignina.....	23
Figura 5 – Etapas de degradação no processo de pirólise.....	24
Figura 6 – Esquematização geral do modelo <i>Central Composite Design</i>	32
Figura 7 – Exemplo de análise ANOVA <i>One Way</i>	34
Figura 8 – Exemplo de um gráfico de superfície de resposta.....	35
Figura 9 – Fluxograma das etapas do processo.....	38
Figura 10 – Reator de leito fixo batelada.....	39
Figura 12 – Distribuição granulométrica do capim e carvão	41
Figura 13 – Amostras de capim (esquerda) e carvão (direita) utilizadas.....	42
Figura 14 – Coque(esquerda) e piro-óleo(direita) obtidos.....	43
Figura 15 – Gráfico <i>pareto</i> para a variável “Produção de Voláteis”	44
Figura 16– Gráfico <i>pareto</i> para a variável “Produção de H ₂ ”	44
Figura 17 – Gráfico <i>pareto</i> para a variável “Produção de CH ₄ ”.....	45
Figura 18 – Gráfico <i>pareto</i> para a variável “Conversão em gás”.....	45
Figura 19 – Superfície de resposta 2D referente a variável resposta “Produção de Voláteis”	48
Figura 20 – Superfície de resposta 3D referente a variável resposta “Produção de Voláteis”	49
Figura 21 – Figura 19 - Superfície de resposta 3D referente a variável resposta “Produção de H ₂ ”.....	49
Figura 22 – Superfície de resposta 2D referente a variável resposta “Produção de H ₂ ”.....	50
Figura 23 – Superfície de resposta 3D referente a variável resposta “Produção de CH ₄ ”.....	50
Figura 24 – Superfície de resposta 2D referente a variável resposta “Produção de CH ₄ ”.....	51
Figura 25 – Superfície de resposta 2D referente a variável resposta “Conversão em Gás”.....	51

Figura 26 – Superfície de resposta 3D referente a variável resposta “Conversão em Gás”	52
Figura 27 – Acréscimo na produção de gás em diferentes condições de Processo.....	54
Figura 28 – Quantidade de gás adicional produzido.....	56
Figura 29 – Variação na produção de H ₂	57
Figura 30 – Variação na produção de CH ₄	58
Figura 31 – Variação na produção de coque.....	59
Figura 32 – Produção total e conversão para gás gerada nas melhores Condições de sinergia.....	60

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Definições básicas do Design de Experimentos.....	27
Quadro 2 – Tipos de modelos mais comuns para o Design de Experimentos.....	29
Quadro 3 – Tipos de modelo de CCD.....	30
Quadro 4 – Materiais e equipamentos necessários.....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise imediata e teor de lignina do capim-annoni.....	17
Tabela 2 – Análise imediata do carvão mineral de Candiota.....	19
Tabela 3 – Valores de α para variados números de fatores.....	32
Tabela 4 – Fatores e níveis selecionados.....	38
Tabela 5 – Planejamento experimental obtido.....	38
Tabela 6 – Teor de umidade total e parcial do capim e carvão.....	41
Tabela 7 – Respostas obtidas para as variáveis analisadas.....	42
Tabela 8 – Análise de variância obtida para a “Produção de Voláteis”.....	46
Tabela 9 – Análise de variância obtida para a “Produção de H ₂ ”.....	47
Tabela 10 – Análise de variância obtida para a “Produção de Voláteis”CH ₄ ”.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCCD – *Central Composite Design* tipo Circunscrito

CCD – *Central Composite Design*

CCFD – *Central Composite Design* tipo Face Centrada

CCID – *Central Composite Design* tipo Inscrito

CRM – Companhia Riograndense de Mineração

DOE – *Design* de Experimentos

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

GPEC – Grupo de Pesquisa em Energia e Carboquímica

LEC – Laboratório de Energia e Carboquímica

MS – Média dos quadrados

OWA – *ONE WAY ANOVA*

SS – Soma dos Quadrados

TCC – Trabalho de Conclusão de Curso

TCD – Detector de Condutividade Térmica

tep – Tonelada equivalente de petróleo

TWA – *TWO WAY ANOVA*

UNIPAMPA – Universidade Federal do Pampa

VD – Variável dependente

VI – Variável independente

VR – Variável resposta

LISTA DE SÍMBOLOS

α – Fator de rotatividade

b.s. – Base seca

b.u. – Base úmida

C – Fator exemplo

F – Valor do teste F

k – Número de fatores

%m/m – Porcentagem relativa à massa por massa

p – Probabilidade de significância

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 OBJETIVOS.....	13
2.1 Objetivo Geral.....	13
2.2 Objetivos Específicos.....	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1 Biomassa.....	14
3.1.1 Capim-Annoni.....	14
3.2 Carvão.....	17
3.2.1 Carvão Mineral de Candiota.....	18
3.3 Pirólise.....	19
3.3.1 Piro-óleo.....	20
3.3.2 Coque.....	20
3.3.3 Piro-gás.....	21
3.3.4 Reações no Processo.....	21
3.3.5 Produção de Gás e Parâmetros.....	23
3.3.6 Efeitos Sinérgicos.....	26
3.4 <i>Design</i> de Experimentos.....	27
3.4.1 Central Composite.....	30
3.4.2 Processos de Análise.....	32
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1 Materiais Utilizados.....	35
4.2 Métodos Utilizados.....	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.6 Análise dos produtos.....	54
5.2 Análise das variáveis.....	43
5.6 Análise de rendimento.....	54
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	62
REFERÊNCIAS.....	63

1 INTRODUÇÃO

O elevado crescimento tecnológico e populacional tem ocasionado grandes demandas do setor energético e de alimentos. De 2010 a 2019 o Brasil teve um aumento no seu consumo energético equivalente a 22.000.000 tep. Um dos setores responsáveis por parte da oferta energética brasileira é o setor termelétrico, responsável por extrair energia de matérias-primas como o carvão e a biomassa, sendo estes responsáveis por 3,3% e 8,4% de produção energética na matriz nacional, respectivamente (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2020). Um dos grandes problemas na utilização do carvão em termelétricas é a grande emissão de compostos nocivos à camada de ozônio, como CO_x, NO_x e SO_x, além de ser um recurso não-renovável, ou seja, suas reservas possuem uma quantidade limitada de recursos. Em 2017 o setor energético brasileiro emitiu 116,6 kgCO₂/MWh, cerca de 1/6 da emissão proveniente da China de 691,7 kgCO₂/MWh (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2020). Mediante essas situações, inúmeras pesquisas estão sendo desenvolvidas para a substituição e reaproveitamento mais eficiente do carvão mineral, uma possibilidade seria a biomassa, matéria orgânica de origem animal ou vegetal para fim de produção energética, uma matéria-prima renovável com possível potencial térmico e para a produção de gases combustíveis, principalmente H₂ e CH₄.

Referente à crescente demanda energética, o setor de alimentos caminha a passos semelhantes. Um dos principais fatores para determinar a possibilidade de produção alimentícia é a disponibilidade de fertilizantes e, em 2020, o Brasil importou mais de 29 milhões de toneladas de fertilizantes (GLOBALFERT, 2021). Dentre essas importações encontra-se a ureia, com mais de 6 milhões de toneladas importadas. A ureia é sintetizada a partir da amônia, essa que por sua vez é produzida através do hidrogênio, um dos principais produtos da pirólise, juntamente com o metano, que pode ser reformado para a produção de mais hidrogênio e outros gases de alto valor agregado (SCHULTZ; SOARES, 2014) ou utilizado para produção térmica. Deste modo, a copirólise pode ser uma oportunidade para reduzir as necessidades deste composto, além de aproveitar mais eficientemente o carvão mineral. Para isso, existem inúmeros tipos de biomassas e carvões disponíveis e, no Brasil, a maior reserva de carvão mineral se apresenta na região sul do país, que contém mais de 40% de todo o carvão nacional (COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS

MINERAIS, 2003). Já uma biomassa em potencial seria o capim-annoni, uma gramínea considerada uma praga e que não possui uso adequado e eficiente de suas propriedades na atualidade.

A copirólise pode ser utilizada tanto para produção elétrica quanto energética de modo geral. A partir deste método podem ser descobertos efeitos sinérgicos que enriqueçam o potencial de geração de gases combustíveis, na qual uma irá influenciar na produção de produtos da outra. Deste modo, com o auxílio de ferramentas computacionais estatísticas, é possível identificar os principais parâmetros que podem influenciar no processo de copirólise, revelando os efeitos sinérgicos, caso ocorram, e fornecendo uma otimização estatística das condições do processo, a fim de se obter uma maior eficiência de conversão das matérias primas em gás. A partir disto, este trabalho tem como objetivo realizar uma otimização estatística do processo de copirólise de carvão mineral com capim-annoni para a produção de gás combustível, focando na produção dos gases metano e hidrogênio.

O trabalho será dividido em 6 seções. Na primeira seção serão apresentadas as problemáticas e as soluções possíveis, destacando a ideia central do trabalho. Na segunda seção serão apresentados os objetivos os quais esse estudo deseja atingir, sendo apresentados de maneira geral e específica. A seção três irá abranger todo o estudo realizado para afirmar as ideias e conceitos envolvidos na realização do trabalho, sendo apresentados de maneira mais abrangente possível. A quarta seção será dedicada em apresentar a metodologia que foi aplicada na realização dos experimentos, contendo os equipamentos e métodos que foram necessários. A quinta seção se dedica a apresentar todos os resultados obtidos com suas discussões. Por fim a sexta seção apresenta as considerações finais em relação ao trabalho e propostas para futuros estudos que podem ser correlacionados ao assunto abordado.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Analisar a influência dos parâmetros de processo para verificar e otimizar o potencial sinérgico da copirólise do capim-annoni e carvão mineral.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar os experimentos de sinergia entre capim e carvão utilizando a temperatura e razão mássica de capim/carvão como parâmetros de processo em reator batelada.
- Analisar estatisticamente os efeitos sinérgicos do processo de copirólise para a produção de gás combustível, considerando a produção de hidrogênio, metano, voláteis (compreende condensáveis e não condensáveis) e a conversão em gás.
- Verificar uma condição ótima de processo para a produção de gás combustível a partir das observações teóricas pelas experimentais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será apresentado o referencial teórico utilizado para a realização das atividades experimentais e analíticas empregadas no trabalho. Essa seção será dividida nos seguintes tópicos: Biomassa (capim-annoni), Carvão (carvão mineral de Candiota), Pirólise e *Design* de Experimentos.

3.1 Biomassa

A biomassa se define como qualquer material orgânico de origem vegetal ou animal que pode ser utilizado para a produção de energia. A matéria vegetal armazena a energia do sol a partir de processo fotoquímico, como a fotossíntese, já a matéria animal armazena essa mesma energia consumindo a matéria vegetal (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2020). Para a extração dessa energia podem ser utilizados inúmeros processos químicos e físicos, tais como, combustão, pirólise e gaseificação. Cada método pode ser aplicado de acordo com os objetivos finais estipulados, como produção térmica, de biocombustíveis e de gás de síntese (GOLDEMBERG, 2009).

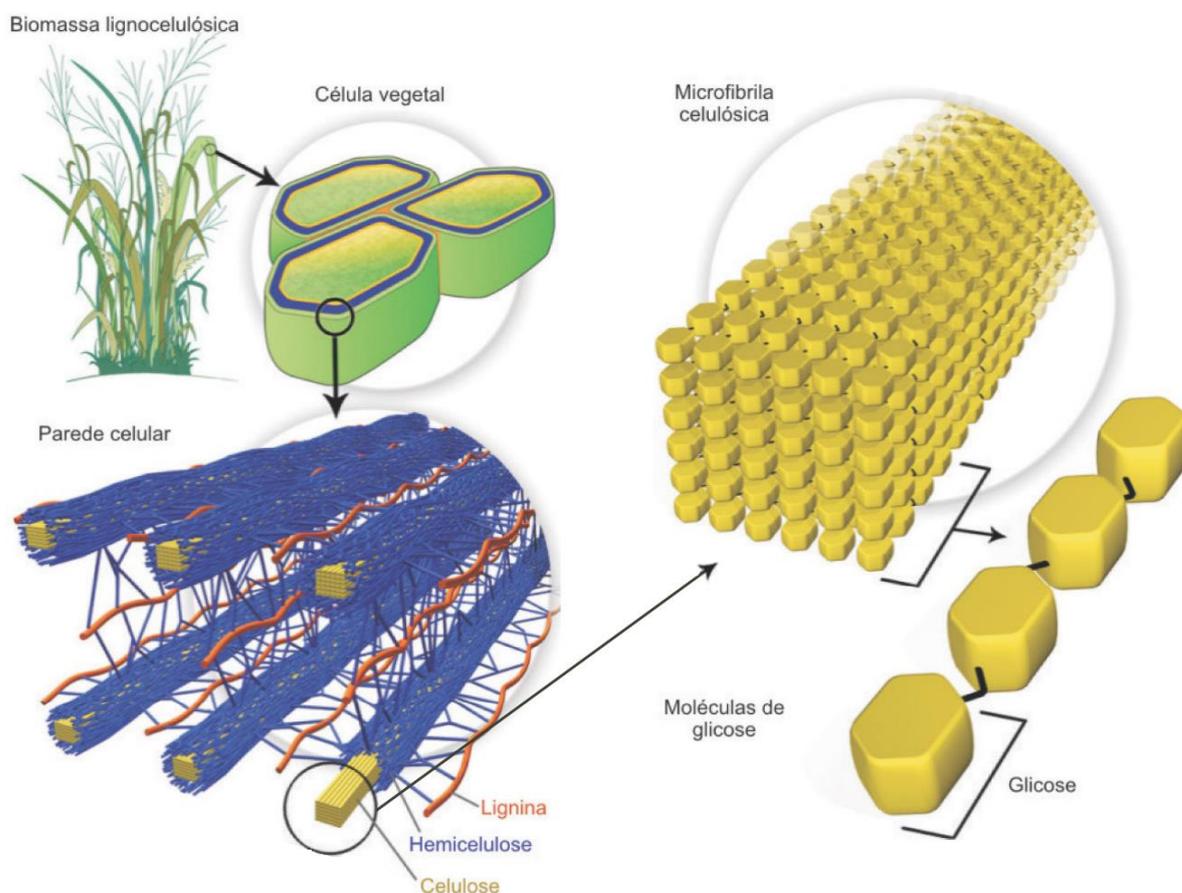
O grande foco para uso da biomassa nos tempos atuais se deve a crescente demanda por fontes de energia limpa e renovável, como a solar, eólica e a biomassa, em substituição às fontes não-renováveis, como o petróleo e o carvão mineral. Em âmbito mundial, durante os anos de 2000 a 2002 cerca de 300 publicações a respeito do uso da biomassa foram publicadas, e, somente no ano de 2018 houve aproximadamente 1600 publicações na área, mostrando o interesse das nações em utilizar esse tipo de matéria prima como fonte de energia (PEREA-MORENO; SAMERÓN-MANZANO; PEREA-MORENO, 2019).

3.1.1 Capim-Annoni

Existem diversos tipos de biomassas de origem vegetal, podendo se destacar a casca de sementes, vagens, gramas, frutos, óleos, resíduos de papel, serragem, entre diversos outros (PEREA-MORENO; SAMERÓN-MANZANO; PEREA-MORENO, 2019), sendo que o tipo de biomassa vegetal mais comum é a lignocelulósica, composta majoritariamente por lignina, celulose e hemicelulose. A

estrutura de uma biomassa lignocelulósica pode ser observada na Figura 1, a partir dela pode-se observar a estrutura compactada formada pelas moléculas de glicose, que em conjunto com a lignina e hemicelulose, formam a estrutura rígida e resistente apresentadas nas fibras vegetais. Dentro desta categoria encontra-se o capim-annoni, uma gramínea de origem africana que foi trazida ao Brasil no ano de 1950 e rapidamente acabou se espalhando, principalmente na região sul.

Figura 1 – Estrutura celular de biomassa lignocelulósica



Fonte: Adaptado de Santos *et al.* (2012)

Devido a sua estrutura rígida, os animais não conseguem ingerir o capim-annoni, este que acaba por ficar preso nos dentes dos animais, provocando doenças e machucados. Seu caráter invasivo faz com que o capim-annoni se reproduza rapidamente, isso se deve pela sua alta produção de sementes, acima de 14 mil por planta/ano (EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA, 2018), juntamente com sua alta absorção de recursos, uma vez que outras gramíneas não conseguem competir com o capim-annoni, provocando

infestações incontroladas da gramínea. A Figura 2 demonstra um campo nos arredores do Laboratório de Energia e Carboquímica (LEC) da UNIPAMPA dominado pelo capim-annoni. Estudos econômicos revelam que, o tratamento do solo para uma plantação em conjunto com o capim-annoni não se mostra favorável (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2020), sendo necessário a remoção da gramínea para a utilização do solo. A partir disto, diversos métodos são aplicados para o controle da gramínea, alguns acabam comprometendo a qualidade do solo, como as queimadas, sendo o método mais eficiente é o uso de herbicidas.

