



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

TESE DE DOUTORADO

Márcia de Fátima Pantoja Ferreira

ESTUDO DOS CONSTITUINTES DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE VISANDO A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS E QUÍMICOS

BELÉM- PA

AGOSTO/2020



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

ESTUDO DOS CONSTITUINTES DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE VISANDO A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS E QUÍMICOS

Márcia de Fátima Pantoja Ferreira

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientadores: Prof. Dr. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro

Prof. Dr. Luiz Ferreira de França

BELÉM- PA

AGOSTO/2020

**ESTUDO DOS CONSTITUINTES DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE VISANDO A
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS E QUÍMICOS**

Márcia de Fátima Pantoja Ferreira

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA (PRODERNA/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovado por:

Prof. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro, Dr. Eng.
(PPGEQ/ITEC/UFPA- Orientador)

Prof. Luiz Ferreira de França, Dr. Eng.
(PRODERNA/ITEC/UFPA- Orientador)

Prof. Roberto Tetsuo Fujiyama, Dr. Eng.
(PRODERNA/ITEC/UFPA- Membro interno)

Prof. Lênio José Guerreiro de Faria, Dr. Eng.
(PRODERNA/ITEC/UFPA- Membro interno)

Prof. Geraldo Narciso da Rocha Filho, Dr. Quim.
(PPGQ/CCEN/UFPA- Membro externo)

Prof. Márcio Schwaab, Dr. Eng.
(UFRGS- Membro externo)

BELÉM- PA
AGOSTO/2020

Dedico com muito carinho e amor este trabalho a meus pais Anisomar Ferreira (in memorian) e Raimunda Ferreira, exemplos de respeito, dedicação, paciência e perseverança, que muito fizeram ao longo da vida para me proporcionar as melhores condições de crescimento moral e intelectual, sendo minha base. Sempre incentivando a mim e meus irmãos ao estudo e à educação como um todo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, nosso Pai, toda gratidão pelo dom da vida. Pela oportunidade de concluir mais uma etapa. Tudo foi um aprendizado, não existem erros, existe estudo e dedicação. Paciência foi a palavra chave e determinação foi o incentivo necessário ao longo dos anos.

À minha família, nota 10, por sempre torcer, ajudar e incentivar a nunca desistir.

Aos meus filhos amados João Gabriel e Maria Clara, pela paciência, compreensão e amor mesmo estando muitas vezes ausente em função do tempo dedicado ao curso de *Doutorado*.

À UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, minha base em todos os momentos de estudo, desde a graduação até o último estágio (a tão sonhada *Tese de doutorado*).

À todos os laboratórios da UFPA (LAOS, LEM-Labio, LEQ, NANOFARM, CE/ICEN) e empresa (PETROBRAS) que me ajudaram nas análises para este trabalho.

Aos novos amigos conquistados ao longo do curso.

Aos professores Luiz França e Nielson Ribeiro pela orientação.

À Vale pelo apoio financeiro via projeto BIOTHERM e à CAPES pela concessão de bolsa.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para o término deste trabalho.

Resumo de Tese apresentada ao PRODERNA/ITEC/UFGA como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (D. Eng.)

ESTUDO DOS CONSTITUINTES DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE VISANDO A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS E QUÍMICOS

Márcia de Fátima Pantoja Ferreira

Agosto de 2020

Orientadores: Nielson Fernando da Paixão Ribeiro

Luiz Ferreira de França

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

O presente trabalho tem o objetivo de utilizar a pirólise lenta em resíduos de biomassa (EFB) como potencial energético na produção de biocombustíveis. A matéria prima foi obtida de agroindústria e submetida à lavagem, secagem e trituração. Os experimentos foram realizados em reator de leito fixo e o planejamento composto central rotacional foi utilizado para otimizar as variáveis temperatura (459, 500, 600, 700, 741° C) e fluxo de nitrogênio (0,259; 0,3; 0,4; 0,5 e 0,541 L/min), a fim de identificar as condições ideais de obtenção de bio-óleo (BO). A partir do resultado otimizado, caracterizaram-se os produtos utilizando diversas técnicas (FTIR, CG/MS, CCDAE, RMN, MEV, Karl Fischer, CHNO). A temperatura foi o parâmetro mais influente em relação aos rendimentos líquido e sólido, e, a combinação das variáveis influenciou o rendimento em gás. Houve um maior rendimento em BO (45,29%) cuja composição apresentou grande quantidade de ácidos graxos, alcanos, alcenos e compostos fenólicos, este último com alta capacidade antioxidante. O biocarvão apresentou baixo rendimento (27,52%), mas boa capacidade energética, o rendimento em gases foi de 27,89%. O poder calorífico do BO foi de 24,48 MJ/kg e do biocarvão de 19,27 MJ/kg. Os resultados das técnicas usadas comprovam o uso de EFB como fonte renovável na obtenção de biocombustíveis.

Palavras chave: CSF, pirólise, PCCR, caracterização, CCDAE.

Abstract of Thesis presented to PRODERNA/ITEC/UFGA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resources Engineering (D.Eng.)

STUDY OF THE CONSTITUENTS OF PYROLYSIS PRODUCTS for PRODUCTION OF
BIOFUELS and CHEMICALS

Márcia de Fátima Pantoja Ferreira

Agosto de 2020

Advisors: Nielson Fernando da Paixão Ribeiro
 Luiz Ferreira de França

Research Area: Use and Transformation of Natural Resource

This work aims to use slow pyrolysis in biomass residues (EFB) as an energy potential in the production of biofuels. The raw material was obtained from agribusiness and subjected to washing, drying and crushing. The experiments were carried out in a fixed bed reactor and the central rotational composite design was used to optimize the variables temperature (459, 500, 600, 700, 741 ° C) and nitrogen flow (0,259; 0,3; 0,4; 0,5 and 0,541 L / min), in order to identify the ideal conditions for obtaining bio-oil (BO). From the optimized result, the products were characterized using various techniques (FTIR, CG / MS, CCDAE, NMR, MEV, Karl Fischer, CHNO). Temperature was the most influential parameter in relation to liquid and solid yields, and the combination of variables influenced the yield in gas. There was a higher yield in BO (45,29%) whose composition showed a large amount of fatty acids, alkanes, alkenes and phenolic compounds, the latter with high antioxidant capacity. Biochar showed low yield (27,52%), but good energy capacity, the gas yield was 27,89%. The calorific value of the BO was 24,48 MJ / kg and the biochar was 19,27 MJ / kg. The results of the techniques used, prove the use of EFB as a renewable source in obtaining biofuels.

Key words: Empty fruit bunches, pyrolysis, experimental design, characterization, HPTLC.

SUMARIO

CAPITULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO GERAL	3
1.1.1 Objetivos específicos	3
CAPITULO 2	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 BIOMASSA COMO FONTE DE ENERGIA	5
2.2 DENDÊ	6
2.3 PROPRIEDADE E COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA	10
2.4 CONVERSÃO DA BIOMASSA	12
2.4.1 Combustão ou queima direta	13
2.4.2 Gaseificação	13
2.4.3 Liquefação	14
2.4.4 Pirólise	15
2.4.4.1 Classificação do processo de pirólise	16
2.5 PRODUTOS DE PIRÓLISE	18
2.5.1 Bio-óleo	18
2.5.2 Bio-carvão	22
2.5.3 Gases de pirólise	23
CAPITULO 3	25
MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 MATÉRIA PRIMA	27
3.1.1 Preparação de matéria-prima	27
3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA MATÉRIA-PRIMA	27
3.2.1 Análise imediata	27
3.2.2 Análise elementar	28
3.2.3 Quantificação de lignina	28
3.2.4 Técnica da holocelulose – Método BROWNING (1967)	29
3.2.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	30
3.2.6 Cromatografia a gás acoplada em espectrômetro de massa CG/MS	31

3.2.7	Cromatografia de camada delgada de alta eficiência – CCDAE	31
3.2.7.1	Preparação da amostra e aplicação	31
3.2.7.2	Procedimento cromatográfico	31
3.2.7.3	Perfil químico por CCDAE	31
3.2.8	Propriedades antioxidantes	32
3.2.8.1	Ensaio de eliminação do radical DPPH• por espectroscopia	32
3.2.8.2	Ensaio do cátion ABTS ⁺ por espectroscopia	32
3.2.9	Análise de ressonância magnética nuclear – RMN	33
3.2.10	Análise de Karl Fischer	33
3.2.11	Análise de microscopia eletrônica de varredura – MEV	33
3.2.12	Análise de gases	34
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS	34
3.3.1	Poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI)	34
3.3.2	Análise termogravimétrica – TG	34
3.4	ANÁLISE CINÉTICA	35
3.4.1	Método de Kissinger	37
3.5	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	38
3.6	PROCESSAMENTO TÉRMICO	40
3.6.1	Pirólise de CSF	40
CAPITULO 4		42
RESULTADOS E DISCUSSOES		42
4.1	CARACTERÍSTICA DO CSF	43
4.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	45
4.2.1	Influência da taxa de aquecimento	47
4.3	ANÁLISE CINÉTICA	49
4.4	ANÁLISE DA MATRIZ DE EXPERIMENTOS	50
4.4.1	Análise de variância (ANOVA) e modelos polinomiais	51
4.4.2	Análise de resíduos	54
4.5	ESTIMATIVA DA CONDIÇÃO OTIMA DO PROCESSO DE PIRÓLISE	58
4.6	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE	60
4.7	ANÁLISE DE FTIR	62
4.8	CARACTERIZAÇÃO POR CG/MS PARA O BIO-ÓLEO	64