Figura 2 – Campo infestado com capim-annoni



Fonte: Autor (2021)

O capim-annoni ainda é um recurso pouco estudado, possuindo carência em base de dados acadêmicos, entretanto, pesquisas vêm sendo realizadas pelo Grupo de Pesquisa em Energia e Carboquímica (GPEC) da Unipampa, que determinou algumas propriedades como é o caso da análise imediata e teor de lignina, que podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1 – Análise imediata e teor de lignina do capim-annoni

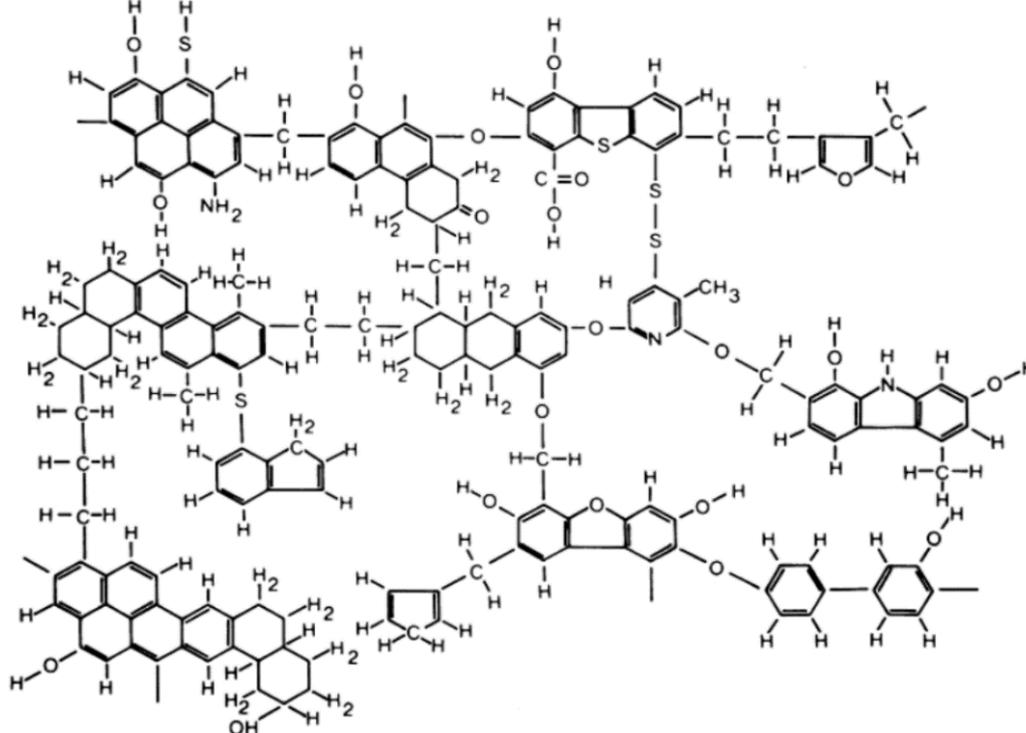
Capim-annoni	
Teor de Umidade (%m/m)	9,70 (b.u)
Teor de Voláteis (%m/m)	96,99
Teor de Cinzas (%m/m)	3,40
Teor de Lignina klason (%)	21 (b.s)

Fonte: Grzeca (2019, p. 33)

3.2 Carvão

Carvão é um material de origem fóssil formado a partir de processos físico-químicos, tais como pressão e temperatura, em material vegetal, como árvores e vegetação, ao longo de milhões de anos. Sua composição base é formada principalmente por carbono, hidrogênio e oxigênio, mas a concentração e presença destes e outros elementos depende de como e onde o carvão foi gerado (DI GIANFRANCESCO, 2017). Assim como a biomassa, sua estrutura química é extremamente complexa e não possui definição exata. De maneira geral, o carvão pode ser classificado de acordo com seu teor de carbono, variando de 40% a 95%, sendo em ordem crescente de teor, o tipo turfa, linhito, hulha ou betuminoso e antracito (BRANCO, 2014). A Figura 3 demonstra um possível modelo para a estrutura química do carvão mineral do tipo betuminoso, o tipo de carvão adotado neste estudo.

Figura 3 – Estrutura química de um carvão mineral betuminoso



Fonte: Akash (2013, p. 52)

O principal uso do carvão mineral atualmente é para a produção de energia elétrica, sendo este responsável por aproximadamente 40% de toda a matriz elétrica mundial (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2020). Apesar do seu grande impacto na economia mundial, os processos aplicados no carvão mineral possuem grandes

desvantagens, sendo as principais as emissões gasosas e a disponibilidade. Os processos atuais para geração de energia a partir do carvão, sendo o principal a combustão, geram grandes quantidades de compostos nocivos ao meio ambiente, como CO₂, SO_x e NO_x, por exemplo, de 2010 a 2019 foram liberados, em média, 14 bilhões de toneladas de CO₂ por ano (OURWORLDINDATA, 2021). Estes compostos afetam a fauna e a flora do planeta provocando danos a estes, como é o caso do efeito estufa e das chuvas ácidas (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2019). Além disso, o carvão mineral é um recurso não renovável, ou seja, suas reservas são limitadas, em vista disso, tecnologias mais limpas para a melhor extração do potencial energético do carvão estão sendo desenvolvidas.

3.2.1 Carvão Mineral de Candiota

A jazida de Candiota contém a maior reserva de carvão mineral do Brasil, possuindo cerca de 38% de todo o carvão nacional, sendo extremamente importante para economia da região sul do país. Devido a sua grande área exposta, esse carvão mineral pode ser coletado a céu aberto, diminuindo os custos de operação para sua coleta e utilização (COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS, 2003).

O carvão de Candiota possui propriedades físicas e químicas já estabelecidas, como sua análise imediata (BROWN, 2011)(SILVA *et al*, 2018). A Tabela 2 mostra a análise imediata do carvão mineral.

Tabela 2 – Análise imediata do carvão mineral de Candiota

Carvão Mineral de Candiota	
Teor de Umidade (%)	16 (b.u.)
Teor de Voláteis (%)	21,55 (b.s.)
Teor de Cinzas (%)	54,04 (b.s.)
Teor de Carbono Fixo (%)	24,41(b.s.)

Fonte: Silva et. al, (2018)

É possível observar que o carvão mineral de Candiota apresenta mais da metade de sua massa como cinzas, sendo considerado um carvão de baixa qualidade para a queima devido a esta elevada concentração de cinza, além disso, seu teor de

voláteis pode ser útil para a extração de produtos por via pirólise, processo termoquímico descrito no item 3.3.

3.3 Pirólise

Uma das formas de tratamento de biomassa é a pirólise, um processo de degradação térmica que consiste em submeter a matéria prima em elevadas temperaturas, acima de 300°C, sob atmosfera oxidante ou inerte (AL ARNI, 2018). Esta é uma técnica utilizada, também, para o tratamento de diversos resíduos orgânicos, como resíduo urbano, pneus, entre outros, sendo que, seu princípio base é aplicado em diversos processos, tanto de forma direta quanto indireta, como é o caso da gaseificação.

A pirólise pode ser dividida em pirólise lenta, rápida e *flash*, estas são definidas de acordo com a taxa de aquecimento na qual o processo é submetido. Durante a pirólise rápida, a amostra é aquecida em taxas de até 1000 °C/s, na pirólise *flash* ou pirólise muito rápida, em taxas superiores a 1000 °C/s e, na pirólise lenta, em torno de 1°C/s. Atualmente a pirólise rápida é a rota preferível, devido a sua taxa de reação ser mais elevada e produzir maior quantidade de piro-óleo, um dos produtos (HU; GHOLIZADEH, 2019).

Para a realização da pirólise existem diversos tipos de reatores, sendo estes considerados a parte central do processo. Os reatores podem variar de acordo com as necessidades e disponibilidades de infraestrutura. Eles podem ser do tipo batelada, leito fixo, leito fluidizado, leito arrastado, tambor rotativo, queda-livre, entre diversos outros (HU; GHOLIZADEH, 2019).

A pirólise gera 3 principais produtos, o piro-óleo, o coque e piro-gás, cada um tem suas aplicações e propriedades, que podem ser vistas no tópico 3.3.1, 3.3.2 e 3.3.3. De forma geral pode ser vista conforme a Reação 1.



Os parâmetros avaliados durante o processo podem incluir taxa de aquecimento, temperatura final, tempo de residência, tipo de matéria prima, umidade inicial, tamanho de partícula, tipo de catalisador, tipo de reator, atmosfera, pressão e composição da alimentação (AL ARNI, 2018; AKUBO; NAHIL; WILLIAMS, 2019).

Cada parâmetro pode influenciar a produção e o rendimento de diferentes produtos, na maioria dos casos o aumento da temperatura eleva a produção de gás e, conseqüentemente, diminui a produção de óleo, entretanto, cada caso é único e resultados diferentes podem acontecer com leves mudanças no processo (PATTIYA, 2018).

3.3.1 Piro-óleo

Também nomeado como bio-óleo, ao originar da biomassa, trata-se de um líquido orgânico de cor marrom escura e odor forte que é produzido durante um processo de pirólise. Trata-se de um combinado de compostos orgânicos como fenóis, aromáticos, aminas ésteres, álcoois, entre diversos outros. Quando produzido por biomassas pode apresentar oligômeros, compostos de monômeros com definida polimerização, fazendo que o piro-óleo seja um produto instável em presença de temperaturas medianas (ISAHAK *et al.*, 2012). Sua formação se deve da quebra estrutural da lignina, da celulose e hemicelulose, por meio de elevadas temperatura acima de 350°C, e taxa de aquecimento. Já a partir do carvão mineral, o piro-óleo possui alguns compostos semelhantes, podendo conter também alifáticos, ácidos, cadeias carbônicas longas, entre outros. Além disso, o piro-óleo de carvão apresenta elevada acidez, viscosidade e peso molecular, sendo assim sua manipulação é mais limitada (RATHSACK; OTTO, 2014). Normalmente sua obtenção é desejada para a produção de energia térmica, por meio de queima, uma vez que sua grande gama de compostos dificulta sua aplicação de forma mais específica sem posteriores processos de tratamento (HU; GHOLIZADEH, 2019).

3.3.2 Coque

O coque é um produto secundário proveniente do processo de pirólise, consiste em um material sólido que apresenta um elevado teor de carbono, acima de 80%. Sua formação ocorre após a volatilização da matéria orgânica no processo de pirólise. Sua composição e propriedades variam de acordo com os parâmetros aplicados no processo, principalmente temperatura e diâmetro de partícula (HU; GHOLIZADEH, 2019). O coque pode ser utilizado como material adsorvente, uma vez que possui certo grau de porosidade, que é formada e modelada em altas temperaturas, além

disso, estudos apresentam o coque como uma boa matéria-prima para processos de gaseificação, como a com vapor e a catalítica (ZHU; SONG; LIN, 2008). Por apresentar menor teor de voláteis, extraídos durante a pirólise, e maior teor de carbono fixo, processos, como a gaseificação, tendem a ser mais produtivos utilizando esse material.

3.3.3 Piro-gás

Um produto altamente desejável no processo de pirólise é o piro-gás. Trata-se de uma mistura de gases, majoritariamente, H_2 , CH_4 e C_nH_m (JUN *et al.*, 2017). Estes gases possuem inúmeras aplicações. O H_2 pode ser utilizado como combustível e para síntese de outros produtos, como a amônia. Já o metano possui aplicações para a produção de energia térmica, sendo um dos gases mais utilizados para o aquecimento residencial, além de compor o gás combustível de automóveis. O metano ainda pode ser reformado para produzir outros produtos, como a reforma a vapor de água para produzir H_2 e CO , por exemplo (HOOK, 1980).

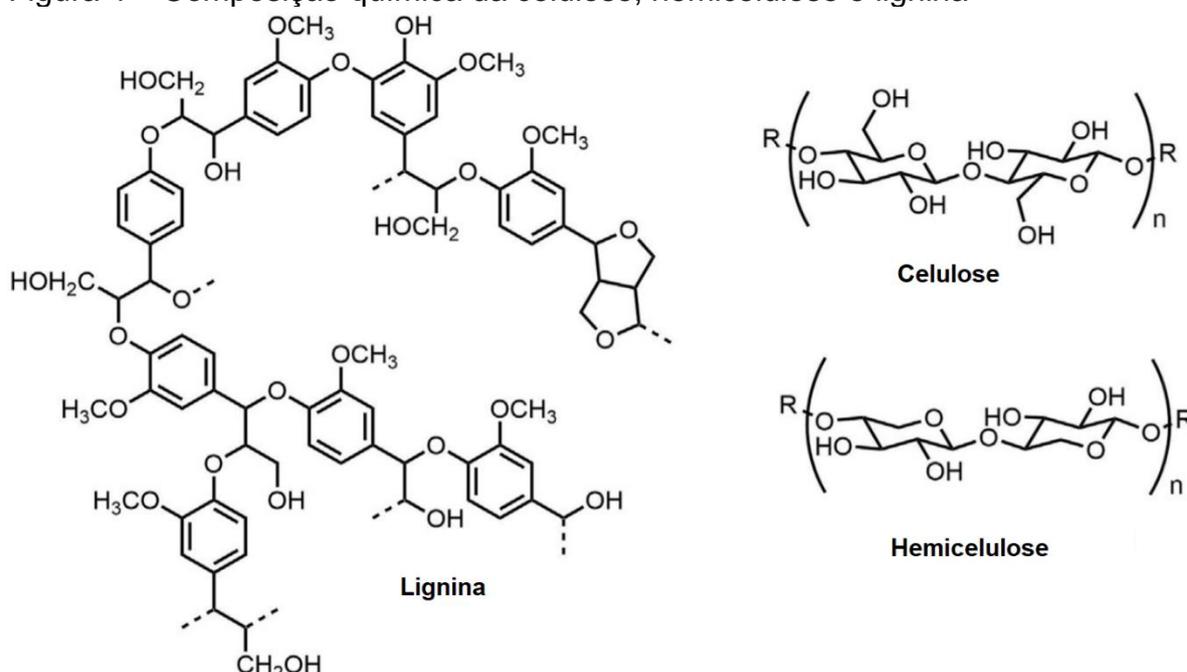
3.3.4 Reações no Processo

A formação dos produtos da pirólise ocorre devido a degradação térmica de certos componentes presentes na matéria prima. No carvão, o material volátil, remanescente dos processos de carbonização, são utilizadas para a produção dos compostos orgânicos presentes no gás e no óleo, enquanto a matéria carbonatada, as cinzas e os compostos não voláteis ficam presentes no coque. A biomassa lignocelulósica, por sua vez, utiliza a degradação de seus compostos celulares, como a celulose, que constitui a principal estrutura da matéria vegetal, e a hemicelulose e lignina, que atuam como um material ligante, ajudando a conferir a sua estrutura final, que se mantém resistente a partir de ligações covalentes e de hidrogênio entre estes 3 constituintes (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

Devido à complexa estrutura e organização molecular destes compostos, Figura 4, juntamente com as vastas opções de alternância de parâmetros no processo, é extremamente complicado determinar com exatidão quais as reações que irão ocorrer em um processo de pirólise. De maneira geral o processo reacionário pode ser atribuído em 3 etapas, a formação do coque, a despolimerização e a fragmentação

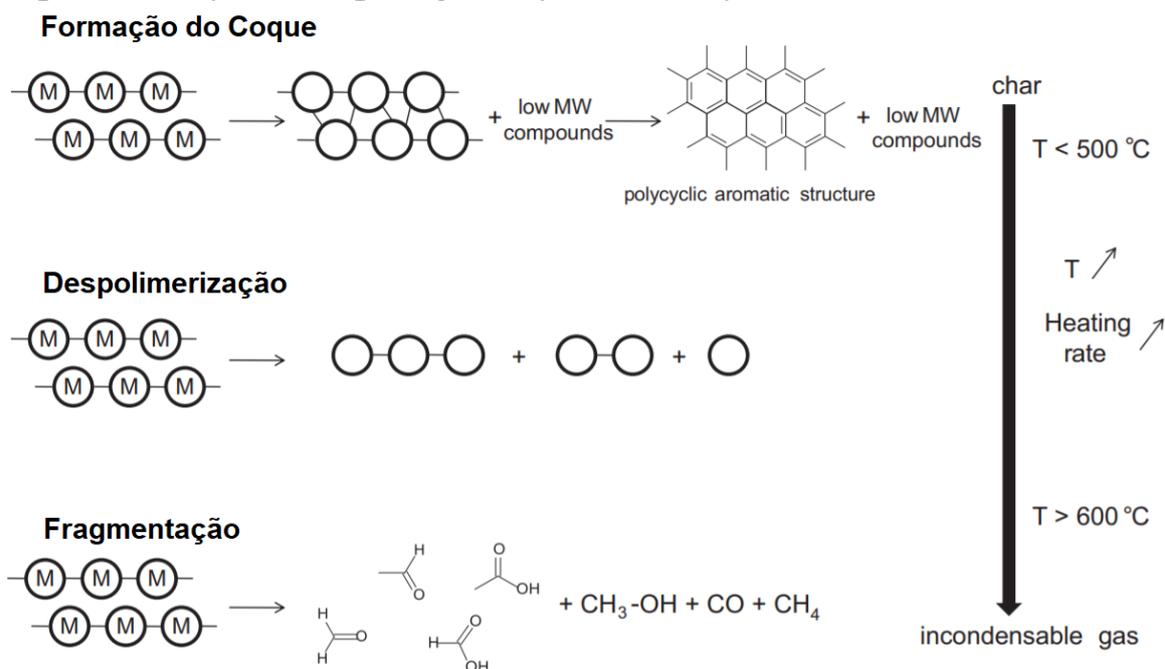
(HU; GHOLIZADEH, 2019). Na etapa de formação do coque as ligações entre as cadeias orgânicas que formam a estrutura geral da biomassa e do carvão são separadas, após isso, a etapa de despolimerização é responsável pela quebra das longas cadeias poliméricas formadas, ambas etapas ocorrem em temperaturas inferiores a 500°C, e por fim, a fragmentação divide as moléculas menores resultantes em fragmentos ainda menores, estes que irão compor parte do produto líquido e gasoso do processo, estas etapas podem ser observadas na Figura 5. Em uma análise específica, o carvão possui ligações cíclicas C=C mais resistentes ao rompimento pela temperatura, enquanto a biomassa possui ligações ésteres C-O-C relativamente mais fracas, sendo assim mais vulnerável a degradação térmica (ZHANG *et al.*, 2007).

Figura 4 – Composição química da celulose, hemicelulose e lignina



Fonte: Adaptado de Kazmi *et al.* (2019)

Figura 5 – Etapas de degradação no processo de pirólise



Fonte: Adaptado de Collard; Blin (2014)

De acordo com o que foi citado pode-se afirmar que é mais eficiente estudar a influência dos parâmetros no rendimento dos produtos finais do que buscar um controle específico das reações, deste modo, os resultados convergem de igual forma com menor necessidade de informações a respeito do mecanismo das reações envolvidas.

3.3.5 Produção de Gás e Parâmetros

Um dos produtos gerados a partir da pirólise, e um dos mais desejados, é o hidrogênio. Este produto possui ampla aplicação em diversos setores e é de extrema importância para a economia mundial. Um dos fertilizantes mais utilizados no mundo é o nitrato de amônio, este que apresenta o H_2 como reagente primário na sua produção. Em 2019 o Brasil importou cerca de 1,2 milhão de toneladas nitrato de amônio (TOOGE, 2020), evidenciando a necessidade e falta de produção deste fertilizante para o país. A amônia ou amoníaco, utilizada para a produção do nitrato de amônio, é sintetizada a partir de processos químicos como o método de Haber-Bosch, sendo este um dos processos químicos mais importantes para a economia e desenvolvimento da sociedade atual, onde N_2 reage com H_2 , sob condições específicas, para a formação da NH_3 (VOJVODIC *et al.*, 2014), como pode ser

observado na Reação 2. A produção de amônia é apenas uma das aplicações possíveis para o H₂, o que demonstra a grande influência deste produto no mercado mundial.



Com a crescente demanda por tecnologias limpas e pouco agressivas ao meio ambiente, o hidrogênio verde acabou ganhando grande destaque no cenário atual, sendo este produzido a partir de fontes renováveis como a biomassa, juntamente com a utilização de energia renovável, como a solar e eólica, por exemplo (CLARK; RIFKIN, 2006).

A pirólise de biomassa é um dos métodos de obtenção de hidrogênio e metano, uma vez que biomassas possuem grande quantidade de estruturas orgânicas com ligações de hidrogênio, como a celulose, a hemicelulose e a lignina. Sua aplicação vem se desenvolvendo rapidamente com o passar dos anos, sendo que, inúmeras pesquisas foram e continuam sendo feitas para buscar aprimorar e otimizar os parâmetros para uma conversão eficiente deste processo, como por exemplo, Solar *et al.* (2016), observaram os efeitos da temperatura e tempo de residência na pirólise de madeira, obtendo acréscimos de até 15% na produção de gás com a elevação do tempo de residência, e Al Arni (2018), que observou os efeitos da taxa de aquecimento na pirólise de bagaço de cana.

Para a realização de um processo de pirólise, inúmeros parâmetros podem ser ajustados, cada combinação desses parâmetros irá produzir produtos com diferentes características e rendimentos, alguns dos parâmetros mais importantes e estudados são: temperatura, tamanho de partícula, taxa de aquecimento, umidade e tempo de residência.

Um dos principais parâmetros no processo de pirólise é a temperatura. Segundo Al Arni (2018), a partir de 500 °C, há uma maior produção de gás utilizando o bagaço de cana de açúcar como biomassa. Resultado semelhante foi observado em um ensaio de pirólise com o capim elefante, uma gramínea como o capim annoni (SUNTIVARAKORN *et al.*, 2018). Foi observado, em ensaios de pirólise com resíduo de madeira, que a partir de 700 °C ocorre um acréscimo no rendimento de gás, devido as reações de craqueamento do material volatilizado que ocorrem a partir desta temperatura (PRASERTCHAROENSUK; BULL; PHAN, 2019). Solomon, P. Fletcher

T. Pugmire, R. (1993) observaram, na pirólise de diferentes tipos de carvão, um crescimento significativo na produção de voláteis a partir de 450 °C, obtendo um rendimento médio de 50% em temperaturas acima de 850 °C, comportamento semelhante aos de pirólise com biomassa.

Os efeitos do tamanho de partícula foram significativos em alguns estudos, visto que esse parâmetro influencia diretamente na transferência térmica que ocorre no processo. Um menor diâmetro de partícula possibilita um menor gradiente de temperatura, uma vez que biomassas possuem uma baixa condutividade térmica, possibilitando uma maior produção de hidrogênio (PRASERTCHAROENSUK; BULL; PHAN, 2019; PATTIYA, 2018). Embora seja um parâmetro de significativa influência, reduzir a estrutura física do material gera um custo adicional ao processo, o que deve ser considerado em aplicações de modo geral.

A taxa de aquecimento influencia diretamente na forma como as moléculas orgânicas se degradam. Assim como a temperatura, esse parâmetro é fundamental no processo de pirólise. A alta taxa de aquecimento favorece a formação de bio-óleo, devido a rápida volatilização do material, diminuindo o tempo para a ocorrência de reações secundárias, Cai, H. *et al* (1996) observaram um acréscimo de até 10% no rendimento de óleo em taxas de aquecimento superiores a 1000 °C/s na pirólise de diferentes carvões, enquanto taxas mais baixas favorecem a formação de gás e coque, como visto em experimentos de pirólise com serragem (SALEHI; ABEDI; HARDING, 2009) e madeira (HU; GHOLIZADEH, 2019),.

O teor de umidade da amostra pode comprometer a eficiência energética do processo, uma vez que mais energia é necessária para vaporizar a água e para condensá-la posteriormente. Além disso, caso seja aplicado um processo de secagem na amostra, tanto forçada quanto natural, ocorrerá despesas extras no processo. Altos teores de umidade afetam a composição dos produtos, podendo incrementar ou reduzir o rendimento do produto desejado, de modo geral a alimentação em pirólises contem teor de umidade inferior a 10%, no caso do piro-óleo a alta concentração de água afeta suas propriedades, como viscosidade e poder calorífico (PATTIYA, 2018). Em relação a produção de gás, teores mais elevados de umidade provocam uma diminuição na produção do mesmo, devido a absorção de certos produtos gasosos, que acabam sendo transferidos para o óleo ou o coque (HU; GHOLIZADEH, 2019).

Em conjunto com a temperatura e taxa de aquecimento, o tempo de residência é de extrema relevância para a ocorrência de reações químicas. Reações que não

são favorecidas por determinados parâmetros, como a temperatura, pelo princípio de equilíbrio de Le Chatelier, podem ocorrer caso permaneçam por longa exposição nas condições do processo. Solar e colaboradores (2016), observaram que um maior tempo de residência, acima de 60 min, em conjunto com temperaturas mais elevadas, acima de 500 °C, favoreceram um maior rendimento de produtos gasosos, especialmente H₂ e CO, utilizando resíduo de pinho. Caso seja realizada uma pirólise lenta terá, naturalmente, como consequência o tempo de residência mais elevado. Xia, W; Niu, C; Ren, C. (2017) observaram uma maior liberação de massa do coque em tempos de residência maiores na pirólise de carvão, mantendo fixa a temperatura de 500 °C.

3.3.6 Efeitos Sinérgicos

A pirólise do carvão é um processo aplicado e estudado há muitos anos, sendo referência para qualquer processo de degradação térmica do carvão. Seu objetivo principal é a extração dos materiais voláteis, piro-gás e piro-óleo. O carvão apresenta grandes diferenças estruturais e químicas comparadas, de maneira geral, com a biomassa. Parte dessa diferença encontra-se na disparidade de concentração de C e H₂ entre as matérias-primas, como observado durante a copirólise de carvão e serragem de madeira (PARK *et al.*, 2010). Por apresentar alto teor de carbono e baixo de H₂, a pirólise do carvão isolado tende a ser menos eficiente para a conversão deste carbono em produtos líquidos e gasosos. Por isso, é necessário utilizar outras fontes de H₂, como a água, utilizada na reforma a vapor do monóxido de carbono e do metano, reações 3 e 4, respectivamente (SCHULTZ; SOARES, 2014), ou a biomassa.



O hidrogênio é necessário no processo para favorecer a degradação do coque, produzindo mais voláteis, além de facilitar a liberação de produtos que possam ficar presos nos poros desse material. Como biomassas vegetais apresentam maior teor de voláteis que o carvão, e sua estrutura química abrange mais compostos ligados ao hidrogênio, esta matéria prima pode ser útil para a produção de H₂ no processo.

Diversos estudos reportam a influência da copirólise de diferentes biomassas e carvões, a partir da variação dos parâmetros apresentados nos tópicos anteriores. Zhang *et al.* (2007) observaram rendimentos semelhantes ao comparar um processo de pirólise de carvão tipo linhito e restos de leguminosas, mostrando um acréscimo de produtos gasosos com o aumento da temperatura, entretanto, com amostras contendo 73% de leguminosas, na temperatura de 600 °C, foi observado um acréscimo de até 2,5 vezes na produção de CH₄ em relação as frações puras. Efeito semelhante foi observado por PARK *et al.* (2010), na qual o processo de copirólise, utilizando carvão e pó de madeira, apresentou efeito de sinergia para a produção de gás em temperaturas de 500 °C, obtendo-se um acréscimo de 45% no rendimento do gás em temperaturas de 800 °C.

3.4 *Design* de Experimentos

Este item foi elaborado baseado nos pressupostos estabelecidos no livro “*Design and analysis of experiments*” (HUNTER et al., 1998).

A análise estatística pode se mostrar como uma forte opção para observar e entender como determinados fatores se relacionam na geração de um determinado resultado. Um dos métodos preparatórios utilizados para análise é o *Design of Experiment* (DOE). A partir desse método é possível montar um planejamento experimental otimizado, dependendo das disponibilidades que o analista possui para realizar os ensaios experimentais, como recursos financeiros, tempo, materiais, entre outros. De maneira geral, o *design* de experimentos é utilizado para avaliar os efeitos de correlação que determinados parâmetro possuem na geração de um resultado. Para a realização deste planejamento é necessária uma avaliação dos requisitos e objetivos do experimento. O Quadro 1 apresenta as definições básicas utilizadas no preparo do planejamento.

Quadro 1 – Definições básicas do *Design* de Experimentos

(continua)

Nome	Função
Fator	Representa uma das variáveis de controle na qual deseja-se observar a sua resposta, pode ser de caráter

	numérico (ex. tempo) ou qualitativo (ex. tipo de equipamento).
--	--

(conclusão)

Nível	Representa as variações na qual deseja-se observar em determinado fator (ex. tempo de 5, 10 e 15 min).
Bloco	Um parâmetro que adiciona um termo de variabilidade no experimento, que pode ser influenciado por fatores externos (ex. ensaios realizados simultaneamente em 2 ou mais equipamentos iguais)
Corrida	Representa a sequência de 1 nível assimilado para 1 fator. Utilizado para a realização de uma etapa do experimento (ex. tempo=5, temperatura=100 e equipamento=A).
Modelo	Apresenta o tipo de modelo na qual será realizado a análise, coleta e realização dos dados (ex. Fractional-factorial, Full-factorial e Central composite).

Fonte: Adaptado de Hunter *et al.* (1998)

Para um *design* otimizado e eficiente é necessário a realização dos estudos referentes as definições apresentadas. A aplicação destes estudos pode ser objetivada em 5 itens, sendo estes: objetivos, fatores determinantes, aleatoriedade, variâncias e precisão.

Os objetivos referem-se a escolha e definição clara do que o experimento pode fornecer. Estes objetivos podem ser influenciados de acordo com as escolhas de outros parâmetros, como a escolha dos fatores e faixa dos níveis, que devem ser escolhidos de acordo com o estudo de influência desses parâmetros, além da escolha dos equipamentos e materiais mais adequados para aquele experimento.

Os fatores determinantes são definidos para uma escolha apropriada dos padrões experimentais, para que assim, os fatores não sejam sobrepostos por variáveis incontroláveis ou não identificadas.

A aleatoriedade de realização dos experimentos é importante, uma vez que não permite que os resultados possam ser desviados ou influenciados por corridas anteriores.

A variância dos resultados, obtida por métodos de análises precisos, permite o estudo de comportamento entre os fatores com maior certeza. Utilizar replicatas e pontos centrais fornecem uma avaliação de como os métodos aplicados divergem as respostas obtidas.

A precisão representa a forma como os ensaios são realizados e as respostas obtidas. Desta forma, utilizar padrões e técnicas apuradas para a realização exata e precisa dos experimentos, durante todas as corridas, garante que os resultados não sejam amplamente influenciados por outros fatores.

Determinados os parâmetros, é necessário escolher o modelo que melhor atende aos objetivos. O Quadro 2 apresenta alguns dos modelos mais comuns de design e suas aplicações.

Quadro 2 – Tipos de modelos mais comuns para o *Design* de Experimentos
(continua)

Modelo	Aplicação
<i>Factorial</i> ou <i>Full Factorial</i>	Aplicável em ocasiões na qual deseja-se avaliar a interação de diversos fatores com 2 ou mais níveis.
<i>Fractional Factorial</i>	Quando é necessário a análise de diversos fatores e níveis, entretanto, não existe disponibilidade do analista de realizar todas as corridas de um <i>Full Factorial</i> .
<i>Factorial</i> com blocos	Quando o número elevado de corridas não possibilita uma amostragem homogênea, sendo necessário utilizar diversas amostras e equipamentos simultaneamente.

(conclusão)

<i>Central Composite</i>	Utiliza-se este método quando deseja-se obter figuras de superfície para demonstrar o comportamento de interação.
<i>Mixed Design</i>	Quando deseja-se realizar variações de fatores e níveis para um mesmo planejamento

Fonte: Adaptado de Hunter *et al.* (1998)

3.4.1 Central Composite

Este tópico foi desenvolvido baseado nos pressupostos estabelecidos no livro online “*Central composite design (CCD)*” (NIST/SEMATECH, 2013).

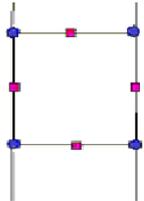
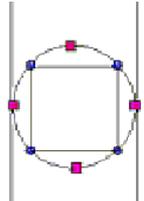
Esse modelo de planejamento é determinado a partir dos pontos quadráticos e centrais, que representam o domínio do modelo, junto com os pontos “estrela”, que irão determinar a curvatura das superfícies de resposta. O modelo CCD possui intrinsecamente os modelos *Full* e *Fractional Factorial*. Os valores pontuais dos fatores de domínios são representados com valores de ± 1 , já os pontos estrela, representados por “ α ”, se apresentam como a distância em relação ao ponto central, sendo $|\alpha| > 0$. O valor de α depende do tipo de CCD que será aplicado. Existem 3 tipos gerais, que são mostrados no Quadro 3. Um exemplo esquemático do modelo CCD pode ser observado na Figura 6.

Quadro 3 – Tipos de modelo de CCD

		(continua)
Tipo	Detalhamento	Esquemáticação
Circunscrito (CCCD)	Neste modelo os pontos estrela estão distanciados do centro pelo valor α , variados pelo número de fatores. Os pontos estrela estabelecem	

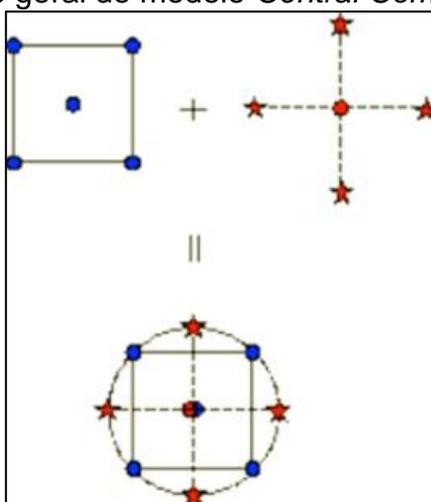
	novos limites extremos para os níveis. Requer 5 níveis por fator.	
--	---	--

(conclusão)

Inscrito (CCID)	No modelo CCID são utilizadas as próprias condições dos fatores para aplicar os pontos estrela, ou seja, é utilizado quando não é possível ultrapassar os limites estabelecidos previamente. Baseia-se em um modelo CCCD onde os níveis são divididos por α para gera-lo. Requer 5 níveis por fator.	
Face Centrada (CCFD)	Para este modelo os pontos estrela se encontram na face de cada espaço fatorial, ou seja, $\alpha = \pm 1$. Requer 3 níveis por fator.	

Fonte: Adaptado de Nist/Sematech, 2013.

Figura 6 – Esquemática geral do modelo *Central Composite Design*



Fonte: Ait-Amir; Pougnet; El Hami (2015, p. 155)

Ambos os modelos, CCCD e CCFD, fornecem boa resolução para a determinação das superfícies de resposta, uma vez que conseguem abranger um maior intervalo de níveis e apresentam boa rotatividade, essa sendo definida como a

propriedade do experimento de conseguir rotacionar através do ponto central sem ocorrer variância significativa de previsão, ou seja, a variação da resposta depende somente da distância em relação ao ponto central do projeto (NIST/SEMATECH, 2013). A determinação do valor de α depende da quantidade de fatores que se deseja inserir no projeto, de modo geral, o valor de alfa, para projetos *Full Factorial*, pode ser calculado a partir da Equação 1, onde k representa o número de fatores.

$$\alpha = (2^k)^{1/4} \quad \text{Equação (1)}$$

Deste modo os valores de α para a rotatividade podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de α para variados números de fatores

Número de Fatores	Parte Fatorial	Valor de α , relativo a ± 1
2	$2^{2/4}$	1,414
3	$2^{3/4}$	1,682
4	$2^{4/4}$	2
5	$2^{5/4}$	2,378

Fonte: Adaptado de NIST/SEMATECH (2013)

A partir dos valores de α , demonstrados na Tabela 3, é possível obter os pontos estrela, que determinarão os novos extremos para os níveis.

3.4.2 Processos de Análise

Inúmeros métodos e processos podem ser aplicados dentro do planejamento experimental CCD para o tratamento dos dados, dentre estes, destacam-se a análise de variância (ANOVA), superfícies de resposta e análise de perfil de predição e desejabilidade.