4.9	CARACTERIZAÇÃO POR CG/MS PARA FRAÇÃO AQUOSA	66
4.10	CARACTERIZAÇÃO POR CCDAE PARA O BIO-ÓLEO	68
4.10.1	Avaliação antioxidante com 1,1-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH)	69
4.10.2	Avaliação antioxidante via radical ABTS ^{•+} por espectroscopia	70
4.11	CARACTERIZAÇÃO POR RMN ¹ H PARA O BIO-ÓLEO	71
4.12	MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA - MEV	71
4.13	ANÁLISE DE GASES	72
4.14	ANÁLISE DE GASES CONDIÇÃO ÓTIMA	75
	CAPITULO 5	77
	CONCLUSÕES	77
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	80
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
	APENDICE	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Árvore do dendezeiro	7
Figura 2-	Estrutura molecular da celulose	10
Figura 3-	Estrutura molecular da hemicelulose	11
Figura 4-	Estrutura molecular da lignina	12
Figura 5-	Sistemas de conversão de biomassa	13
Figura 6-	Esquema do processo de pirólise	15
Figura 7-	Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho	26
Figura 8-	Esquema do equipamento utilizado no processo de pirólise	41
Figura 9-	Análise lignocelulósica para o CSF	43
Figura 10-	Curva experimental de TG/DTG a diferentes taxas de aquecimento, caracterizando três estágios, I: 25-180°C. II: 180-580°C. III acima de 580°C	46
Figura 11-	Perfil de degradação da massa de CSF a diferentes taxas de aquecimento	47
Figura 12-	Influência da taxa de aquecimento e temperatura máxima de degradação (T_p) do CSF	48
Figura 13-	Equação da reta para o CSF	49
Figura 14-	Teste de probabilidade normal dos resíduos para R_{LIQ} (A), R_{GAS} (B) e R_{SOL} (C) respectivamente.	55
Figura 15-	Análise dos resíduos (predito x observado) para R_{LIQ} (A), R_{GAS} (B), R_{SOL} (C)	56
Figura 16-	Análise de Superfície para as resposta R_{LIQ} (A), R_{GAS} (B), R_{SOL} (C)	57
Figura 17-	Perfis para os valores preditos de desejabilidades individual e global na otimização da pirólise	59
Figura 18-	Espectros de FTIR para o CSF e para os produtos de pirólise	64
Figura 19-	Perfil químico do bio-óleo por CCDAE	69
Figura 20-	Percentagens das atividades antioxidantes, via sequestro do radical DPPH· das soluções de bio óleo e Trolox.	70
Figura 21-	Porcentagens das atividades antioxidantes, via sequestro do radical ABTS·, das soluções de bio óleo e Trolox	70
Figura 22-	Fotomicrografia do : A) CSF e B) Bio-carvão	72
Figura 23-	Rendimento de gases produzidos em relação à Temperatura sob	74

diferentes fluxos N₂

Figura 24- Comportamento otimizado de gases produzidos

75

LISTA DE TABELAS

Tabela 01-	Área plantada por empresas, por agricultores familiares e área total plantada com dendê no Brasil, no estado do Pará e na Bahia, em 2015	8
Tabela 02-	Propriedades típicas do bio-óleo de pirólise de madeira e óleo comestível	19
Tabela 03-	Composição química e representativa de líquidos de pirólise rápida	20
Tabela 04-	Valores originais e codificados para as variáveis do planejamento experimental da pirólise de CSF	39
Tabela 05-	Matriz de experimentos para o PCCR utilizado neste trabalho	40
Tabela 06-	Características para o CSF	44
Tabela 07-	Valores da taxa de aquecimento para análise termogravimétrica (TG/DTG).	48
Tabela 08-	Matriz de experimentos do CSF com o rendimento dos produtos de pirólise	50
Tabela 09-	ANOVA para as respostas R_{LIQ} , R_{GAS} e R_{SOL}	51
Tabela 10-	Coefficientes de regressão para os modelos propostos	53
Tabela 11-	Parâmetros de otimização do processo de pirólise em CSF	58
Tabela 12-	Comparação entre resultados preditos e experimentais	59
Tabela 13-	Propriedades dos produtos líquidos de pirólise	60
Tabela 14-	Principais grupos funcionais encontrado nos CSF e nos produtos de pirólise	64
Tabela 15-	Identificação e quantificação de compostos químicos no Bio-óleo	65
Tabela 16-	Identificação e quantificação de compostos químicos presentes na Fração Aquosa	67
Tabela 17-	Atividade antioxidante via sequestro dos radicais DPPH· e ABTS	69
Tabela 18-	Caracterização por RMN 1H do bio-óleo	71

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

A utilização de biomassa para produção de energia é peça chave para o desenvolvimento sustentável da civilização moderna. Aliado a isso, o endurecimento das normas ambientais, conflitos políticos e perspectivas de declínio na produção de petróleo vem intensificando os esforços para o desenvolvimento de tecnologias limpas. O principal foco a curto e médio prazo, está no aprimoramento de processos atuais, desenvolvimento de novas técnicas, identificação e caracterização de potenciais recursos que possam ser utilizados como matérias prima.

Paralelo a essa situação, a crescente preocupação com a quantidade de resíduos gerado aliado ao desenvolvimento de tecnologias, viabilizam o aproveitamento e reciclagem cada vez maior dos resíduos promovendo a economia de recursos naturais e redução do material a ser disposto.

Neste cenário o processo de pirólise vem ganhando destaque sendo uma solução ambientalmente segura, com capacidade para processar uma ampla diversidade de materiais. É um processo contínuo de alta capacidade e rendimento, possui controle independente de cada etapa do processo, alta eficiência de recuperação de energia da matéria prima disponível e grande redução de volume de resíduos a tratar, que de forma geral, proporciona a redução de custos e impactos ambientais (MANTILLA et al., 2014).

Os produtos de pirólise (sólido, líquido e gás) apresentam características que podem ser aproveitados com aplicação na indústria. O líquido, por exemplo, é o produto mais visado por apresentar características que muito se assemelham aos combustíveis fósseis.

Uma das maiores fontes de biomassa a partir de resíduos agroindustriais vem do beneficiamento da indústria da palma, onde o estado do Pará é o principal produtor nacional. Em média 380 mil toneladas de óleo bruto são produzidos por ano e, para cada tonelada de cacho fruto fresco que entra na agroindústria, 220 kg de cacho vazio (resíduos) são produzidos. Em 2017, 480 mil toneladas desse óleo gerou aproximadamente 1,4 milhão de toneladas de resíduos sólido e líquido. Atualmente, uso desse resíduo é aplicado como fertilizantes, na alimentação de ruminantes, ou, queimados em caldeiras para gerar energia (PARÁ 2030, 2019).

Dessa forma, há um grande interesse na busca por novos meios de uso desses resíduos, de forma a identificar e caracterizar potenciais recursos na produção de biocombustíveis e/ou químicos, gerados a partir dessa matéria descartada.

1.1- OBJETIVO GERAL

O objetivo desta tese é avaliar o potencial dos resíduos de biomassa da indústria do óleo de palma, como insumos energéticos em processos de termoconversão, mediante caracterizações químicas, físicas e térmicas.

1.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- ✓ Utilizar o cacho sem fruto (CSF) na produção de bio-óleo a partir do processo de pirólise a fim de contribuir como uma alternativa viável para a indústria que produz grandes quantidades desse resíduo;
- ✓ Estudar a influência das condições de entrada do processo de pirólise no rendimento dos produtos obtidos, através da otimização experimental aplicando a técnica da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR);
- ✓ Selecionar a melhor condição de pirólise do CSF, com base nos experimentos estatisticamente planejados utilizando a Função de Desajustabilidade, visando principalmente à obtenção de um produto com um bom rendimento em líquido e gás;
- ✓ Avaliar a característica dos produtos obtidos na condição ótima de pirólise usando as técnicas de TG, FTIR, CG-MS, CCDAE, RMN de ^1H , MEV;
- ✓ Utilizar dados termogravimétricos para estimar parâmetros cinéticos da reação, através de modelo de Kissinger;
- ✓ Avaliar e quantificar os gases obtidos do processamento térmico

CAPITULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A BIOMASSA COMO FONTE DE ENERGIA

A biomassa inclui uma ampla gama de combustíveis, como madeira, culturas agrícolas especialmente cultivadas para fins de irrigação, resíduos florestais e agrícolas e está intimamente relacionada a outros combustíveis, como resíduos de indústrias e residências e licor preto das indústrias de celulose. A biomassa contém energia química armazenada, originalmente derivada da energia da luz solar. A maior parte da biomassa são plantas vivas ou mortas, que usam o processo de fotossíntese para criar energia química. A fotossíntese envolve o uso de energia da luz solar para converter dióxido de carbono (do ar) e água em carboidratos, que são uma fonte de energia química (ZANZI, 2002).