A análise de variância ANOVA é utilizada para verificar como os resultados alternam entre si, obtendo-se uma verificação numérica de quais fatores são influenciadores no processo analisado. Para a realização das análises comumente se utiliza os elementos de variável dependente (VD) e variável independente (VI), no caso do planejamento CCD, que se apresenta como um método experimental, as VDs são representadas pelas variáveis respostas (VR) e as VIs correspondentes aos

fatores. Em uma análise ANOVA os dados das VRs podem ser relacionadas com diversos níveis de apenas um fator ou combinando os níveis com 2 ou mais fatores (TABACHNICK; FIDELL, 2020).

De modo geral a ANOVA pode ser dividida em 2 tipos *ONE WAY ANOVA* (OWA) e *TWO WAY ANOVA* (TWA). O processo OWA consiste em analisar os efeitos de variância de 1 fator VI na obtenção dos resultados VR, já o TWA verifica a interação entre 2 fatores, estes modelos são eficientes para analisar respostas quantitativas em meio a fatores qualitativos, por exemplo, determinar o rendimento de um processo aplicando diferentes equipamentos (GLEN, 2021). Um exemplo de OWA pode ser observado na tabela 4.

Figura 7 – Exemplo de análise ANOVA *ONE WAY*

Efeito	SS	Graus de liberdade	MS	F	p
Interceptação	1,174218	1	1,174218	49,37606	0,005921
Filme	0,147528	2	0,073764	3,10178	0,186101
Erro	0,071343	3	0,023781		

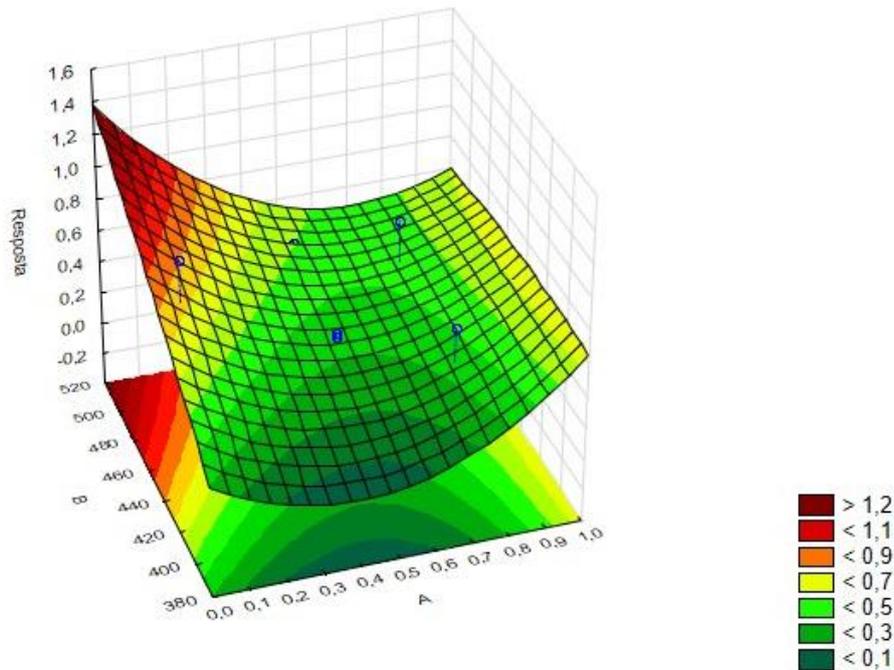
Fonte: Autor (2021)

Conforme observa-se na Tabela 4, alguns termos respostas são obtidos na OWA. O termo “SS” representa o quadrado da soma de todas as variâncias observadas subtraídas por sua média, representa o total de variância observada. Os graus de liberdade representam o total de variáveis que podem ser aplicadas na distribuição estatística, eles delimitam o quanto aquela amostra pode nos informar sobre a população. O “MS” representa a média dos quadrados, é obtido através da divisão de “SS” pelos graus de liberdade. Os termos “F” e “p” são utilizados para determinar se existe significância entre os níveis do fator para influenciar o resultado, de modo geral, utiliza-se um critério de confiabilidade de 0,95, ou seja, quando $p < 0,05$ é pressuposto afirmar, com 95% de confiança, que a variação dos níveis, no fator analisado, influencia significativamente os resultados obtidos. É possível observar que, o OWA não apresenta quais os que níveis mais influenciam nos resultados (WEIBULL, 2021), para isso podemos utilizar as superfícies de resposta.

As superfícies de resposta nos fornecem uma representação visual do comportamento dos fatores para a geração de um resultado, um exemplo de superfície

de resposta pode ser observado na Figura 8, esta que foi produzida com dados genéricos, sendo útil apenas para idealização da ferramenta.

Figura 8 – Exemplo de um gráfico de superfície de resposta



Fonte: Autor (2021)

A Figura 8 demonstra como 3 fatores interagem entre si para obter um valor do item “Resposta”, neste caso, os fatores “A” e “B” interagem entre si, juntamente com um outro fator “C”, este que é mantido com um nível estático, ou seja, sem variância, e não aparece explicitamente no gráfico. A partir disso é possível observar como esses fatores crescem ou decrescem o item “Resposta”, as regiões mais esverdeadas representam as coordenadas de níveis que decrescem a resposta final, já as áreas avermelhadas o contrário. Deste modo também é possível determinar a presença de algum padrão de comportamento, como tendência, inversões, ciclos, entre outros (MINITAB, 2019).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção abordará a proposta de metodologia experimental para o desenvolvimento deste trabalho.

4.1 Materiais Utilizados

As matérias-primas de estudo foram o capim-annoni e o carvão mineral. O capim-annoni foi doado pela EMBRAPA-CTSUL. O carvão mineral foi doado pela Companhia Regional de Mineração (CRM), que vem atuando, desde 2013, em colaboração com o Laboratório de Energia e Carboquímica (LEC) da UNIPAMPA. Os materiais e equipamentos que foram utilizados podem ser observados no Quadro 4.

Quadro 4 – Materiais e equipamentos necessários

Material/Equipamento	Função
Estufa Circulação Forçada	Secagem das amostras
Dessecador	Manter umidade das amostras
Moinho de Facas e martelos	Redução do tamanho de partícula
Módulo de Peneiramento	Separação das amostras
Balança	Medição de massa
Vidrarias em geral (becker, vidro relógio, espátula, etc.)	Manipulação das amostras
Reator Batelada de Leito Fixo	Realização da pirólise
Gases (argônio e nitrogênio)	Requisitos para equipamentos
Computador	Análise dos resultados

Fonte: Autor (2021)

Para a realização dos experimentos foram utilizados os equipamentos e materiais existentes nos laboratórios da UNIPAMPA, campus Bagé.

4.2 Métodos Utilizados

A partir das observações feitas na seção 3 foi possível determinar os fatores e níveis mais apropriados, de acordo com as disponibilidades e limitações dos

equipamentos, para o planejamento experimental. Os fatores selecionados para o DOE foram: razão mássica capim/carvão e temperatura, com seus respectivos níveis baixos, médios e altos: 0,17, 0,5 e 0,83, 300 °C, 380 °C e 460 °C, estes parâmetros são apresentados na Tabela 4, ficando de parâmetros fixos a taxa de aquecimento, a umidade e o diâmetro de partícula. O modelo de CCD 2 fatorial foi escolhido para ser adotado neste trabalho devido a sua boa resolução com poucas corridas. O modelo foi elaborado com fatorial de $2^{2/4}$ com alfa $\alpha = 1,4142$, uma vez que este apresenta boa rotatividade e um número de corridas viável para a sua realização, 10 corridas, além de seus resultados com as superfícies de resposta serem extremamente úteis para a análise dos comportamentos. O planejamento obtido pode ser observado na Tabela 5. Os níveis das razões foram selecionados de modo a abranger uma maior distribuição das amostras. Para a temperatura foi escolhido limites que abrangessem intervalos de valores maiores, juntamente com a capacidade do equipamento.

Tabela 4 – Fatores e níveis primários adotados

Razão mássica capim/carvão	Temperatura (°C)
0,17	300
0,5	380
0,83	460

Fonte:Autor (2021)

Tabela 5 – Planejamento experimental obtido

(continua)				
Corrida	Codificação para Razão Capim/Carvão	Razão Capim/Carvão	Codificação para Temperatura	Temperatura (°C)
1	1	0,83	-1	300
2	0	0,5	1,4142	493*
3	1	0,83	1	460
4**	0	0,5	0	380
5	-1	0,17	-1	300
6	-1,4142	0,03*	0	380
7**	0	0,5	0	380
8	-1	0,17	1	460
9	1,4142	0,97*	0	380

				(conclusão)
10	0	0,5	-1,4142	267*
11#	-	0,03	-	300
12#	-	0,97	-	300
13#	-	0,97	-	460
14#	-	0,03	-	460

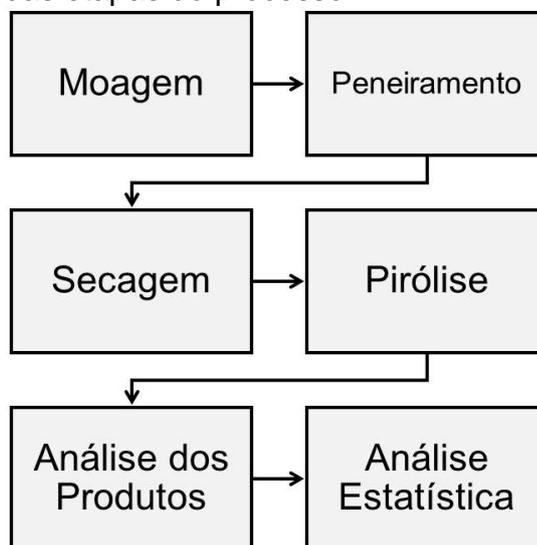
Fonte: Autor (2021)

Legenda: * Ponto estrela; ** Ponto central; # Pontos adicionais

Foram realizadas outras 4 corridas com as amostras relativamente puras, representados na tabela 5 com o símbolo “#”, para que deste modo fosse possível obter um padrão de comparação com amostras puras. Estes pontos foram determinados manualmente de modo a se relacionarem com os pontos do planejamento.

As amostras foram padronizadas em relação ao teor de umidade e diâmetro de partícula. A Figura 9 apresenta o fluxograma das etapas que foram realizadas seguidas para o preparo e produção dos experimentos.

Figura 9 – Fluxograma das etapas do processo



Fonte: Autor (2021)

O tamanho de partícula foi padronizado para as amostras, entretanto as distribuições granulométricas foram diferentes entre as duas matérias primas, isto ocorre devido a eficiência dos moinhos para realizar o processo de moagem e da natureza estrutural de cada material. O moinho de facas foi utilizado para diminuir o tamanho de partícula do capim, já o moinho de martelos foi utilizado para o carvão.

Após a moagem as amostras passaram por um módulo de peneiramento para obter a fração desejada de acordo com as peneiras de 9, 16, 32, 64, 115 e 270 mesh. Foi utilizado no experimento a fração retida que continha a maior massa de amostra, abaixo de 32 mesh para ambas matérias primas.

O processo de secagem foi utilizado para manter o teor de umidade das amostras no mínimo, deste modo não haverá presença suficiente de água no reator para influenciar os resultados de maneira significativa. As amostras não foram secas totalmente para que sua estrutura não fosse degradada com o tempo e temperatura necessários para adquirir esta característica, entretanto ensaios de umidade total foram realizados para controle das amostras utilizadas, conforme (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2019; AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2017).

O ensaio de pirólise foi realizado em um reator de leito fixo batelada disponível no LEC, Figura 10. Para isso 40 gramas de amostras alimentaram o reator, de acordo com o planejamento experimental, e foram aquecidos via resistência elétrica, a uma taxa aproximada de 3,5 °C/min, considerando-se assim uma pirólise lenta. O reator foi ambientado com argônio fluindo por cerca de 1 min para a remoção de todo o oxigênio presente. Após atingir as temperaturas de processo o reator foi mantido em aquecimento constante por 30 min. Após todos os parâmetros do planejamento serem ajustados, a válvula do condensador foi aberta para resfriar os produtos obtidos para posterior coleta e análise.

Figura 10 – Reator de leito fixo batelada



Fonte: Autor (2021)

A análise dos produtos foi realizada a partir de um cromatógrafo gasoso, Figura 11, por detecção TCD (detector de condutividade térmica), utilizando nitrogênio como gás de arraste a uma vazão de 30 mL/min, temperatura da coluna e do detector de 225°C e 240°C, respectivamente, e tempo de análise de 25 min. Para o processamento dos dados obtidos foram utilizadas as curvas de calibração correspondentes aos gases desejados. Deste modo foi possível obter uma quantificação precisa dos gases, especificamente CH₄ e H₂.

Figura 11 – Cromatógrafo gasoso utilizado para quantificação dos gases.



Fonte: Autor (2021)

Os resultados provenientes da cromatografia e dos experimentos foram tratados e analisados utilizando o *software* “TIBCO STATISTICA”, na qual possui um período grátis de teste de 30 dias.

As análises de sinergia foram obtidas a partir da análise dos resultados teóricos com os obtidos experimentalmente. Os resultados experimentais foram obtidos a partir da equação de regressão obtida para as superfícies de resposta. Os resultados teóricos foram obtidos a partir da Equação 2, esta que demonstra a resposta considerando o comportamento do processo completamente linear. A equação dos valores teóricos pode ser observada abaixo, na qual “a” representa a razão mássica de capim/carvão e “b” representa o valor unitário da variável resposta observada.

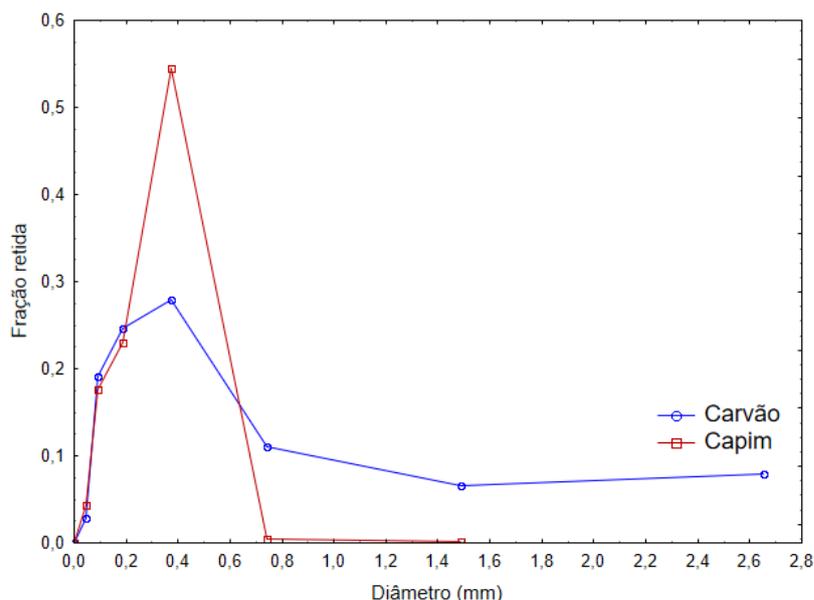
$$\text{Variação de produção (\%)} = 100 * \left(1 - \frac{(a*b_{\text{capim puro}}) + ((1-a)*b_{\text{carvão puro}})}{b_a} \right) \quad \text{Eq. (2)}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise dos produtos

Foi realizado o ensaio granulométrico de ambas amostras moídas, as suas distribuições granulométricas podem ser observadas na Figura 12.

Figura 12 – Distribuição granulométrica do capim-annoni e carvão.



Fonte:Autor (2021)

A partir do gráfico de distribuição granulométrica é possível observar que ambas amostras apresentam maior concentração de partículas com diâmetro médio inferior a 0,4 mm. A fim de otimizar o tratamento das matérias primas foram selecionadas amostras com diâmetro menor que 0,5 mm (32 mesh), tanto para o capim quanto para o carvão. Não foram escolhidas frações de diâmetro definidas entre duas granulometrias devido à grande distribuição de partículas pequenas e da grande quantidade necessária para todas as corridas do processo, dificultando a seleção de uma faixa específica. A figura 13, apresenta as 2 amostras já preparadas para análise.

Figura 13 – Amostras de capim (esquerda) e carvão (direita) utilizadas.



Fonte: Autor (2021)

Foi realizado o tratamento de umidade das amostras, na qual os teores de umidade são apresentados na tabela 6.

Tabela 6 – Teor de umidade total e parcial do capim e carvão.

	Umidade total (% b.u.)	Umidade parcial(%b.u.)
Capim-Annoni	7,19	4,19
Carvão	6,13	2,60

Fonte: Autor (2021)

A umidade total representa a umidade da amostra antes do tratamento de secagem, já a umidade parcial, define o teor de umidade das amostras usadas para alimentar o reator. Houve uma redução de umidade para o capim e carvão em aproximadamente 42% e 58%, respectivamente. Os valores obtidos se encontram próximos aos utilizados por Park et. al (2010), na qual as amostras de biomassa de madeira e carvão, utilizados em pirólise, possuíam 2,6% e 9,6% de umidade (b.u.) respectivamente.

Foram gerados 3 produtos principais durante o processo de pirólise, sendo o coque, o óleo e o gás, a Figura 14 apresenta, de forma geral, os produtos sólidos e líquidos obtidos.

Figura 14 – Coque(esquerda) e piro-óleo(direita) obtidos.



Fonte: Autor (2021)

O óleo gerado apresentava uma coloração, de forma geral, caramelo claro, sendo que algumas corridas apresentaram cor mais escura, de caráter opaco e odor forte. O coque se assemelhava a mistura inicial das amostras, entretanto completamente preto devido a devolatização. Apresentava leves traços de aroma semelhante ao óleo, podendo assimilar um caráter de adsorção do piro-óleo ao coque para tal característica, como observado por Kerkkaiwan et. al (2013). Análises de caráter quantitativo ou qualitativo mais aprofundadas não foram realizadas nesses dois produtos em razão de não serem o foco deste estudo.

A partir dos experimentos de copirólise diversas respostas foram obtidas, entretanto, apenas as que apresentaram um ajuste estatístico com baixo erro foram selecionadas. As respostas analisadas foram, produção de voláteis, conversão para gases e geração de H_2 e CH_4 . A Tabela 7 apresenta os valores obtidos para estas respostas.

Tabela 7 – Respostas obtidas para as variáveis analisadas

(continua)

Razão Capim/Carvão	Temperatura (°C)	Produção de Voláteis	Produção de H_2 (psi)	Produção de CH_4 (psi)	Conversão em gás
0,83	300	0,389	40,06	13,52	0,387
0,50	493	0,350	74,80	29,01	0,330
0,83	460	0,437	63,33	26,04	0,430

						(conclusão)
0,50	380	0,332	35,66	13,12	0,307	
0,17	300	0,191	17,71	5,83	0,193	
0,03	380	0,157	18,89	5,35	0,130	
0,50	380	0,348	36,05	12,87	0,327	
0,17	460	0,230	47,65	15,75	0,21	
0,97	380	0,523	55,62	20,88	0,423	
0,50	267	0,210	5,50	2,79	0,250	
0,03	300	0,190	5,66	1,84	0,100	
0,97	300	0,230	43,84	14,98	0,377	
0,97	460	0,360	63,42	31,90	0,467	
0,03	460	0,250	36,86	12,65	0,167	

Fonte: Autor (2021)

5.2 Análise das variáveis

A variável resposta “Produção de Voláteis” representa a quantidade de material volátil, que foi produzido durante o processo, sendo expressa em razão mássica, relacionando a quantidade de coque gerado com os voláteis liquefeitos e gases.

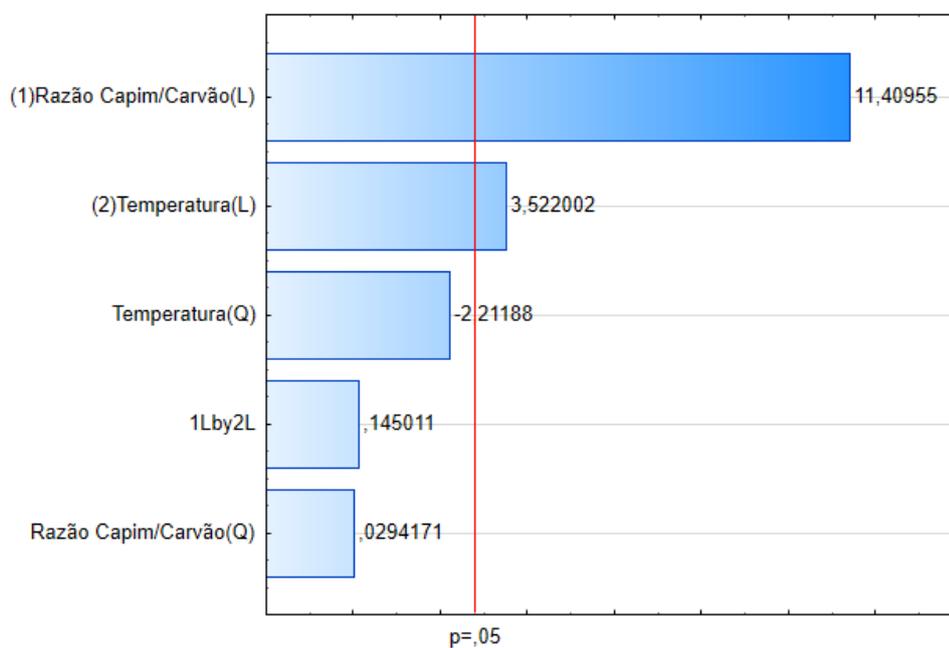
A variável produção de H₂ representa a quantidade de hidrogênio que foi produzida, em psi, relacionando a pressão final de gás no reator com sua composição, esta última que foi obtida a partir da análise cromatográfica.

A variável “produção de CH₄” refere-se à quantidade de metano, em psi, que foi produzido, relacionando a pressão gerada no reator com a análise quantitativa do gás, obtida por cromatografia.

A variável “Conversão em gás”, definida como a fração mássica de gás que foi gerada, obtida por quantificação sobre a diferença em relação ao coque e o óleo. Para este estudo, esta variável se apresentou como a mais importante, uma vez que, a partir da mesma foi possível observar os efeitos sinérgicos de forma mais característica, estes que serão abordados a seguir.

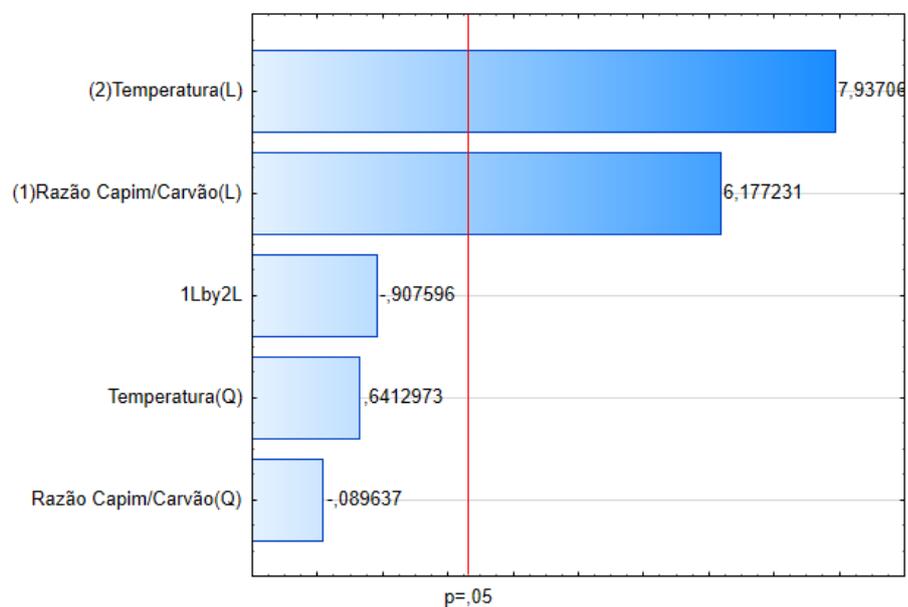
Para uma verificação mais precisa e visual da influência dos parâmetros de processo foram elaborados os gráficos de *Pareto*, estes que apresentam o valor do teste “p” de maneira gráfica, apresentando a força em cada tipo de influência de cada parâmetro. Os gráficos de *Pareto* para as variáveis analisadas podem ser observados da Figura 15 a 18.

Figura 15 – Gráfico *pareto* para a variável “Produção de Voláteis”



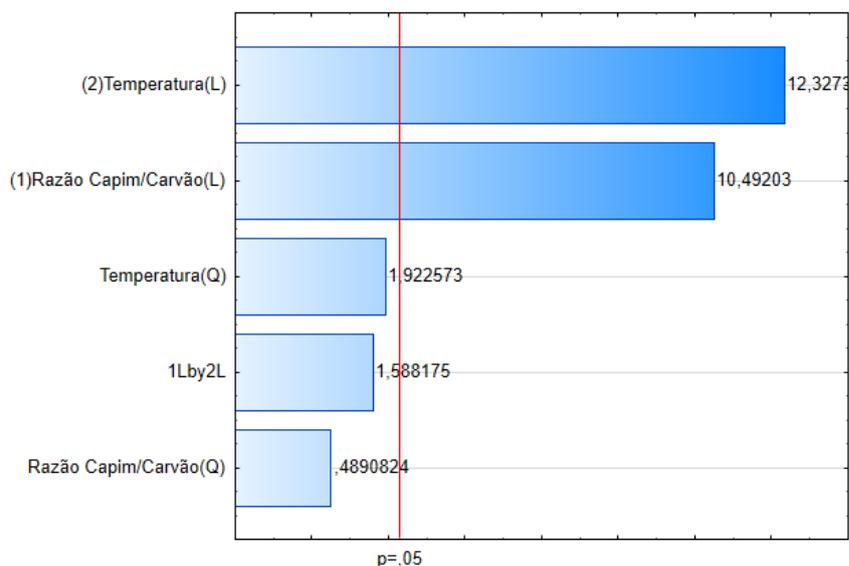
Fonte: Autor (2021)

Figura 16 – Gráfico *pareto* para a variável “Produção de H₂”



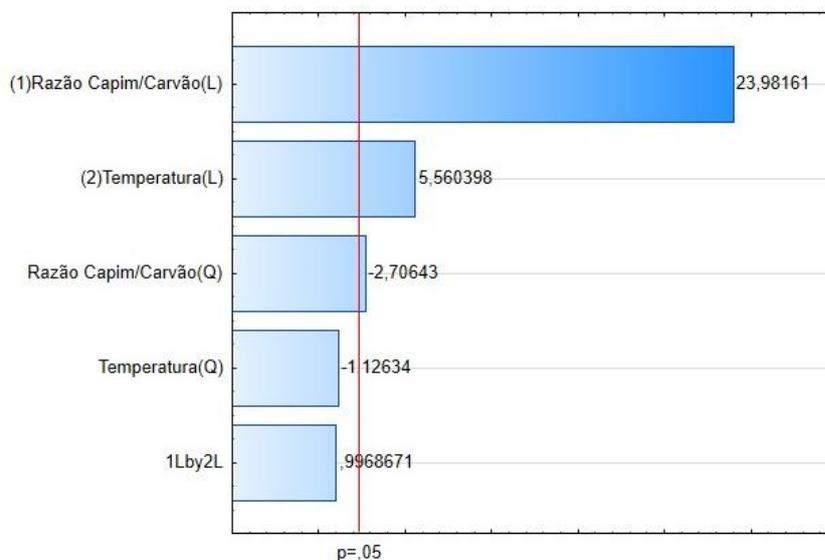
Fonte: Autor (2021)

Figura 17 – Gráfico *pareto* para a variável “Produção de CH₄”



Fonte: Autor (2021)

Figura 18 – Gráfico *pareto* para a variável “Conversão em gás”



Fonte: Autor (2021)

Como apresentado na seção 3.4.2, o teste “p” indica a relevância de determinado parâmetro na alteração do valor da VR, ou seja, leves variâncias de um parâmetro que alteram com intensidade a resposta, determinam este parâmetro como relevante para o processo. Este comportamento pode ser observado no gráfico de *Pareto*, a linha vermelha, representando o valor “p” de referência 0,05 com 95% de confiabilidade, determina os fatores relevantes, caso uma coluna ultrapasse essa linha determina-se que o parâmetro influencia diretamente no processo. O tamanho da

coluna determina a força que aquele parâmetro possui no processo, a letra (L) ao lado dos parâmetros de análise representa o comportamento linear daquela variável independente, a letra (Q) o comportamento quadrático ou não linear.

Com a análise do gráfico *Pareto* observa-se grande influência da “razão capim/carvão” e da “temperatura” em todas as variáveis analisada, apresentando, principalmente, influência linear no processo, uma vez que os efeitos padronizados se encontraram em regiões bem acima do limite de confiabilidade de 95%, com $p < 0,05$. Entretanto a temperatura apresentou certa força com relação ao seu comportamento não linear em todas as variáveis respostas, apesar de não ultrapassar a linha de confiança, sua aproximação demonstra o efeito de influência, possuindo uma precisão e confiabilidade levemente menor. Esta influência, apesar de não ser majoritária, é determinante para demonstrar os possíveis efeitos sinérgicos entre as amostras.

O gráfico *pareto* da variável “Conversão em gás”, Figura 18, demonstrou grande influência dos parâmetros de interação, tanto os lineares quanto não lineares, sendo esta variável a que apresenta maior variabilidade de interações, confirmando uma possível sinergia entre as amostras para a conversão mássica para gás da alimentação.

O gráfico *pareto* é uma representação visual da análise de variância realizada para as respostas, as Tabelas 8 a 10 apresentam os ensaios de variância obtidos em base de seus valores numéricos.

Tabela 8 – Análise de variância obtida para a “Produção de Voláteis”

Fator	SS	GL	MS	F	p
(1)Razão Capim/Carvão(L)	0,1066	1	0,1066	130,17	0,0003
Razão Capim/Carvão(Q)	0,0000	1	0,0000	0,00	0,9779
(2)Temperatura(L)	0,0102	1	0,0107	12,40	0,0244
Temperatura(Q)	0,0040	1	0,0040	4,89	0,0914
1Lby2L	0,0000	1	0,0000	0,02	0,8917
Erro	0,0033	4	0,0008		
Total SS	0,1250	9			

Fonte: Autor (2021)

Tabela 9 – Análise de variância obtida para a VR “Produção de H₂”

Fator	SS	GL	MS	F	p
(1)Razão Capim/Carvão(L)	2059,45	1	2059,45	32,16	0,0003
Razão Capim/Carvão(Q)	0,43	1	0,43	0,01	0,9307
(2)Temperatura(L)	3400,03	1	3400,03	62,99	0,0001
Temperatura(Q)	22,20	1	22,20	0,41	0,5392
1Lby2L	44,46	1	44,46	0,82	0,3906
Erro	431,77	8	53,97		
Total SS	5961,11	13			

Fonte: Autor (2021)

Tabela 10 – Análise de variância obtida para a variável “Produção de CH₄”

Fator	SS	GL	MS	F	p
(1)Razão Capim/Carvão(L)	459,56	1	459,55	110,08	0,0000
Razão Capim/Carvão(Q)	0,99	1	0,99	0,24	0,6379
(2)Temperatura(L)	634,39	1	634,39	151,96	0,0000
Temperatura(Q)	15,43	1	15,43	3,70	0,0907
1Lby2L	10,53	1	10,53	2,52	0,1509
Erro	33,40	8	4,17		
Total SS	1153,31	13			

Fonte: Autor (2021)

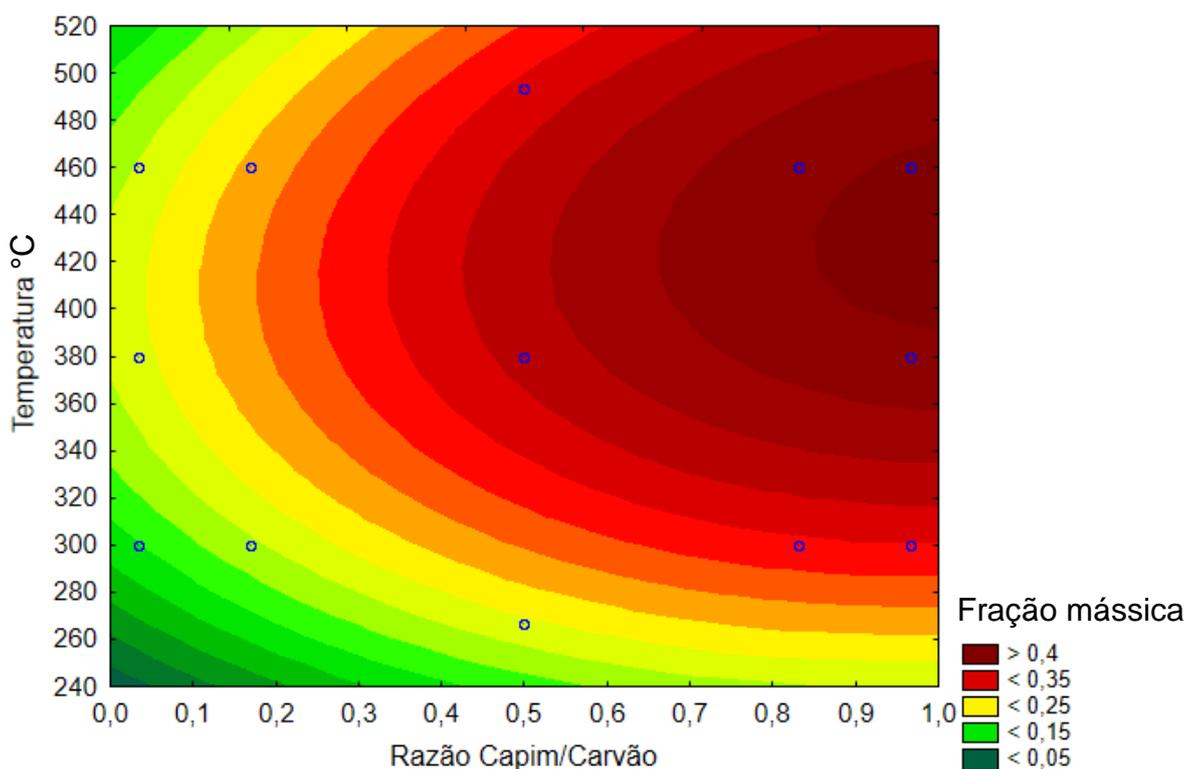
Assim como estabelecido anteriormente, o valor “p”<0,05 demonstra a relevância do processo, destacados em vermelho os parâmetros que apresentaram alta relevância. Observa-se que a influência não linear da VI “temperatura”, na Tabela 8, apesar de não entrar no critério de confiabilidade apresenta no teste um valor de “p” de 0,09, deste modo, caso o critério de rigor fosse diminuído para 90% de confiabilidade este parâmetro entraria na padronização como parâmetro de alta influência, o que indica a influência deste termo não linear e da possível sinergia das amostras.

Outra análise que indica a interferência dos parâmetros na variável resposta é a soma dos quadrados “SS”. É possível observar na análise de variância de todas as

respostas que o valor de “SS” é altamente superior nos parâmetros de influência lineares, demonstrando a grande variação obtida para este efeito. Além disso, observa-se, na Tabela 9 e 10 que os valores dos outros comportamentos se encontram na faixa das dezenas, já os termos lineares das variáveis independentes, em vermelho, obtiveram uma variação na casa das centenas e milhares, evidenciando a grande influência destes parâmetros em alterar os valores das variáveis respostas.