O fornecimento de energia a partir de biomassa desempenha um papel crescente no debate sobre energias renováveis. A grande quantidade relativa de biomassa já usada para geração de energia reflete principalmente o uso de madeira e combustíveis tradicionais nos países em desenvolvimento (ZANZI, 2002).

Os significativos avanços no desempenho do agronegócio implicaram no aumento do consumo de insumos e da geração de resíduos nas atividades agropecuária e agroindustrial. A pesquisa científica aponta, a partir da década de 1980, para o agravamento de problemas ambientais globais, como a destruição da camada de ozônio, o efeito estufa e o comprometimento da biodiversidade, além dos impactos locais provenientes da geração de resíduos líquidos e sólidos. Esses problemas demandaram a rediscussão do modelo de desenvolvimento, que se mostrava limitado por seu efeito sobre a sustentabilidade (ROSA *et al*, 2011).

A geração de resíduos está associada ao desperdício no uso de insumos, às perdas entre a produção e o consumo, e aos materiais que, gerados ao longo da cadeia agroindustrial, não possuem valor econômico evidente. Estima-se que, em média, de 20% a 30% da safra de grãos, de frutas e de hortaliças colhidas no Brasil sejam desperdiçados no caminho entre a lavoura e o consumidor. Os dados sobre o tipo e volume de resíduos gerados no agronegócio mundial sem valor agregado são escassos (ROSA *et al*, 2011).

Os resíduos podem representar perda de biomassa e de nutrientes, além de aumentar o potencial poluidor associado à disposição inadequada que, além da poluição de solos e de corpos hídricos quando da lixiviação de compostos, acarreta problemas de saúde pública. Por outro lado, o elevado custo associado ao tratamento, ao transporte e à disposição final dos resíduos gerados tem efeito direto sobre o preço do produto final. Atenção especial tem sido voltada à minimização ou reuso de resíduos, e ao estabelecimento de novos usos de produtos

e subprodutos agropecuários, em substituição aos recursos não renováveis. Em razão disso, a química verde, química limpa, química ambientalmente benigna, ou química autossustentável já é realidade, especialmente em países com indústria química bastante desenvolvida e que apresentam controle rigoroso na emissão de poluentes. Um bom exemplo é a adoção crescente do conceito de biorrefinaria, cuja lógica é análoga às refinarias de petróleo e integra processos visando à valorização total da matéria-prima (ROSA *et al*, 2011).

A Amazônia é uma fantástica produtora de biomassa, sendo, potencialmente, a maior fonte produtora de energia renovável do planeta, podendo produzir, via cadeias agrícolas, se não toda a energia necessária para o seu desenvolvimento, mas uma quantidade apreciável. Dentre as culturas produtoras de biomassa, destaca-se na Amazônia, o dendezeiro ou árvore da palma. Essa palmeira possui uma grande capacidade de imobilizar o carbono atmosférico, podendo reflorestar áreas alteradas, ser cultivada em solos ácidos e pobres, restaurar o balanço hídrico e liberar oxigênio (FURLAN Jr, 2006).

A cultura da palma é uma atividade econômica importante em diversos países tropicais, e, pode ser considerada uma excelente opção agroindustrial para ocupação da Amazônia, por caracterizar-se como um sistema agrícola ecologicamente estável, altamente valorizado e com produção sustentada. Nesse contexto, a cultura da palma pode apresentar consideráveis benefícios econômicos e ambientais especialmente no Pará, principal Estado produtor no Brasil, devido à disponibilidade de áreas já desmatadas, que são recuperadas, e das condições climáticas favoráveis (BRASIL, 2018).

2.2 DENDÊ

O dendezeiro (*Elaeis guineensis* Jaquim) é uma palmeira originária da costa oriental da África (Golfo da Guiné), sendo encontrada em povoamentos subespontâneos desde o Senegal até Angola (SOUZA, 2000).

Dos frutos do dendezeiro, podem ser extraídos dois tipos de óleo: óleo de palma, conhecido no Brasil como azeite de dendê, consumido há mais de 5.000 anos foi introduzido no continente americano a partir do século XV, coincidindo com o início do tráfico de escravos entre a África e o Brasil e o óleo de palmiste. De acordo com a Oil World o óleo de palma refinado está presente em 50% dos produtos comercializados nos supermercados, sendo que 72% do óleo de palma produzido no mundo é aplicado em alimentação. No Brasil, 97% da demanda de óleo de palma é para fins alimentícios, incluindo a indústria alimentícia. Além do uso consagrado para fins alimentícios, os óleos de palma e palmiste ganham cada

vez mais utilizações industriais (BRASIL, 2018). O rendimento em óleo representa 22% do peso dos cachos para o óleo de palma e 2% para o óleo de palmiste (SOUZA, 2000).



Figura 1- Árvore do dendezeiro

O dendezeiro é uma espécie adaptada a regiões tropicais úmidas e seu cultivo requer temperatura média anual de 24°C, o que tem impacto no processo de emissão de folhas, número de cachos e o teor de óleo dos frutos. A umidade relativa do ar deve ser superior a 70% (média/ano 75% a 90%) e a luminosidade solar entre 1.500 a 2.000 (mínimo de 5 horas/dia de luz). Também necessita de chuvas variáveis entre 2.000 mm/ano e 2.500 mm/ano. Fora dessa zona seu desenvolvimento fica comprometido, tanto na taxa sexual feminina, quanto na produtividade (ABRAPALMA, 2018).

O principal destino do óleo de dendê foi, até recentemente, a indústria de alimento (75%) e não alimentícios (25%). No Brasil, o cultivo de dendezeiros está concentrado em dois estados, o Pará e a Bahia, estando distribuído da seguinte forma: 85,18% da produção no Pará; 14,70% na Bahia; 0,07% no Acre; 0,04% no Amazonas. Os dados disponíveis no IBGE sobre dendezeiros no Brasil estão subestimados. A Associação Brasileira de Produtores de Óleo de Palma (ABRAPALMA) informa que aproximadamente 194 mil hectares estão em cultivos com dendezeiros no Brasil (Tabela 1). No Estado do Pará, o plantio está restrito à mesorregião Nordeste Paraense, distribuído principalmente nos municípios de Tailândia, Moju e Acará (COSTA et al., 2016).

Tabela 1- Área plantada por empresas, por agricultores familiares e área total plantada com dendê no Brasil, no Estado do Pará e na Bahia, em 2015.

Empresa produtora	Área total plantada (ha)	Área plantada com HIE(1) (ha)	Part % área HIE/ total (ha)
Agropalma	52.720	1.177	2,2
Biopalma	56.120	1.691	3,0
Mejer	14.000	-	-
Dentauá	5.997	1.500	25,0
Pbio+galp	28.970	-	-
Adm	7.500	-	-
Denpasa	3.900	1.106	28,4
Marborges	8.616	2.089	24,2
Palmasa	5.954	-	-
Pequenos e médios produtores	10.443	1.944	18,6
Outros	700	-	-
Total	194.920	9.507	4,9

(1)HIE: Híbridos Interespecíficos.

Fonte: COSTA et al., 2016.

A estimativa da área plantada com dendezeiros no País, em 2015, era de 194.920 ha, dos quais 9.507 ha são de HIE OxG (Oleifera X Guineensis), sobretudo no Estado do Pará, representando menos de 5% da área plantada. A produtividade média de cachos no Brasil está por volta de 11,5 t/ha e no Pará é de 19,0 t/ha. Das regiões produtoras, a região Norte apresenta produtividade em torno de 19,0 t/ha, enquanto no Nordeste é de apenas 3,8 t/ha. No Estado do Pará, a produtividade varia entre 15,0 t/ha, na mesorregião metropolitana de Belém e 20 t/ha no Nordeste Paraense. O Pará responde por 90% da produção nacional de óleo bruto, estimada para o ano de 2015, em 550 mil toneladas. O rendimento médio do óleo de palma está em torno de 3 mil kg/ha/ano a 5 mil kg/ha/ano e o óleo de palmiste, obtido a partir do processamento da amêndoa, fornece de 300 kg/ha/ano a 500 kg/ha/ano (COSTA et al., 2016).

Segundo a ABRAPALMA (2019), atualmente o Brasil ocupa o 9^o lugar no ranking de produção mundial, ficando atrás de países como Indonésia e Malásia responsáveis por 85% da produção mundial. Nigéria, Tailândia, Colômbia, Equador e Papua Nova Guiné representam juntas 6,6% da produção mundial. A cultura do dendê ocupa cerca de 235,8 mil hectares no

país, sendo 194.760 hectares cultivadas pelas empresas e 41.092 hectares por agricultores familiares e produtores integrados (SOCIEDADE NACIONAL DE AGRICULTURA, 2016).