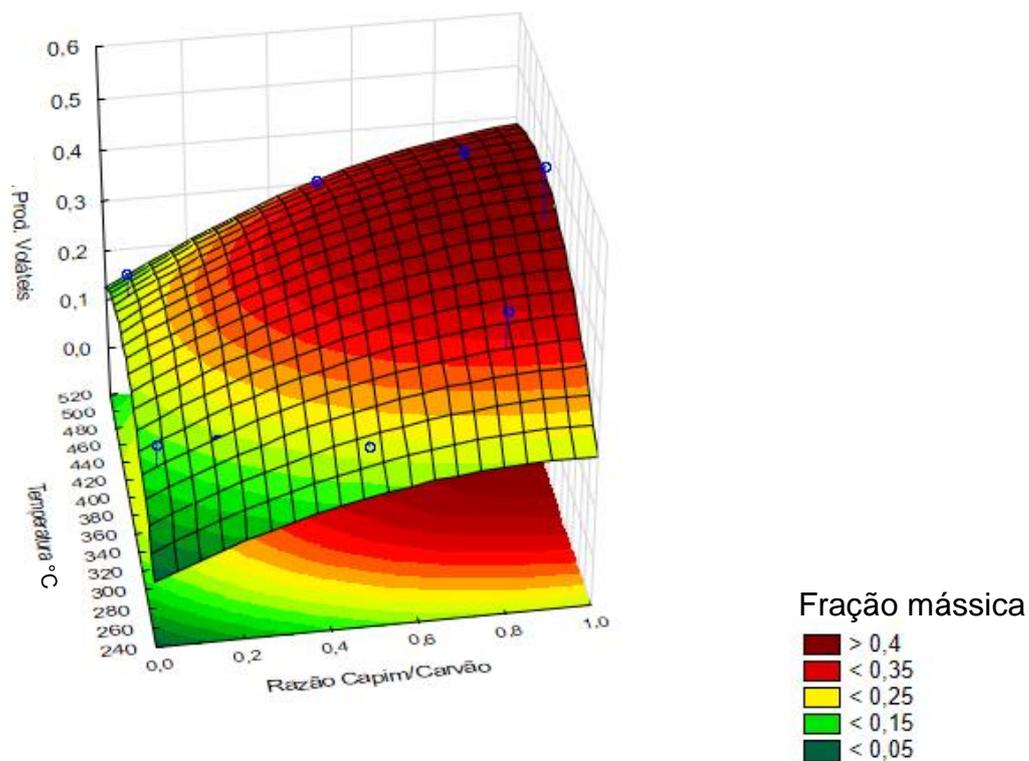
As superfícies de resposta são uma forma de se representar o ajuste estatístico dos parâmetros de processo de maneira visual, podendo identificar o comportamento das variáveis independentes. As superfícies de resposta obtidas, em sua forma bi e tridimensional, 2D e 3D respectivamente, para as variáveis analisadas se encontram nas Figuras 19 a 26.

Figura 19 – Superfície de resposta 2D referente a variável resposta “Produção de Voláteis”



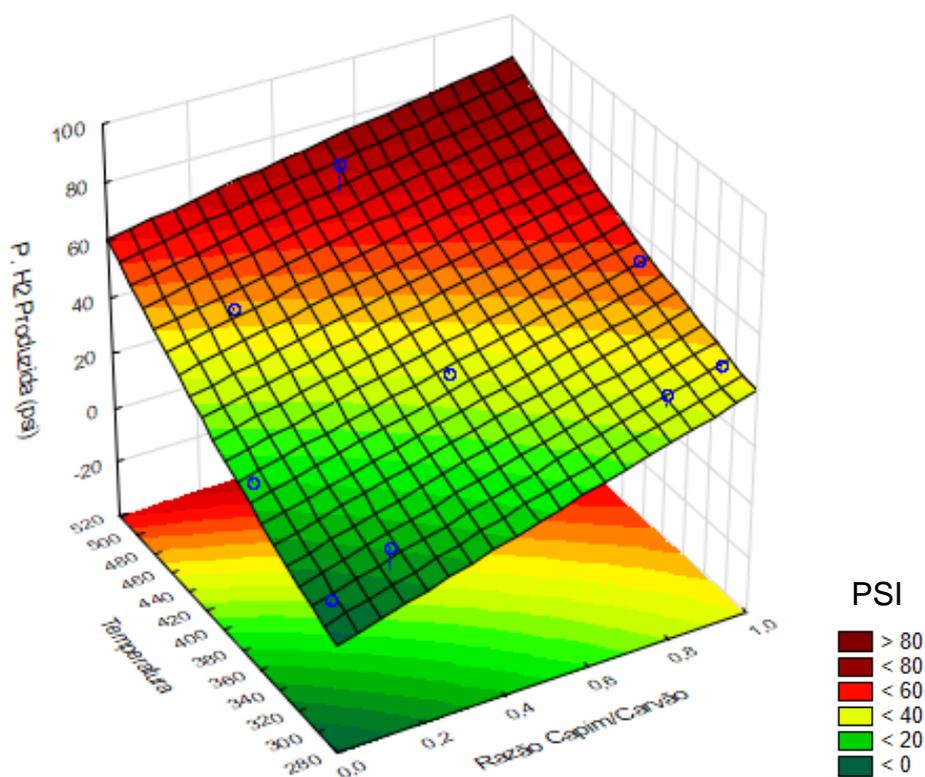
Fonte: (Autor, 2021)

Figura 20 - Superfície de resposta 3D referente a variável resposta “Produção de Voláteis”



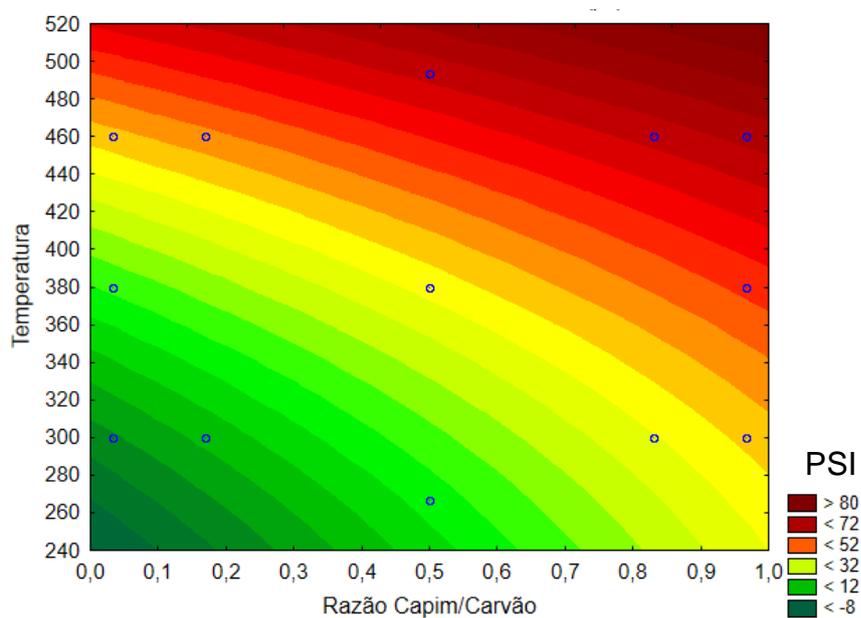
Fonte: Autor (2021)

Figura 21 - Superfície de resposta 3D referente a variável resposta “Produção de H₂”



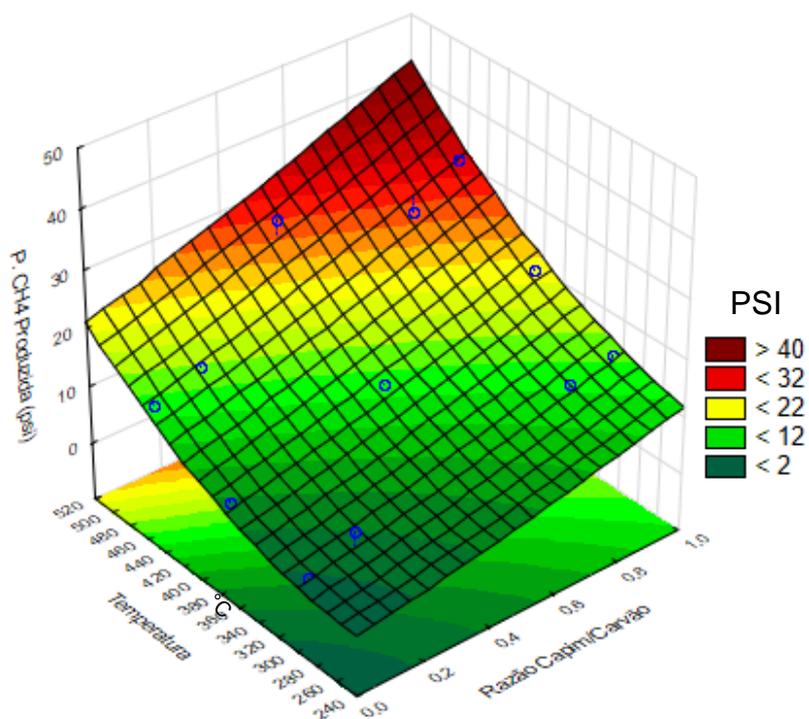
Fonte: Autor (2021)

Figura 22 - Superfície de resposta 2D referente a variável resposta “Produção de H₂”



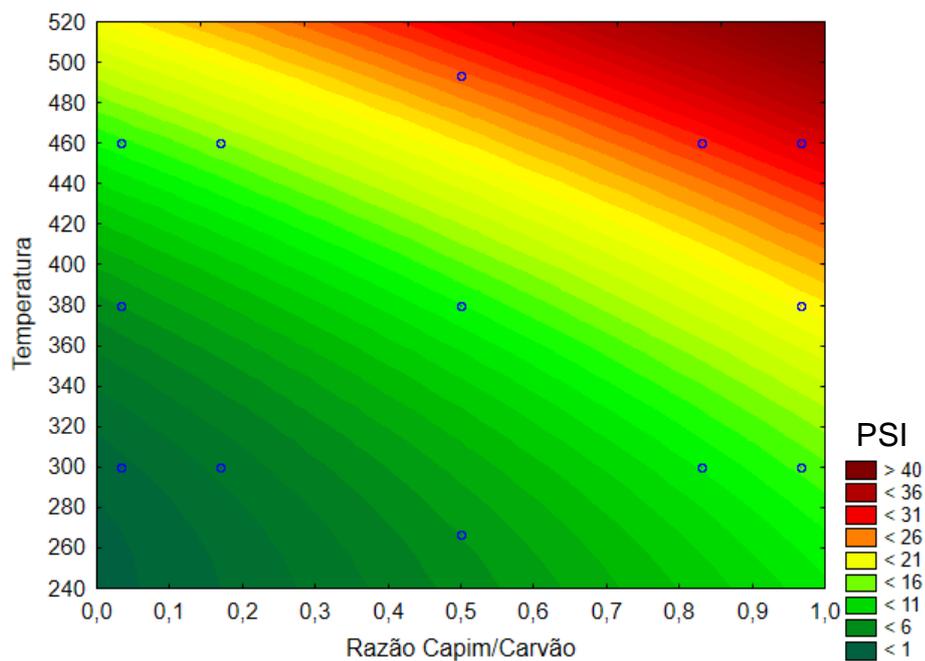
Fonte: Autor (2021)

Figura 23 - Superfície de resposta 3D referente a variável resposta “Produção de CH₄”



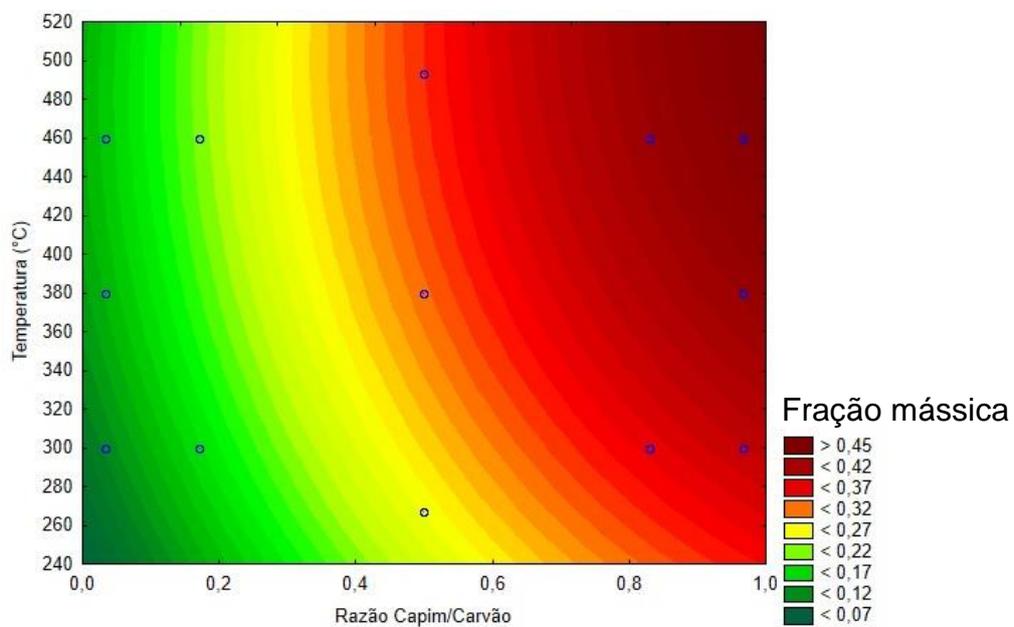
Fonte: Autor (2021)

Figura 24 - Superfície de resposta 2D referente a variável resposta “Produção de CH₄”



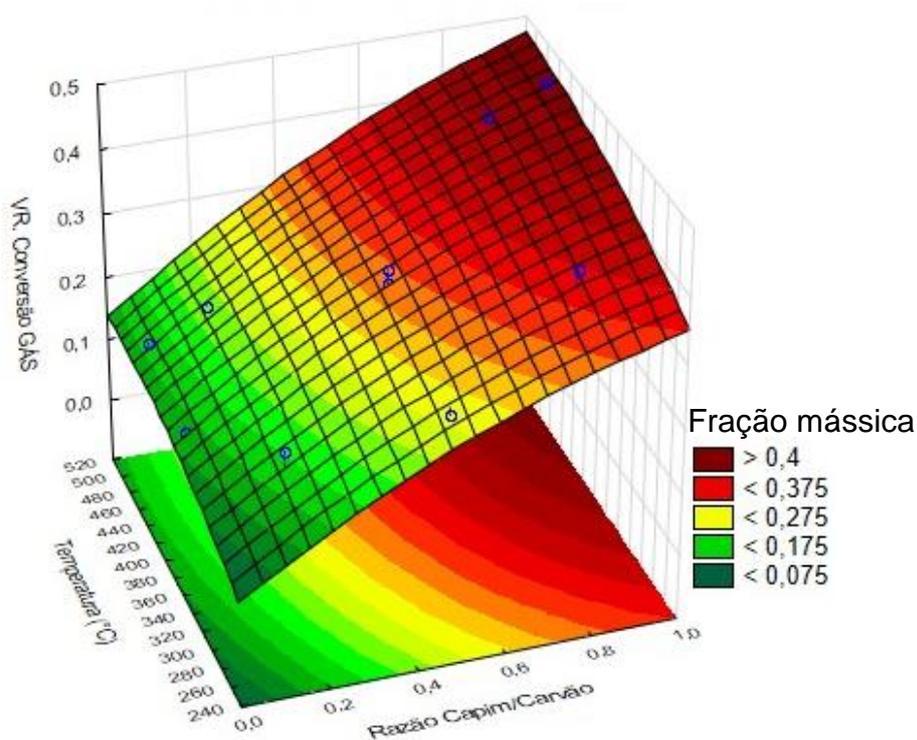
Fonte: Autor (2021)

Figura 25 - Superfície de resposta 2D referente a variável resposta “Conversão em Gás”.



Fonte: Autor (2021)

Figura 26 - Superfície de resposta 3D referente a variável resposta “Conversão em Gás”.



Fonte: Autor (2021)

As figuras de superfície se apresentam de duas maneiras a 2D e a 3D. Ambos os gráficos são semelhantes, a diferença se encontra na apresentação, na qual a superfície 3D apresenta a o comportamento da resposta em um espaço tridimensional, podendo facilitar o entendimento. As linhas e o comportamento dessas curvas são representativos de uma função, ou seja, foram feitas a partir de uma aproximação matemática, sendo função de 2 variáveis e que foi obtida pelo *software* “TIBCO STATISTICA”. Essa aproximação demonstra uma predição de comportamento da variável resposta em outros parâmetros de processo, sendo atestada com os valores experimentais.

É possível observar que o acréscimo de ambos os parâmetros tende a produzir uma resposta com maior valor numérico, o que já era esperado devido a elevada concentração de voláteis do capim. A partir da Tabela 1 é possível observar que o capim-annoni apresenta um teor de voláteis de cerca de 97%, mais elevado quando comparado a outra gramínea, o capim elefante, que possui cerca de 86% (b.s.) de teor de voláteis (SUNTIVARAKORN *et al.*, 2018).

Nas Figuras 19 e 20 a produção aparenta ter maior rendimento na região central do gráfico, de forma que em concentrações maiores de capim para carvão e em faixas de temperatura entre 360°C e 480°C ocorrem maior produção de voláteis.

A variável “Produção de H₂”, Figura 21 e 22, apresenta um comportamento linear, comparado a “Produção de Voláteis” que possui certo grau de não linearidade, possuindo dependência de ambos os parâmetros lineares em semelhante intensidade, com acréscimo na produção nas regiões com maior temperatura e concentração de capim, conforme a literatura, na qual a biomassa lignocelulósica tende a produzir maior quantidade de hidrogênio. Em contra partida, é possível observar a que as frações mais concentradas em carvão geraram uma quantidade menor de metano, Figura 23 e 24, na região extrema esquerda do gráfico, além disso, a temperatura aparenta ser o efeito mais impactante na produção do metano, com sua produção sendo acrescida significativamente a partir de 360 °C.