O dendezeiro como planta perene arbórea, apresenta grande potencial para absorver gás carbônico, perdendo somente para o eucalipto, podendo contribuir com a redução de emissão de carbono para a atmosfera através da fixação deste elemento na biomassa, possibilitando a sua utilização em áreas desflorestadas, contribuindo, desta forma, para a conservação de energia e recursos naturais (SOUZA, 2009). Além disso, a preferência pela implantação da cultura do dendê no aproveitamento de áreas sem cobertura vegetal pode contribuir para recuperação de áreas degradadas, em substituição de outros cultivos decadentes ou ainda, na renovação de dendezais subespontâneos (SOUZA, 2009).

Atualmente o óleo de dendê vem sendo foco econômico para fonte de energia renovável (URQUIAGA; ALVES; BOODEY, 2005) como o biocombustível. Isso ocorreu graças ao declínio das reservas naturais de petróleo e gás natural além de fatores relacionados ao aquecimento global que abriram novas perspectivas para o óleo de palma (FURLAN Jr, 2006).

Porém, a indústria do óleo de palma vem sendo a geradora de uma das maiores fontes de resíduos agroindustriais. E o resíduo gerado segundo Pará 2030 (2019) na sua quase totalidade é utilizado na adubação de solos, fertilizantes, alimentação de ruminantes ou queimados em caldeiras para gerar energia. Segundo reportagem do jornal El País, alguns agricultores locais criticam algumas empresas “por depositarem resíduos nos rios, outros, lançam os resíduos no solo poluindo os leitos dos rios conseqüentemente provocando a morte de peixes” (ARAUJO, 2017).

Dessa forma, visando minimizar impactos ambientais relacionados à grande geração e má destinação de resíduos sólidos urbanos e agroindustriais, torna-se necessária a busca por novos meios de tratamento, disposição e o aproveitamento dos resíduos para agregar valor às cadeias produtivas (BARROS et al, 2018).

A biomassa recebe considerável atenção por se tratar de matéria-prima neutra e sustentável e, a biomassa lignocelulósica é uma matéria-prima de baixo custo, adequado para a produção de combustíveis líquidos. No entanto, é difícil quebrar sua estrutura em subfrações contendo hidrocarbonetos, devido à sua composição heterogênea. As abordagens utilizadas para a desconstrução lignocelulósica podem ser amplamente incorporadas na combustão, gaseificação, liquefação e pirólise. Dentre estes, a pirólise está se desenvolvendo rapidamente e desempenhando um papel importante na produção de energia renovável (SHOUCHENG DU e BOLLAS, 2013).

2.3 PROPRIEDADE E COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA

A biomassa consiste em diferentes tipos de células mortas e vivas, cuja estrutura e composição, variam para diferentes partes ou espécies de plantas. As paredes das células de biomassa, de uma maneira geral, são formadas por microfibrilas de celulose envolvidas por uma matriz de hemicelulose e lignina (YAMAN, 2004; SHAFIZADEH, 1982).

A celulose (Fig. 2) é uma macromolécula (polissacarídeo) que apresenta fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$ e peso molecular médio de 300000 – 500000. A unidade estrutural da celulose, a celobiose, é composta de unidades β (1-4)- D-glucopiranosose unidas linearmente e é sempre a mesma para todos os tipos de biomassa, exceto em grau de polimerização.

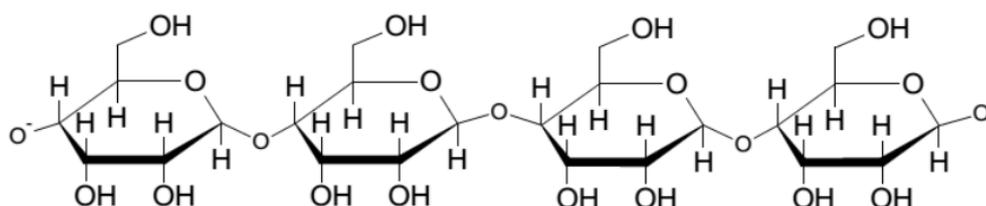


Figura 2- Estrutura molecular da celulose (Fonte: MARÇAL, 2015)

A celulose é insolúvel em água e é o componente majoritário da parede celular das fibras vegetais (apresenta de 40 a 90% em massa da fibra) responsável pela resistência das fibras, devido ao seu alto grau de polimerização e orientação molecular (ALBINANTE et al, 2013; SHAFIDAZEH, 1982). Segundo Henrique (2014) as unidades β -D-glicopironases assumem conformação cadeira onde os grupos $-OH$, $-CH_2OH$ e as ligações glicosídicas assumem posições equatoriais e os átomos de hidrogênio ocupam as posições axiais. O agregado das cadeias lineares das moléculas de celulose forma uma estrutura cristalina altamente inerte e inacessível a reagentes químicos. Consequentemente, as moléculas de celulose são muito difíceis de serem hidrolisadas por ácidos ou enzimas. Entretanto a natureza da hemicelulose e da lignina pode variar (SHAFIZADEH, 1982).

A hemicelulose (Fig. 3) é um complexo polissacarídeo em associação com a celulose na parede celular, porém, é solúvel em álcali diluído e consiste de estruturas ramificadas, que variam consideravelmente entre diferentes espécies de biomassa lenhosa e herbácea (YAMAN, 2004). Apresenta uma variedade de moléculas complexas, amorfas e possuem baixo grau de polimerização podendo ser hidrolisadas em condições brandas e são constituídas de unidades β -D-xilose, β -D-manose, β -D-glicose, α -L-arabinose e ácido β -D-

glicurônico. Essas unidades são formadas por cadeias de carbono com um grupo hidroxila, exceto os que podem estar na forma de carbonila ou em ligação hemiacetal (ALBINANTE et al, 2013; SHAFIZADEH, 1982).

Sua fórmula geral é $(C_5H_8O_4)_n$ e geralmente transportam de 50-200 unidades monoméricas e alguns resíduos de açúcar, o mais abundante é o xilano (YAMAN, 2004).

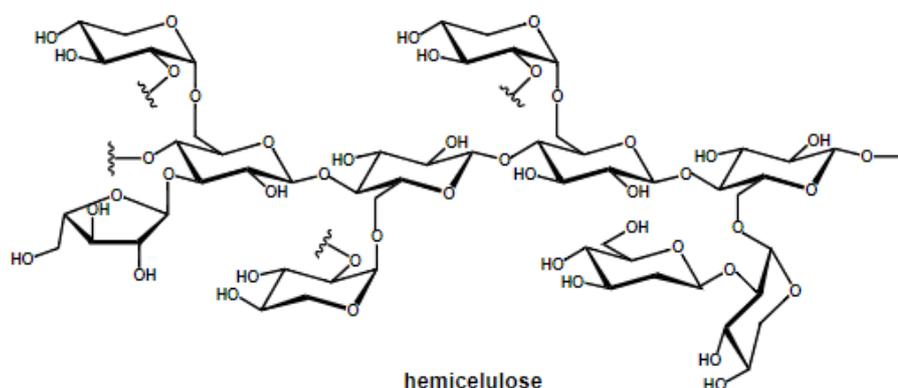


Figura 3 - Estrutura molecular da hemicelulose (Fonte: Donate, 2014)

A hemicelulose consiste de polímeros contendo hexoses, pentoses e ácido urônico. Constituem um grupo de diversos polissacarídeos estruturais, que compreendem mais de 30% da massa seca dos resíduos das plantas. Sua decomposição geralmente é rápida e excede a taxa de decomposição da celulose (CARVALHO et al., 2010).

As ligninas (Fig.4) são polímeros aromáticos mononucleares altamente ramificados, substituídos, nas paredes celulares de certas biomassas, especialmente espécies de madeira, e estão frequentemente ligados às fibras de celulose adjacentes para formar um complexo lignocelulósico. Este complexo e as ligninas sozinhas são resistentes à conversão por sistemas microbianos e muitos agentes químicos. O complexo pode ser quebrado e a fração de lignina separada por tratamento com ácido sulfúrico forte, onde as ligninas são insolúveis (YAMAN, 2004).

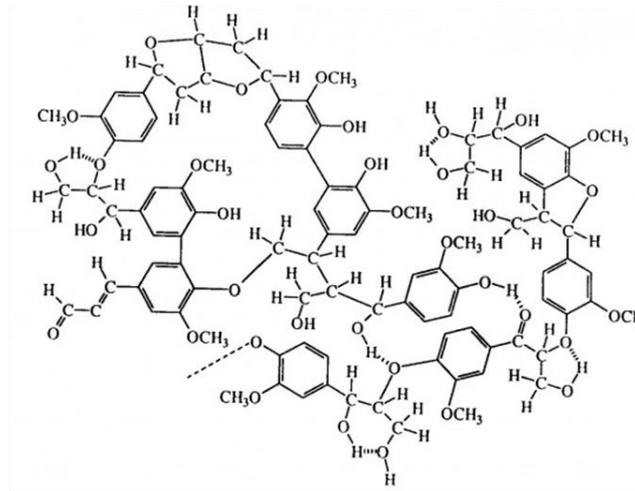


Figura 4- Estrutura molecular da lignina (Fonte: MELDU- Infoescola)

A lignina é o segundo maior componente em massa da fibra vegetal apresentando-se uma macromolécula formada por um sistema aromático, reticulado, com elevada massa molar, amorfo e com unidades de fenilpropano, conectadas entre si por uma variedade de ligações carbono-oxigênio e carbono-carbono, cuja função é conferir rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais (ALBINANTE et al, 2013; KOCH, 2004; SHAFIZADEH, 1982). A estrutura complexa da lignina surge da sua biossíntese, na qual o último passo é uma estrutura não enzimática, com recombinação aleatória de radicais fenoxi e de alcoóis coniferil, sinapinil, e p-coumaril.