De modo semelhante as outras variáveis, ao avaliar a resposta “Conversão em gás”, Figura 25 e 26, quantidades maiores de capim tendem a produzir mais gases, devido ao seu alto teor de voláteis. Entretanto, diferente da variável “Produção de Voláteis” que abrange a produção de gases e óleo, ao analisarmos a produção de gás separadamente é notado um comportamento não esperado. Conforme as variáveis são alteradas é possível observar e prever o resultado que será obtido analisando as equações das superfícies de resposta. As equações obtidas, que descrevem o comportamento dos parâmetros pode ser observada abaixo, na qual “Z” representa a resposta da variável, “x” a “Razão Capim/Carvão” e “y” a “Temperatura”.

$$Z = 0,2757x - 0,1893x^2 + 0,0052y - 0,0000064y^2 + 0,00034xy - 0,8512 \quad \text{Eq. (3)}$$

$$Z = 64,079x - 1,994x^2 + 0,0064y + 0,00032y^2 - 0,0729 - 28,357 \quad \text{Eq. (4)}$$

$$Z = 15,868 - 0,268x + 3,025x^2 - 0,127y + 0,00026y^2 + 0,0355xy \quad \text{Eq. (5)}$$

$$Z = 0,381x - 0,1404x^2 + 0,00124y - 0,0000013y^2 + 0,00019xy - 0,156 \quad \text{Eq. (6)}$$

A Equação 3 corresponde a superfície de resposta obtida para a variável “Produção de voláteis”, a Equação 4 para a “Produção de H₂”, a Equação 5 para a “Produção de CH₄” e a Equação 6 para a “Conversão em gás”.

A partir destas equações é possível obter qualquer valor para as respostas apresentadas, dentro limites dos parâmetros estabelecidos. Desta forma, pode-se

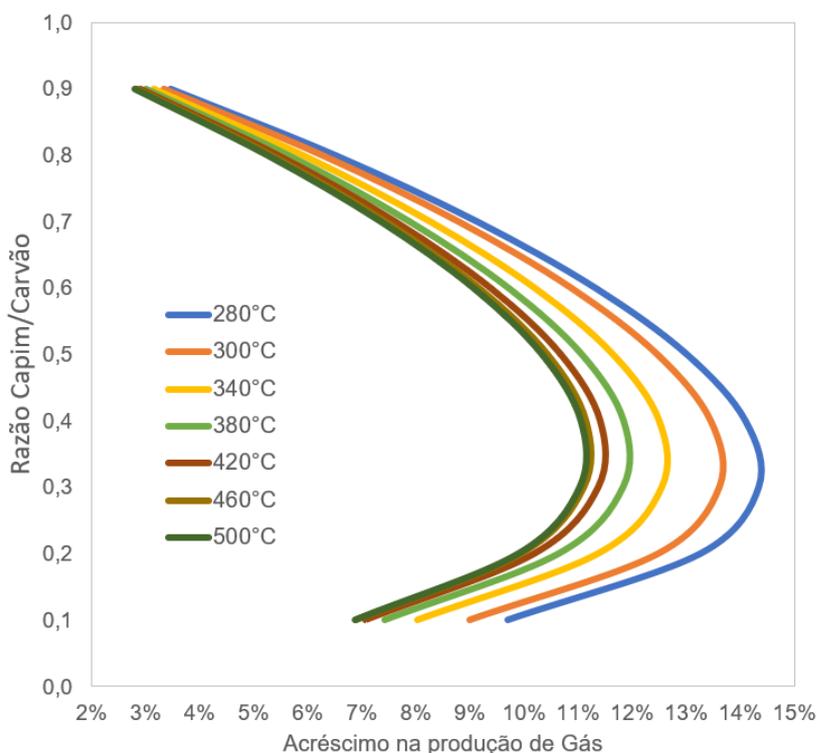
realizar uma análise comparativa dos valores teóricos com os reais para verificar os efeitos sinérgicos,

5.6 Avaliação de rendimento

Conforme as concentrações de capim e a temperatura são alteradas ocorre um acréscimo na produção de gás, esse acréscimo se deve ao efeitos sinérgicos entre as duas matérias primas, sendo que este acréscimo não era possível de ser observado nas outras variáveis devido ao balanceamento entre as respostas, uma vez que para produzir mais de um produto seria necessário diminuir outro, como no caso das variáveis “Produção de H₂” e “Produção de CH₄”, já em casos que ambas as variações são somadas, como na variável “Produção de Voláteis” que abrange todos os gases mais o óleo, essa interação se complementa nos próprios resultados, desaparecendo da análise de interação.

A Figura 27 demonstra o acréscimo mássico o na produção de gás obtido em diferentes condições de processo.

Figura 27 – Acréscimo na produção de gás em diferentes condições de processo.



Fonte: Autor (2021)

A partir da Figura 27 é possível observar um comportamento característico de sinergia entre as amostras para aumentar a produtividade dos gases gerados. Em

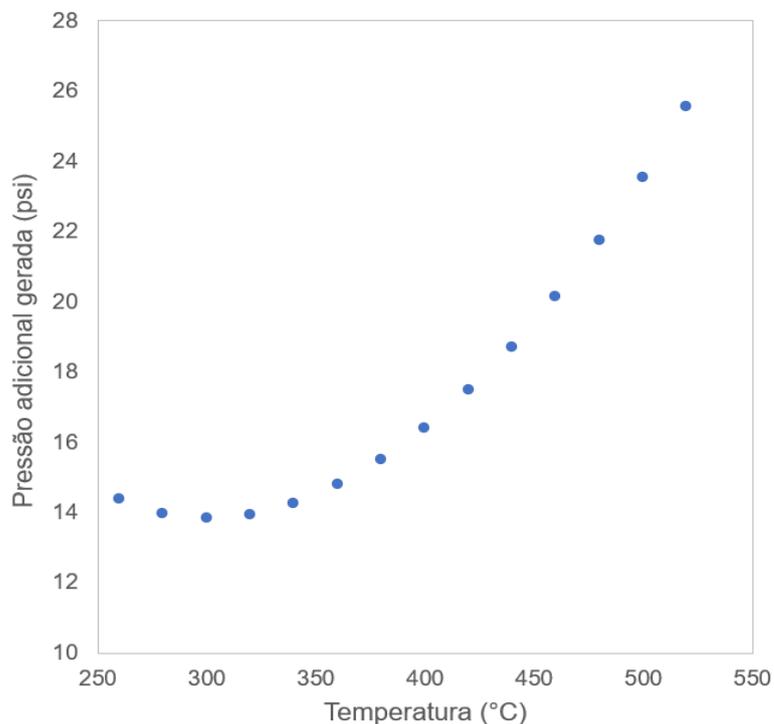
todas as variações de parâmetros analisadas ocorreu acréscimo na conversão da matéria inicial em gás. É evidenciado o comportamento de ambos parâmetros de processo nesta conversão, sendo que, em temperaturas mais baixas ocorre um acréscimo maior na produção, com cerca de 14,5% de acréscimo, observando-se que a partir do aumento da temperatura esse percentual diminui, estabilizando na região de 400°C, com elevação de produção na faixa de 11%. Além disso, observa-se um comportamento característico em relação a razão mássica capim/carvão, na qual o pico dos acréscimos, para todas as temperaturas, ocorreu nas amostras na faixa de 0,3, ou 30% em massa de capim, um comportamento ocasionado pelo efeito sinérgico entre as amostras, Park et. al (2010) observaram um acréscimo na produção de voláteis de até 30% nas faixas de temperatura de 400°C a 500°C.

O gráfico de acréscimo na produção de gás foi obtido comparando a quantidade de gás gerado com a quantidade que deveria ser produzida teoricamente, a partir da Equação 2.

Apesar de o método analítico apresentar leves margens de erro, os valores apresentados pelas equações de superfície não divergem significativamente dos observados pelos experimentos práticos, deste modo, o comportamento sinérgico descrito pela Equação 2 pode ser confirmado pelas respostas obtidas durante o experimento prático.

Como citado, os maiores acréscimos na conversão para gás foram obtidos nas faixas de temperatura mais baixas, entretanto isto não especifica uma melhor condição de operação do processo, uma vez que, mesmo possuindo uma taxa de conversão maior, ao comparar com a sua produção total, essa produção pode ficar abaixo do esperado, a Figura 28 demonstra esse conceito.

Figura 28 – Quantidade de gás adicional produzido.

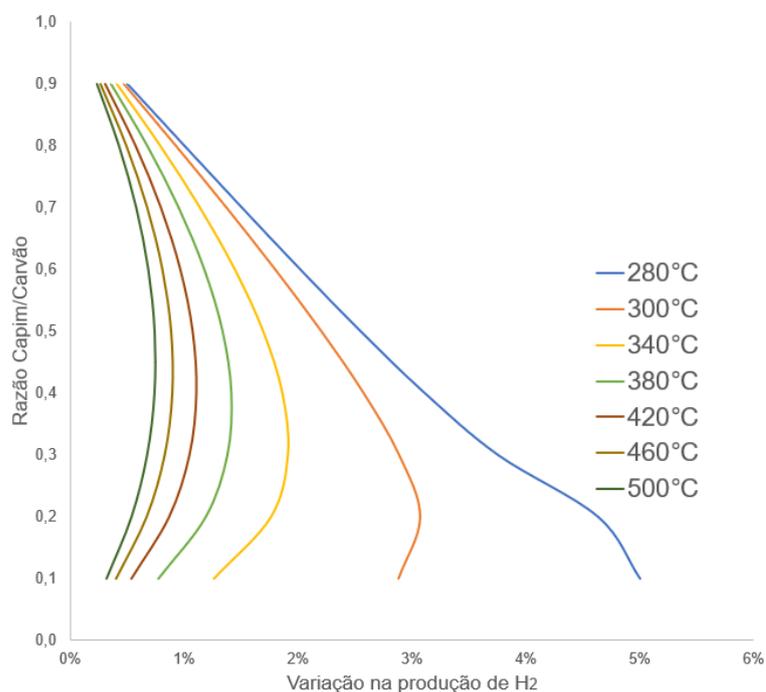


Fonte: Autor (2021)

A Figura 28 demonstra a quantidade de gás adicional que foi gerado no reator, relacionando a conversão para gás observada com a pressão total gerada, sendo selecionado o ponto de máxima conversão para o fator razão capim/carvão, em diferentes temperaturas.

A partir do gráfico é possível observar que as temperaturas mais baixas, apesar de serem mais eficientes na conversão adicional em gás, possuem uma produção inferior ao considerarmos a produção total de gás, produzindo uma pressão adicional média de 14 psi no reator entre as temperaturas de 260°C a 350°C, possuindo, inclusive, um comportamento parabólico com decréscimo na produção no pico inferior extremo em 300°C, com 13,8 psi de acréscimo.

Para a produção de H₂ obteve-se um comportamento de processo que pode ser observado na Figura 29.

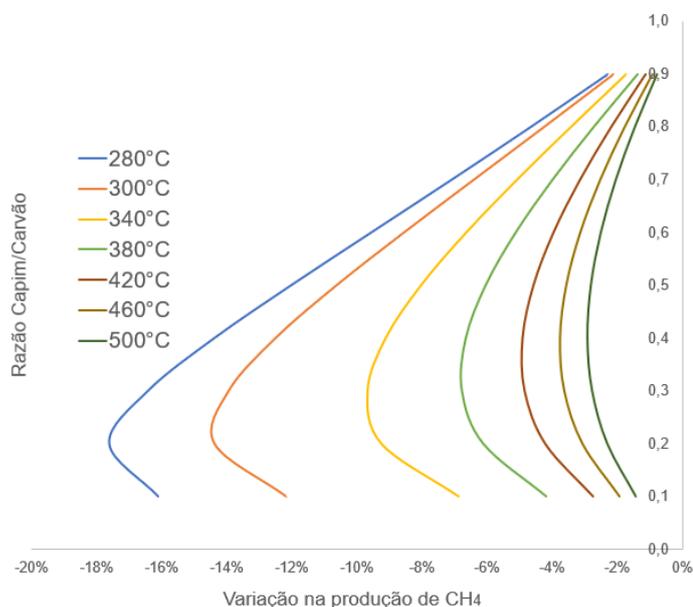
Figura 29 – Variação na produção de H₂

Fonte: Autor (2021)

O gráfico representa como a concentração de H₂, considerando a pressão total gerada no reator, varia conforme as variáveis, sendo comparada a produção observada em relação a teórica, obtido a partir da Equação 2.

É possível observar um leve comportamento não linear para todas as temperaturas, com um acréscimo máximo variando da região de razão entre 0,2 e 0,5, apesar desse efeito ocorreu pouca variação na produção de H₂. É observado um maior acréscimo nas regiões com temperaturas mais baixas, o que pode ser ocasionado pelo erro estatístico observado nestas temperaturas devido a baixa produção da resposta. Park et. al (2010) observaram acréscimos de aproximadamente 10% na região de temperatura de 400°C a 500°C em copirólise de madeira com carvão, diferenças podem ter ocorrido devido as diferentes matérias primas e metodologias aplicadas.

A produção de CH₄ gerou um gráfico de comportamento característico que pode ser observado na Figura 30.

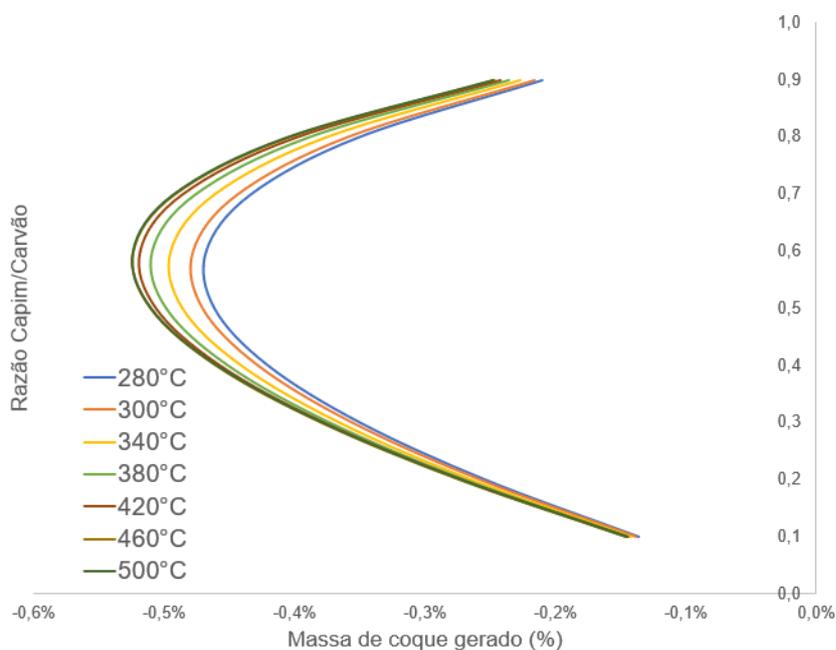
Figura 30 – Variação na produção de CH₄

Fonte: Autor (2021)

A produção de CH₄ revelou um comportamento de decréscimo na sua produção ao avaliar seu rendimento teórico com observado, obtidos a partir da Equação 2, possuindo um comportamento não linear semelhante ao de geração de H₂, porém inverso, com um decréscimo na produção em regiões entre 0,2 e 0,4 de razão mássica capim/carvão. Este comportamento pode se dar devido a baixa volatilização deste composto em concentrações menores de carvão, sendo que atinge certa estabilidade em temperaturas mais altas, devido as reações que possam ocorrer entre o H₂ e o carbono do coque.

As regiões de baixa temperatura, abaixo de 300°C, apresentaram rendimento observado muito baixo, deste modo, assim como a produção de H₂, esta variável pode estar com sua confiabilidade reduzida nesta região. Park et al (2010) observaram decréscimos na produção de metano nas faixas de 400°C e 500°C com acréscimo em temperaturas superiores a 550°C na copirólise de madeira e carvão, tal resultado apresenta semelhante comportamento ao observado neste estudo

Para avaliação dos prováveis motivos que geraram a variação na produção geral dos gases foi realizado um gráfico de comportamento para a massa de coque gerado no processo, este gráfico pode ser observado na figura 31.

Figura 31 – Variação na produção de CH₄

Fonte: Autor (2021)

O gráfico revela a quantidade de coque gerado no processo, em porcentagem mássica, obtido a partir da diferença em relação ao teor de voláteis produzidos com a Equação 2.

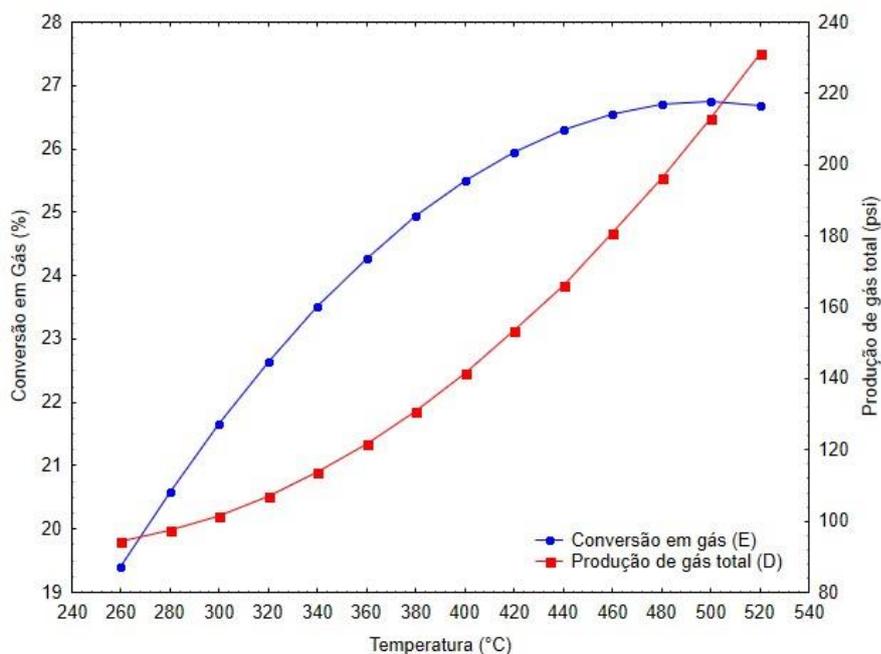
É possível observar uma maior redução na quantidade de coque nas regiões de razão entre 0,5 e 0,7, juntamente com temperaturas maiores, sendo este comportamento esperado devido a maior volatilização da matéria e da ocorrência de possíveis reações em elevadas temperaturas. Apesar disso, a variância foi relativamente baixa, estando dentro do nível de erro do processo estatístico, deste modo o comportamento pode ser considerado, mas a resposta em si pode apresentar erro.