2.4 CONVERSÃO DA BIOMASSA

O processo de conversão da biomassa geralmente envolve a redução de água resultando, no aumento simultâneo de seu valor térmico e potencial de preservação, e, na melhoria das características de manuseio da biomassa, por exemplo, transformando-a em um fluido, que pode ser gás ou líquido. A remoção de oxigênio da biomassa na forma de dióxido de carbono (e monóxido de carbono) resultará em produtos com alta proporção de hidrogênio e carbono (H/C) (ZANZI, 2002).

Os principais processos de conversão de biomassa podem ser separados em duas categorias básicas: processos bioquímicos e termoquímicos. As subdivisões são apresentadas na Figura 5. O processo biológico aproveita a biomassa de duas formas: produção de biogás através da digestão anaeróbia ou produção de álcool por fermentação (CARDOSO, 2004).

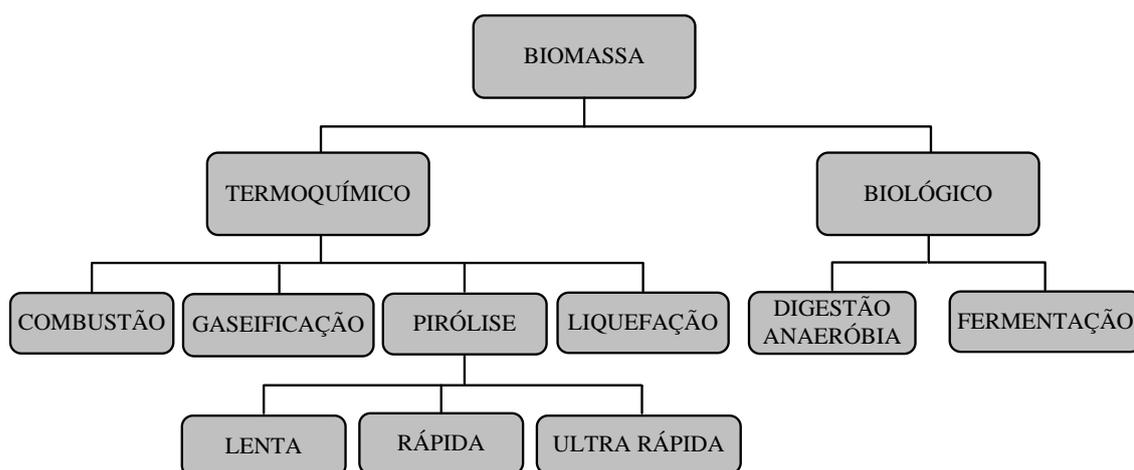


Figura 5- Sistemas de conversão de biomassa

A seguir uma breve descrição dos processos termoquímicos:

2.4.1 Combustão ou queima direta:

Transformação da energia química da biomassa em calor por meio das reações dos elementos constituintes da biomassa com oxigênio (o ar ou o oxigênio são fornecidos além da quantidade estequiométrica). Envolve temperaturas elevadas em torno de 800⁰C a 1000⁰C (CARDOSO, 2004; SANTOS, 2016).

2.4.2 Gaseificação

Gaseificação e pirólise representam processo parcial de combustão, onde o mix de produtos (gás, líquido e sólido) pode ser controlado alterando a temperatura, o tamanho das partículas, o tempo de permanência, a pressão e a composição da atmosfera sob a qual a biomassa é tratada. A gaseificação é um processo de alta temperatura em que um combustível sólido é reagido com vapor, dióxido de carbono, ar ou hidrogênio sob condição de deficiência de oxigênio, fornecendo uma mistura de gases denominada gás de síntese ou syngás (acrônimo de *synthesis gás*) incluindo hidrogênio e monóxido de carbono (PEREZ *et al*, 2009; ZANZI, 2002) .

Nesse processo, o carbono sofre oxidação térmica com o oxigênio utilizado em quantidades inferiores ao estequiometricamente necessário para sua combustão completa. Por

esse motivo o syngás gerado é constituído por componentes gasosos ainda passíveis de combustão, principalmente o gás hidrogênio (H₂) e o monóxido de carbono (CO). As reações químicas descritas a seguir ocorrem principalmente nos processos de gaseificação. Além do fornecimento de carbono e ar, pode-se utilizar como matéria prima o vapor d'água (reações 6 a 8) para o favorecimento da geração de hidrogênio (PEREZ *et al*, 2009).



Distingue-se a gaseificação da combustão e da pirólise tanto pela quantidade de oxidante utilizado, quanto pelos produtos de interesse gerados. Enquanto a pirólise é efetuada sem oxidante e a combustão, com excesso desse produto, a gaseificação usa quantidades abaixo do estequiometricamente necessário em razão da quantidade de carbono presente nas reações. Como produtos de interesse, a pirólise produz compostos líquidos, já a combustão é efetuada para o aproveitamento de calor, gerando subprodutos gasosos, essencialmente gás carbônico (CO₂) e vapor d'água (H₂O), enquanto a gaseificação visa à obtenção de vetores energéticos gasosos, principalmente H₂ e CO do syngás (CASTRO *et al*, 2009).

2.4.3 Liquefação

É o processo de produção de combustíveis líquidos por meio de reação da biomassa triturada em meio líquido com monóxido de carbono, em presença de catalisador alcalino. Sob variação de pressão entre 150-250 atm, temperatura entre 300-350⁰C e tempo entre 10-30 min, obtém-se um líquido viscoso que pode ser utilizado como combustível em fornos (SANTOS, 2016).

2.4.4 Pirólise

A pirólise vem desempenhando papel vital na conversão de biomassa, entretanto, é um processo extremamente complexo e geralmente passa por uma série de reações que pode ser influenciado por muitos fatores (YANG *et al*, 2007); constitui uma atraente alternativa para o aproveitamento de resíduos agroflorestais, com base na conversão termoquímica em atmosfera não oxidante, procedimento que contribui para minimização do impacto ambiental e, também, para geração adicional de produtos de apreciável valor econômico (insumos químicos e energéticos)(MARTINS *et al*, 2007).

A pirólise é definida como um processo termoquímico onde ocorre a decomposição térmica de matéria orgânica na ausência de ar ou oxigênio (Fig. 06). É uma técnica que pode ser usada para produção de hidrogênio ou em gases rico em hidrogênio, através do aproveitamento energético da biomassa (VAGIA e LEMONIDOU, 2008).

O líquido pirolítico é considerado um candidato promissor na substituição de combustíveis fósseis (QUIANG *et al.*, 2009). É utilizado na produção comercial de uma ampla faixa de combustíveis, solventes, produtos químicos e outros produtos derivados de biomassa (SANCHEZ, 2010; YAMAN, 2004).

O vapor de pirólise segundo Bridgwater *et al*, (2000; 2003) caracteriza-se por ser uma combinação de vapores, microgotículas e moléculas polares ligadas ao vapor d'água e envolvidas pelo gás de arraste. Necessita do uso de condensadores eficientes com temperaturas adequadas para condensação, coleta de líquidos e consequentemente, separação dos gases não condensáveis (Fig. 6).

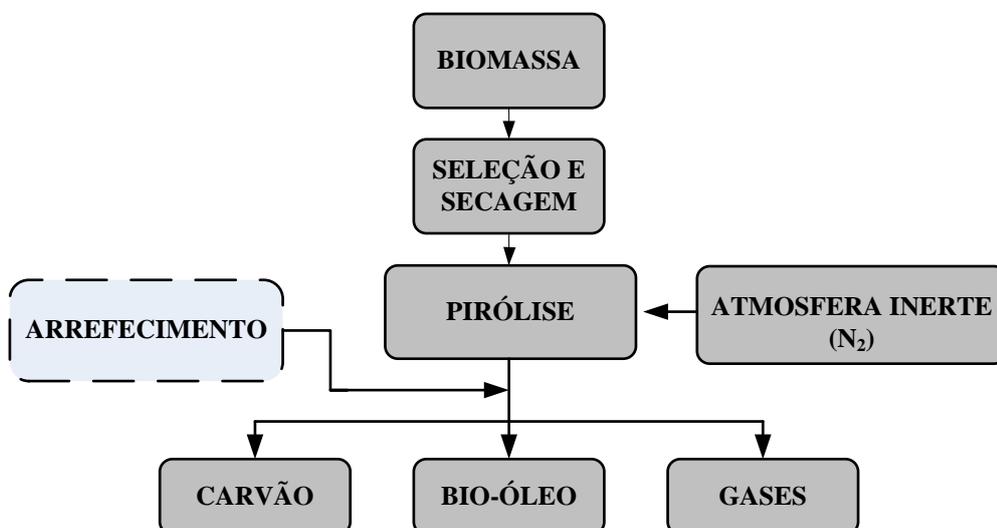


Figura 6- Esquema do processo de pirólise

2.4.4.1 Classificação do processo de pirólise

A pirólise da biomassa pode ser dividida em três categorias principais: lenta (convencional), rápida e instantânea (ultrarrápida) esta última, visa principalmente maximizar os rendimentos de bio-óleo ou de carvão (QUIANG et al., 2009; DUFOUR *et al.*, 2009).

A pirólise lenta é um processo dirigido especificamente para a produção de carvão vegetal e as temperaturas podem variar entre 550⁰C e 650⁰C (RAPAGNA *et al.* 1992). Já, a pirólise rápida é considerada avançada, onde, controlando-se os parâmetros de trabalho, obtêm-se elevadas quantidades de líquidos. A temperatura utilizada varia de 400⁰C a 600⁰C, baixo tempo de residência (menor que 2s) e rápido aquecimento (10- 1000⁰C/s) (SANCHEZ, 2010; YAMAN, 2004; ZANZI et al., 1998).

A pirólise rápida é diferenciada, na literatura, da pirólise ultrarrápida, com relação à temperatura, tempo de residência da fase vapor e o produto final. A pirólise ultrarrápida ocorre a taxas de aquecimento extremamente altas (1000⁰C/s - 10000⁰C/s), altas temperaturas (maiores que 600⁰C) e curtos tempos de residência de vapores (menores que 0,5s) para maximizar a produção de gases de alta qualidade (olefinas e outros hidrocarbonetos) com mínima produção de carvão e líquidos (SANCHEZ, 2010).

A pirólise é o primeiro passo da conversão termoquímica da biomassa e desempenha um papel fundamental na distribuição de produtos. Os principais produtos de pirólise são a água, gases permanentes (H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂), alcatrão e carvão. O rendimento e a composição dos produtos de pirólise dependem da taxa de aquecimento das partículas (o tamanho de partícula afeta o rendimento do produto da pirólise devido à limitação da difusão do calor), tempo de residência do gás e temperatura e pressão do reator (QUIANG et al.,2009; DUFOUR *et al.*,2009).

Durante a pirólise da biomassa, um grande número de reações paralelas e em série ocorrem, incluindo desidratação, despolimerização, isomerização, aromatização, descarboxilação e carbonização. Geralmente o mecanismo da pirólise ocorre em três etapas principais: (i) evaporação inicial de umidade, (ii) decomposição primária seguida de (iii) reações secundárias (craqueamento do óleo e repolimerização). Esses estágios são misturados, com a possibilidade de observar sua transição comportamental através de análise térmica (KAN et al., 2016).

As etapas observadas quando a temperatura da biomassa aumenta são basicamente três:

- A primeira acontece à temperatura de até 180 ⁰C, nessa etapa a biomassa absorve calor, liberando a umidade em forma de vapor de água e apresentando caráter endotérmico.

Entre 110 °C e 180 °C ocorrem reações de desidratação que envolve os grupos-OH presentes nas moléculas dos polissacarídeos;

- A segunda etapa ocorre entre 180 °C e 370 °C, quando começam as reações da pirólise. Entre 180°C e 290°C ocorre a degradação da hemicelulose composta de vários sacarídeos (xilano, manose, glicose, galactose, etc.) que aparecem como uma estrutura amorfa aleatória, rica em ramos. Estes sacarídeos são fáceis de remover da haste principal e degradar a voláteis em baixas temperaturas. Além disso, são termicamente menos estáveis que a celulose e evoluem para gases não combustíveis e menos alcatrão. Nota-se que a maior parte da hemicelulose não produz quantidades significativas de levoglucosan (NORAZANA, 2012). A 290°C é alcançada a taxa máxima de degradação da hemicelulose e, entre 290°C e 370°C ocorre a degradação total da celulose atingindo a taxa máxima a 370°C.

A pirólise da celulose produz inúmeros produtos voláteis e resíduos carbonáceos. Em temperaturas menores (abaixo de 300°C) há a redução no peso molecular, evolução da água, dióxido e monóxido de carbono e formação de carvão. Sob aquecimento a altas temperaturas (300-500°C), a molécula é rapidamente despolimerizada ativando a clivagem das ligações glicosídicas para produzir glicose que depois são desidratadas para formar o levoglucosan (1, 6-anidro-β-D-glucopirranose) e os oligossacarídeos (NORAZANA, 2012). Em temperaturas maiores, os compostos de anidroaçúcares sofrem fissão, desidratação, reações de desproporcionamento (onde uma substância é simultaneamente oxidada e reduzida, fornecendo dois produtos diferentes) e descarboxilação para fornecer uma mistura de produtos gasosos e voláteis de baixo peso molecular, observa-se também que o alcatrão começa a se tornar predominante com o aumento da temperatura (SHAFIZADEH, 1982). A celulose de diferentes tipos de biomassa decompõem-se sob diferentes taxas e apresentam diferentes rendimentos no produto final.

- A terceira etapa desenvolve-se acima de 370°C, quando se completa a degradação da lignina, ocorrendo a formação dos alcatrões pesados e a formação de alguns hidrocarbonetos (LUENGO, 2008). A lignina é cheia de anéis aromáticos com vários ramos; suas ligações químicas cobrem uma ampla faixa, e a degradação ocorre a uma taxa de decomposição que envolve a celulose e hemicelulose. A pirólise da lignina produz fenóis da quebra das ligações éter e carbono-carbono e produz mais carvão residual do que a celulose e a hemicelulose, sua estrutura foi investigada usando espectrometria de massa para determinar vários produtos de pirólise e as reações de desidratação em torno de 200°C são o principal responsável pela degradação térmica da lignina. A clivagem das ligações α- e β-aril-alquil-éter ocorre entre

150⁰C e 300⁰C. Enquanto isso, as cadeias laterais alifáticas começam a se separar do anel aromático a 300⁰C (NORAZANA, 2012).

A degradação da lignina inicialmente quebra ligações alifáticas relativamente fracas, liberando grandes fragmentos de alcatrão. Alguns desses fragmentos são relativamente livres de radicais reativos que podem sofrer uma variedade de reações secundárias, como craqueamento e repolimerização. Simultaneamente, os vários grupos funcionais são decompostos para formar espécies gasosas de baixo peso molecular, tais como CO₂ a partir de carboxila, H₂O de hidroxila, CO a partir de carbonila, metanol a partir de metoxi e hidrocarbonetos leves de alifáticos. À temperatura mais alta (acima de 500⁰C) os anéis aromáticos são rearranjados e condensados, liberando hidrogênio e CO no processo (NORAZANA, 2012). A degradação da lignina é responsável pela formação de cerca de 50% do carbono fixo no material sólido (LUENGO, 2008).

Uma das maiores vantagens da pirólise é a flexibilidade que ela apresenta em trabalhar com diversos tipos de biomassa, bem como, condições operacionais. A qualidade do produto é superior a outras técnicas. A mudança nas condições operacionais molda a textura e características do produto de acordo com o desejado (TRIPATHI et al., 2016).

2.5 PRODUTOS DE PIRÓLISE

2.5.1 Bio-óleo

O bio-óleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos com moléculas de diferentes tamanhos derivadas das reações de despolimerização e fragmentação dos três principais componentes da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina (MESA et al, 2003; CZERNIK e BRIDGWATER, 2004). Apresenta coloração marrom, odor característico de fumaça e a sua composição elementar é aproximada a da biomassa e não à dos óleos de petróleo (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004).

A composição e rendimento dos líquidos condensados variam segundo a tecnologia utilizada, ou seja, os líquidos condensados a partir da fase gasosa do processo de carbonização apresentam composição e rendimento diferentes quando comparado àqueles obtidos pelo processo de pirólise rápida, a vácuo, etc. O tipo de biomassa utilizada é também uma variável que influencia nas características e rendimentos dos líquidos condensados (MESA et al, 2003).

No entanto, o potencial de substituição direta de combustíveis de petróleo por bio-óleo e matérias-primas químicas pode ser limitado devido a viscosidade, alto teor de oxigênio e especialmente a instabilidade térmica (ZHANG et al, 2005), além de apresentar características diferentes quando comparadas ao óleo combustível, tornando seu uso limitado, havendo a necessidade de remoção do oxigênio para assim, haver a capacidade de produção de um combustível à base de hidrocarbonetos (BERTERO et al, 2012). Czernik e Bridgwater (2004) e Ma et al., (2017) consideram também que a baixa volatilidade, o coque e a corrosividade são verdadeiros desafios que limitam o uso e aplicação do bio-óleo.

O bio-óleo pode ser utilizado, segundo Chen e Lin (2016), como fonte de obtenção de produtos químicos, tais como: fenóis, ácidos orgânicos, substâncias oxigenadas, em caldeiras e motores para produção de calor e eletricidade. Eles também podem ser usados como combustíveis de transporte e até serem melhorados com uso de catalisadores para produzir combustíveis de alto desempenho, como por exemplo, combustíveis para motores e para aviões a jato. A tabela 2 apresenta a comparação das propriedades para bio-óleo e combustíveis de petróleo convencionais.