Conforme estes pressupostos pode-se evidenciar que a variação na conversão e geração da alimentação para gás ocorreu, majoritariamente, pela conversão do segundo produto volátil, no caso o piro-óleo, explicando, também, a falta de observação na avaliação da variável “Produção de Voláteis”, uma vez que abrange ambos produtos, caso ocorresse uma interação entre os produtos não seria evidenciado nesta variável, se contrabalanceando.

A partir dos resultados apresentados pode se determinar uma região que melhor compreende os parâmetros analisados com seus resultados, para assim determinar uma possível condição otimizada de processo. A Figura 32 auxilia na

determinação desta condição, juntamente com as análises e figuras apresentadas anteriormente.

Figura 32 – Produção total e conversão para gás gerada nas melhores condições de sinergia.



Fonte: Autor (2021)

A Figura 32 apresenta os valores obtidos para a conversão mássica de alimentação para gás e a pressão total gerada no reator em diferentes temperaturas, considerando a condição ótima de acréscimo de pressão apresentada na Figura 27, em aproximadamente 30% em massa de capim para carvão.

A partir do gráfico é possível observar um comportamento bem característico de ambas variáveis. A variável “Conversão em gás” apresenta um comportamento não linear de decrescimento, atingindo certa estabilidade nas regiões acima de 460°C. A variável “Produção de gás total”, em contrapartida, apresenta um comportamento de ascensão, desenvolvendo-se de modo não linear até o ponto de 420°C, após este referencial a variável apresenta um grau elevado de linearidade. Este efeito pode estar relacionado com a estabilidade observada na variável “Conversão em gás”, podendo implicar o limite de interação sinérgica no processo, na qual a produção de gás posterior provavelmente ocorre somente a partir da volatilização da matéria remanescente ou de reações de gaseificação.

A partir destes pressupostos é possível determinar uma região que amplifica os efeitos sinérgicos, sem o consumo desnecessário de tempo e energia. Essa região abrange as seguintes condições: 30% de massa de capim para carvão, temperatura de 440°C, amostras com diâmetro inferior a 0,5 mm e tempo de reação de 1 hora. Nestas condições é produzida uma pressão de reator de 160 psi com conversão mássica de alimentação para gás de 26,3%.

Não foi utilizado os resultados referentes a variação de H₂ e CH₄ para a otimização devido ao seu baixo rendimento e pouca variância observada, provocados, possivelmente, pela baixa temperatura e tipo de reator, que não favorecem a produção de gases, além de possíveis erros na coleta e análise dos gases na etapa de cromatografia.

Ressalta-se que mesmo atingindo os parâmetros propostos outras variáveis independentes como tempo de residência, taxa de aquecimento, tamanho de partícula, tipo de reator, entre outras apresentadas, ainda podem alterar as condições de otimização.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O modelo de otimização usando planejamento experimental e modelo de superfície de resposta se mostraram eficientes para demonstrar a relevância e comportamento dos parâmetros de processo escolhidos, produzindo equações de superfície que se adequaram as análises requeridas.

A análise de variância e *Pareto* mostraram boa resolução para a análise das variáveis respostas obtidas.

Variáveis como produção de H_2 e CH_4 não se mostraram relevantes para determinar sinergia para estas respostas, deste modo foi observado apenas os efeitos sinérgicos para a geração de gases.

A partir dos resultados obtidos e análises realizadas foi possível encontrar padrões sinérgicos entre as duas matérias primas, e partir disto, determinar um ponto de otimização do processo.

O capim-annoni e o carvão mineral se apresentaram como boas matérias primas para a geração de gases combustíveis na região sul do país, deste modo, evidenciando o capim-annoni como um produto de relevância e interesse para possível aplicação no desenvolvimento econômico da região.

A partir deste estudo é possível desenvolver e aplicar estes mesmos conceitos para a conversão de piro-óleo e coque, além da verificação de influência de diferentes parâmetros de processo para a copirólise de capim-annoni com carvão mineral, ficando a proposta para futuros trabalhos.

REFERÊNCIAS

AIT-AMIR, B.; POUUNET, P.; EL HAMI, A. Meta-model development. **Embedded Mechatronic Systems**, Amsterdam, v. 2, p. 151-179, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781785480140500062?via%3Dihub>. Acesso em: 10 abr. 2021.

AKASH, B. Thermochemical liquefaction of Coal. **International Journal of Thermal & Environmental Engineering**, Ottawa, v. 5, n. 1, p. 51-60, 2013. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/305346503_Thermochemical_liquefaction_of_Coal. Acesso em: 18 abr. 2021.

AKUBO, K.; NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. Pyrolysis-catalytic steam reforming of agricultural biomass wastes and biomass components for production of hydrogen/syngas. **Journal of the Energy Institute**, Amsterdam, v. 92, n. 6, p. 1987-1996, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1743967118308742>. Acesso em: 20 abr. 2021.

AL ARNI, S. Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel. **Renewable Energy**, Amsterdam, v. 124, p. 197-201, 2018. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/316804666_Comparison_of_slow_and_fast_pyrolysis_for_converting_biomass_into_fuel. Acesso em: 25 mar. 2021.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3173**: Standard test method for moisture in the analysis sample of coal and coke. West Conshohocken: ASTM International, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E871-82**: Standard test method for moisture analysis of particulate wood fuels. Conshohocken: ASTM International, 2019.

BRANCO, P. Carvão Mineral. **Serviço Geológico do Brasil**. Brasília, DF: CPRM, 2014. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/CPRM-Divulga/Carvao-Mineral-2558.html>. Acesso em: 20 abr. 2021.

BROWN, M. T. **Caracterização petrológica e química dos carvões utilizados em usinas termelétricas brasileiras e as cinzas geradas no processo de combustão**. 2011. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-graduação em Geociências, Porto Alegre, 2011. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/38631>. Acesso em: 26 abr. 2021.

CAI, H. *et al.* Combustion reactivity and morphological change in coal chars: Effect of pyrolysis temperature, heating rate and pressure. **Fuel**, Amsterdam, v. 75, p. 15-24, 1996. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0016236194001928>. Acesso em: 18 abr. 2021.

CLARK, W. W.; RIFKIN, J. A green hydrogen economy. **Energy Policy**, Amsterdam, v. 34, n. 17, p. 2630-2639, 2006. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/4947453_A_green_hydrogen_economy. Acesso em: 5 abr. 2021.

COLLARD, F. X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 38, p. 594-608, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S136403211400450X>. Acesso em: 22 mar. 2021.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. **Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil: texto, mapas e SIG**. Brasília, DF: CPRM, 2003. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/Recursos-Minerais/Apresentacao/Livro---Geologia%2C-Tectonica-e-Recursos-Minerais-do-Brasil-3489.html>. Acesso em: 22 abr. 2021.

DI GIANFRANCESCO, A. Worldwide overview and trend for clean and efficient use of coal. *In: Materials for ultra-supercritical and advanced ultra-supercritical power plants*. 2017. p. 643-687. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081005521000191>. Acesso em: 19 mar. 2021.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Método de controle do capim-annoni aumenta produtividade da pecuária**. Brasília, DF: EMBRAPA, 2020. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/53492876/metodo-de-controle-do-capim-annoni-aumenta-produtividade-da-pecuaria>. Acesso em: 20 mar. 2021.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Sulfur Dioxide (SO₂) pollution**. Whashington, DC: EPA, 2019. Disponível em: <https://www.epa.gov/so2-pollution/sulfur-dioxide-basics#:~:text=At%20high%20concentrations%2C%20gaseous%20SOx,which%20can%20harm%20sensitive%20ecosystems>. Acesso em: 15 abr. 2021.

EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA. Pesquisa aponta caminho para controle do capim-annoni. Florianópolis: Epagri, 2018. Disponível em: <https://www.epagri.sc.gov.br/index.php/2018/11/05/pesquisa-aponta-caminho-para-controle-do-capim-annoni/>. Acesso em: 21 mar. 2021.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco Energético Nacional 2020: Relatório síntese, ano base 2019**. Brasília, DF: EPE, 2020. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2020>. Acesso em: 22 mar. 2021

GLEN, S. **ANOVA Test: Definition, Types, Examples**. Jacksonville: StatisticsHowTo.com, 2021. Disponível: <https://www.statisticshowto.com/probability-and-statistics/hypothesis-testing/anova/>. Acesso em: 21 abr. 2021.

GLOBALFERT. **Importação de fertilizantes bate recorde em 2020**. Campinas: Globalfert, 2021. Disponível em: <https://www.globalfert.com.br/analises/importacao-de-fertilizantes-bate-recorde-em-2020/#:~:text=No%20ano%20de%202020%2C%20a,volumes%20dos%20%C3%BAI timos%205%20anos>. Acesso em: 20 abr. 2021.

GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 582-587, 2009. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/qn/v32n3/a04v32n3.pdf>. Acesso em: 28 mar. 2021

GRZECA, R. **Avaliação da produção de briquetes a partir do resíduo de biomassas regionais da região da campanha gaúcha**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2019.

HOOKE, J. Methane-steam reforming, **Catalysis Reviews**, London, v. 21, n. 1, p. 1-51, 1980. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03602458008068059>. Acesso em: 12 abr. 2021.

HU, X.; GHOLIZADEH, M. Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage. **Journal of Energy Chemistry**, Amsterdam, v. 39, n. x, p. 109-143, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S209549561830901X>. Acesso em: 15 abr. 2021.

HUNTER, J. S. *et al.* Design and analysis of experiments. *In*: JURAN, M. J. *et al.* (org.). **Juran's Quality Handbook**. 5. ed., New York: McGraw-Hill Professional, 1998.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Data and statistics**. Paris: IEA. 2020. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=ElecGenByFuel>. Acesso em: 22 abr. 2021.

ISAHAK, W. N. R. W. *et al.* A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 16, n. 8, p. 5910-5923, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032112003735>. Acesso em: 12 abr. 2021.

JUN, Z. *et al.* Hydrogen-rich syngas produced from the co-pyrolysis of municipal solid waste and wheat straw. **International Journal of Hydrogen Energy**, Amsterdam, v. 42, n. 31, p. 19701-19708, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319917325223>. Acesso em: 12 abr. 2021.

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

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032115015683>. Acesso em: 15 abr. 2021.

KAZMI, M. Z. H. *et al.* Separation of cellulose/hemicellulose from lignin in white pine sawdust using boron trihalide reagents. **Tetrahedron**, Amsterdam, v. 75, n. 11, p. 1465-1470, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040402019301474>. Acesso em: 13 abr. 2021.

KRERKKAIWAN, S. *et al.* Synergetic effect during co-pyrolysis/gasification of biomass and sub-bituminous coal. **Fuel Processing Technology**. v. 115. p. 11-18. 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382013001483?via%3Dihub>. Acesso em: 18 abr. 2021

MINITAB. **Interpret the key results for analyses response surface design**. Minitab Statistical Software, 2019. Disponível em: <https://support.minitab.com/en-us/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/how-to/response-surface/analyze-response-surface-design/interpret-the-results/interpret-the-results/>. Acesso em: 24 abr. 2021.

MOLINO, A. *et al.* Biofuels production by biomass gasification: A review. **Energies**, Basel, v. 11, n. 4, p. 1-31, 2018. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/11/4/811>. Acesso em: 13 abr. 2021.

NIST/SEMATECH. **Central composite design (CCD)**. e-Handbook of Statistical Methods. 2013. Disponível em: <https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri3361.htm>. Acesso em: 21 abr. 2021

OURWORLDINDATA. 2021. **CO2 emissions by fuel**. Our World in Data. Disponível em: <https://ourworldindata.org/emissions-by-fuel>. Acesso em: 8 abr. 2021.

PARK, D. K. *et al.* Co-pyrolysis characteristics of sawdust and coal blend in TGA and a fixed bed reactor. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 101, n. 15, p. 6151-6156, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852410003986>. Acesso em: 8 abr. 2021.

PATTIYA, A. Fast pyrolysis. *In: Direct thermochemical liquefaction for energy applications*. 2018. p. 3-28. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081010297000011?via%3Dihub>. Acesso em: 27 mar. 2021.

PEREA-MORENO, M. A.; SAMERÓN-MANZANO, E.; PEREA-MORENO, A. J. Biomass as renewable energy: Worldwide research trends. **Sustainability**, Basel, v. 11, n. 3, p. 863, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/11/3/863>. Acesso em: 2 abr. 2021.

PRASERTCHAROENSUK, P.; BULL, S. J.; PHAN, A. N. Gasification of waste biomass for hydrogen production: Effects of pyrolysis parameters. **Renewable Energy**, Amsterdam, v. 143, p. 112-120, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960148119306615>. Acesso em: 10 abr. 2021.

RATHSACK, P.; OTTO, M. Classification of chemical compound classes in slow pyrolysis liquids from brown coal using comprehensive gas-chromatography mass-spectrometry. **Fuel**, Amsterdam, v. 116, p. 841-849, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S001623611300519X>. Acesso em: 4 abr. 2021

SALEHI, E.; ABEDI, J.; HARDING, T. Bio-oil from sawdust: Pyrolysis of sawdust in a fixed-bed system. **Energy and Fuels**, Whashington, DC, v. 23, n. 7, p. 3767-3772, 2009. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef900112b>. Acesso em: 6 abr. 2021.

SANTOS, F. A. *et al.* Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/qn/v35n5/a25v35n5.pdf>. Acesso em: 25 mar. 2021.

SCHULTZ, E. L.; SOARES, I. P. Reforma do biogás – revisão. **Circular Técnica**, Brasília, DF, n. 13, p. 35-40, 2014. Disponível em: <https://www.embrapa.br/documents/1355242/0/Biog%C3%A1sFert+-+Reforma+do+biog%C3%A1s+-+Revis%C3%A3o.pdf>. Acesso em: 9 abr. 2021.

SILVA, M. *et al.* Inpact of greenhouse gases in surface coal mining in Brazil. **Journal of cleaner production**, v. 193, p. 206-216, 2018. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652618314069?casa_token=x2qB-Idi4xMAAAAA:HKIM4T1fGoevB5Q0sS7JuS_4YeiKWudCp9WrqbRrjOh59c-m7X10ngaUbkOBuC5u_Wkxvl3rlljg. Acesso em: 10 abr. 2021.

SOLAR, J. *et al.* Influence of temperature and residence time in the pyrolysis of woody biomass waste in a continuous screw reactor. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 95, p. 416-423, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0961953416302392>. Acesso em: 23 abr. 2021.

SOLOMON, P. FLETCHER, T. PUGMIRE, R. Progress in coal pyrolysis, **Fuel**, Amsterdam, v. 75, p. 587-597, 1993. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/001623619390570R>. Acesso em: 20 abr. 2021.

SUNTIVARAKORN, R. *et al.* Fast pyrolysis from Napier grass for pyrolysis oil production by using circulating fluidized bed reactor: improvement of pyrolysis system and production cost. **Energy Reports**, Amsterdam, v. 4, p. 565-575, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352484718301410>. Acesso em: 23 abr. 2021.

TABACHNICK, B. G.; FIDELL, L. **Experimental designs using ANOVA**. New York: Thompson Brooks/Cole, 2020.

TOOGE, R. **Brasil importa cerca de 1 milhão de toneladas de nitrato de amônio por ano; controle é feito pelo exército**. Rio de Janeiro: G1, 2020. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2020/08/05/brasil-importa-cerca-de-1-milhao-de-toneladas-de-nitrato-de-amonio-por-ano-controle-e-feito-pelo-exercito.ghtml>. Acesso em 20 mar. 2021.

VOJVODIC, A. *et al.* Exploring the limits: A low-pressure, low-temperature Haber-Bosch process. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 598, p. 108-112, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S000926141400147X>. Acesso em: 15 abr. 2021.

WEIBULL. **Analysis of variance**. Reliability Engineering Resources, 2021. Disponível em: <https://www.weibull.com/hotwire/issue95/relbasics95.htm#:~:text=It%20is%20the%20sum%20of,total%20variance%20of%20the%20observations>. Acesso em: 21 abr. 2021.

XIA, W; NIU, C; REN, C. Enhancement in floatability of sub-bituminous coal by low-temperature pyrolysis and its potential application in coal cleaning. **Cleaner Production**, Amsterdam, v. 168, p. 1032-1038, 2017. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652617321170?casa_token=01vLDcaw6H8AAAAA:yiVBLFCj6-1nPv5tNg3ZO6X6Yul4H_saSB9r6GEhqZIZ09uLup6ioVhe1KvuVhpOLy18hEckdpZW. Acesso em: 29 abr. de 2021.

ZHANG, L. *et al.* Co-pyrolysis of biomass and coal in a free fall reactor. **Fuel**, Amsterdam, v. 86, n. 3, p. 353-359, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236106002638>. Acesso em: 29 mar. 2021.

ZHU, W.; SONG, W.; LIN, W. Catalytic gasification of char from co-pyrolysis of coal and biomass. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 89, n. 9, p. 890-896, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037838200800057X>. Acesso em: 30 mar. 2021.