Tabela 2- Propriedades típicas de bio-óleo de pirólise de madeira e óleo combustível

PROPRIEDADE FÍSICA	BIO-ÓLEO	COMBUSTÍVEL
Umidade %	15-30	0,1
pH	2,5	-
Densidade	1,2	0,94
Composição elementar		
C	54-58	85
H	5,5-7,0	11
O	35-40	1,0
N	0-0,2	0,3
Cinzas	0-0,2	0,1
Poder calorífico, MJ/kg	16-19	40
Viscosidade a 50 ^o C, cP	40-100	180
Sólidos %	0,2-1	1
Resíduos de destilação	Acima de 50	1

Fonte: Czernik e Bridgwater (2004)

O oxigênio pode a princípio, ser rejeitado como água ou CO₂ usando em técnicas como hidrotratamento ou síntese de zeólitas (BRIDGWATER, 1991). Na tabela 3 detalham-se algumas características representativas dos líquidos de pirólise rápida.

Tabela 3- Composição química representativa de líquidos de pirólise rápida

COMPONENTES (%)	MASSA (%)
Água	20-30
Fragmentos de lignina: lignina pirolítica insolúvel	15-30
Aldeídos: formaldeídos, acetaldeído, hidroxiacetaldeído, glioxal, metilglioxal	10-20
Ácidos carboxílicos: fórmico, acético, proprionico, butírico, pentanóico, hexanóico, glicólico, hidroxiácidos	10-15
Carboidratos: celobiosan, α -D-levoglucosan, oligosacarídeos, 1,6 anidroglucofuranose	5-10
Fenóis: fenol, cresol, guaiacol, siringil	2-5
Furfuróis	1-4
Álcoois: metanol, etanol	2-5
Cetonas: acetol (1-hidroxi- 2- propanona), ciclopentanona	1-5

Fonte: Mesa et al., (2003)

As duas principais rotas estudadas para o melhoramento de bio-óleo são segundo Zhang et al (2005): craqueamento catalítico e o hidrotreatamento catalítico.

O craqueamento catalítico é considerado a rota mais barata, pela conversão da matéria prima oxigenada a frações mais leves que caem particularmente no intervalo de ebulição da gasolina, porém, os resultados não são tão satisfatórios devido ao alto teor de coque (8%-25%) e a baixa qualidade dos combustíveis obtidos. O hidrotreatamento (HDT) é uma boa tecnologia para melhorar a estabilidade do bio-óleo pela remoção do oxigênio. Entretanto, as informações sobre a técnica são ainda limitadas na literatura. O melhoramento do óleo pirolítico não é apropriado devido a grande quantidade de água existente, aumentando a carga extra de pressão durante o hidrotreatamento (ZHANG et al, 2005).

A fase oleosa (orgânica) do bio-óleo é rica em derivados de ligninas e compostos hidrofóbicos e a fase solúvel (aquosa) é rica em carboidratos, representando cerca de 50% em massa do bio-óleo e que pode ser reformado cataliticamente. A fração solúvel do bio-óleo tem como principais compostos, o ácido acético, acetona e etilenoglicol, que podem ser utilizados como compostos modelos no estudo da reforma do bio-óleo (ZHANG et al, 2005).

Zhang et al (2005) ao estudarem o melhoramento de combustível obtido por pirólise, verificaram que a fase oleosa apresentou bom rendimento em óleo e seu melhoramento foi obtido através da técnica de hidrotreatamento (HDT), utilizando catalisadores (Co- Mo- P) suportados em alumina γ . A temperatura média de 470⁰C foi a que apresentou rendimento máximo em líquido, acima desse valor, não foi observado nenhuma mudança significativa.

O conteúdo de água presente na biomassa é um grande problema existente na produção de bio-óleo, uma vez que está presente entre 15- 35% no óleo de pirólise, logo, verificam-se na literatura trabalhos referentes a esse controle no intuito de maximizar a produção do líquido pirolítico.

Além da temperatura, taxa de aquecimento e fluxo de nitrogênio, o tamanho da partícula também é motivo de estudo na conversão de pirólise de cachos de palma realizados por Sukiran et al.,(2009) onde variaram esses parâmetros e obtiveram um rendimento de 42,28% em bio-óleo a 500⁰C com taxa de aquecimento de 100⁰C/min e tamanho de partícula variando de 91-106 μ m. Através de análise de infravermelho (FTIR), os grupos funcionais fenol, álcool, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos foram detectados.

Westerhof et al (2007) observaram que a diminuição do conteúdo de água na madeira de pinho, resultou em uma perda de vapores orgânicos, diminuindo o rendimento em bio-óleo. Conseqüentemente, a secagem da matéria prima é benéfica resultando em uma menor perda de vapores e, quando se objetiva a produção de carvão, o aumento de umidade na alimentação gera um maior rendimento em carvão e gás.

O estudo da pirólise de sementes de cominho realizada em reator de leito fixo gerou alto rendimento em óleo pirolítico e viscosidade a temperatura de 450⁰C. Temperatura e o fluxo de gás de arraste foram fatores influentes no rendimento dos produtos, sendo o óleo pirolítico passível de uso na obtenção de produtos combustíveis alternativos desde que apresente melhoramentos (SEN e KAR, 2011).

Um estudo sobre o comportamento dos produtos de pirólise de capim preto a diferentes temperaturas gerou aumento no rendimento dos gases (CO, CO₂, C₂H₄ e C₂H₆), na produção do bio-óleo, o qual apresentou em sua composição 37% de oxigenados e redução nos produtos sólidos (IMAM e CAPAREDA, 2012).

A busca por melhores rendimentos em bio-óleo e bio carvão de resíduos de alga foi o objeto de estudo sob condições controladas (temperatura e taxas de aquecimento) de pirólise. Os rendimentos máximos obtidos em bio-óleo e bio carvão ocorreram a temperatura de 500⁰C sob taxa de aquecimento de 10⁰C/min. Aboulkas et al. (2017) assegura que o bio-óleo não

pode ser usado como combustível, mas pode ser tratado como fonte de produção de produto químico agregado.

Muitos autores (DEMIRBAS, 2002; LI et al., 2004; COUHERT et al., 2009; DUFOUR et al., 2009; HOSSEINI et al., 2015; CHEN e LIN, 2016; MA et al., 2017) citam o gás de síntese e gás rico em hidrogênio como objetivos também da pirólise.

O hidrogênio é um composto que apresenta muitas vantagens, como alta eficiência na combustão, leveza e o fato de ser não poluente, tornando-o capaz de ser considerado como um meio energético ideal e alternativo aos combustíveis fósseis, como o petróleo e o carvão (VAGIA e LEMONIDOU, 2007).

2.5.2 Bio carvão

O biocarvão é um sólido poroso e rico em carbono, geralmente produzido por pirólise lenta de biomassa residual sem ou com presença parcial de oxigênio (LEE et al, 2017). O bio carvão, apresenta a umidade, celulose, lignina e tamanho de partícula como fatores que afetam sua produção. É usado principalmente como combustível, adsorvente e no tratamento do solo (TRIPATHI et al., 2016; LEE et al, 2017). O carvão é formado a partir da retirada do hidrogênio e o oxigênio, inicialmente presentes na biomassa, sob efeito de alta temperatura.

Apresenta alto potencial na agricultura; é útil no melhoramento e qualidade do solo e ao melhorar a taxa de retirada de carbono no solo, diminui a taxa de decomposição de nutrientes, aumentando, portanto, sua qualidade. Na indústria de purificação é usado para remover metais pesados como Cr, Cd, Ni, Hg e Pt e além destes, é um meio barato para remover diferentes produtos químicos como tetraciclina, fenol, etc. Indústrias têxteis sempre liberam nas águas diferentes tipos de corantes e pigmentos que são poluentes e também prejudicial ao ser humano. Logo, o bio carvão pode ser usado economicamente e com sucesso na remoção de corantes têxteis. Na geração de energia, por conter alto conteúdo de carbono, pode ser usado como combustível (TRIPATHI et al., 2016; LEE et al, 2017).

A produção de bio carvão não depende somente da técnica que é empregada para produzi-lo, mas também dos parâmetros de estudo do processo. Tripathi et al., 2016 observaram que a produção de bio carvão depende de muitos fatores como propriedades da biomassa, condições de reação e propriedades do meio (tipo de gás condutor, taxa de fluxo de condução de gás) e outros fatores. Além disso, o rendimento em bio carvão varia com as diferentes condições de processo alcançando rendimentos máximos quando otimizados. A literatura apresenta uma ampla abordagem de pesquisa sobre bio-óleo bem como seu

melhoramento, otimização, caracterização e etc. ficando as condições de melhoramento de obtenção de bio carvão limitadas.

A caracterização dos produtos líquidos e carvão de pirólise de eucalipto foi estudado por Martins et al (2007) e no que se refere ao carvão, é um produto que apresenta alto teor de voláteis e baixo teor de carbono fixo, comportamento esse indesejável à produção de energia por se tratar de um carvão com queima rápida. Testes de infravermelho e difração de raio X caracterizaram sua estrutura como amorfa, constituída de hidrocarbonetos aromáticos. Apesar da análise de MEV apresentar uma estrutura porosa evidenciando a eliminação de voláteis nas reações secundárias, sua área superficial específica foi inferior quando comparada ao carvão ativo comercial, porém, suas propriedades adsorventes são semelhantes ao mesmo.

A influência da temperatura e taxa de aquecimento nos produtos de pirólise de sementes de cártamo foi analisada por Onay (2007), que observou que a composição do carvão depende das condições de pirólise. As medidas da área superficial a altas taxas de calor sugerem a fusão das partículas de carvão e uma superfície com cavidade esférica suave, porém, pode ser usado como carvão ativado e também como combustível sólido em caldeiras, bem como, no processo de gaseificação para obtenção de gases rico em hidrogênio através de craqueamento térmico.

Aboulkas et al. (2017) trabalhou com resíduos de algas para pirólise, em reator de leito fixo, obtendo bons resultados em bio carvão; a análise elementar foi satisfatória com rendimentos em C (52,95%), H (2,83%), O (38%), N (6,22%). Apresentou uma variedade de grupos funcionais oxigenados e aromáticos, entre eles, cetonas, ácidos carboxílicos e fenóis. Quanto à morfologia, o bio carvão apresentou mais espaço vazio e alta porosidade na sua superfície indicando boas condições de uso como combustível sólido e como fonte de carbono para produção de materiais de carbono.

2.5.3 Gases de pirólise

O uso dos gases produzidos no processo de pirólise apresenta uma combinação de calor e energia na indústria. Parte desses gases consiste em H₂, CO e CO₂ e quando convertidos a gás de síntese são benéficos ao meio ambiente, por não apresentar enxofre e, a presença de oxigenados, resulta em uma menor emissão de CO e ozônio à atmosfera. Dependendo da composição de gás de pirólise e da economia de catalisadores disponíveis, a rota de obtenção de combustíveis líquidos pode ser selecionada (IMAN e CAPAREDA, 2012).

Shen et al., (2013) fez um levantamento sobre decomposição térmica de material lignocelulósico, e observou que, CO e CO₂ são as espécies gasosas dominantes nos produtos gasosos de pirólise de celulose, representando quase 90% do peso total destes. O CO₂ é o principal produto formado a baixas temperaturas (abaixo de 500⁰C), enquanto que, CO é produzido em grande escala a partir do aumento da decomposição secundária do alcatrão ocorrida pelo aumento da temperatura.

CAPITULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados e a metodologia aplicada estão descritos neste capítulo. A fim de apresentar as etapas realizadas neste trabalho, o fluxograma da Fig. 7 apresenta a síntese dos procedimentos utilizados.

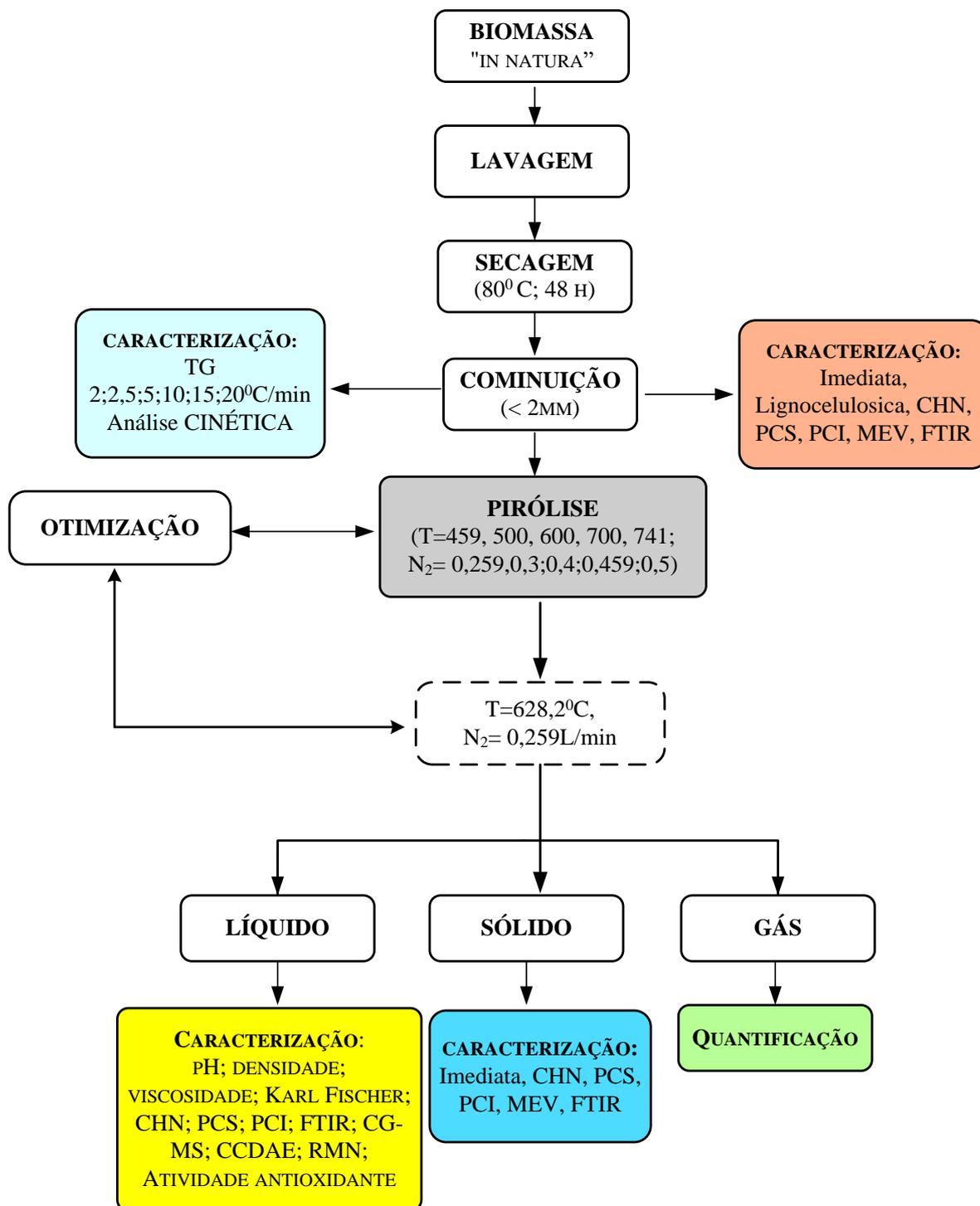


Figura 7- Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho

3.1 MATÉRIA PRIMA

Os cachos de dendê sem fruto (CSF) foram gentilmente cedidos pela Indústria Biopalma S/A, localizada no Município de Moju- PA e conduzido ao Laboratório de Operações de Separação (LAOS) da Universidade Federal do Pará (UFPA) para os procedimentos experimentais.

3.1.1 Preparação da matéria –prima.

O cacho vazio passou por um pré-tratamento de lavagem em água corrente (a fim de retirar qualquer resíduo de sujeira), cortado manualmente com auxílio de facas em aço inox para redução de seu tamanho e submetido à secagem em estufa de recirculação de ar (marca FABBE, Modelo 170) à temperatura de 80⁰C por 48 horas. Após secagem, o material foi triturado em moinho martelo (Marca MAQTRON, Modelo B-611) e depois em moinho de faca Tipo WILLYE (Marca TECNAL, Modelo TE-625) no intuito de se obter granulometria menor que 2 mm.

3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA MATÉRIA PRIMA.

As análises descritas a seguir foram conduzidas de forma a caracterizar o CSF triturado quanto à composição centesimal através de métodos padronizados.

3.2.1 Análise Imediata

Para análise imediata (umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo) foram utilizados os métodos descritos pelas normas ASTM E871-82, E872-82, E1534-93 e D3172.

A análise de umidade (NBR 8112) foi determinada pelo cálculo da perda de massa em estufa (Quimis Q314M242) a 105⁰C por 2 horas. Esse procedimento foi baseado no método ASTM E871-82.

Para o teor de voláteis o método ASTM E872-82 e NBR 8112 com adaptação para mufla foi utilizado, nele a amostra seca em estufa a 105⁰C foi submetida a aquecimento em forno Mufla (QUIMIS Q-3181424), a 950⁰C por 7 minutos em cadinho com tampa.

O teor de cinzas foi determinado de acordo método ASTM E1535-93 onde a amostra ficou por 3 horas em Mufla (QUIMIS Q-3181424) aquecida a 550⁰C.

A análise de carbono fixo foi determinada por diferença utilizando as análises anteriores de acordo com método ASTM D3172.

3.2.2 Análise elementar

Os teores de C, H, N foram determinados utilizando equipamento Perkin Elmer 2400 Serie II. O teor de oxigênio foi determinado por diferença conforme equação (01).

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S + cinzas) \quad Eq.01$$

3.2.3 Quantificação de Lignina

A lignina de Klason foi determinada de acordo com método TAPPI (TAPPI T 222 om-88, 1999) conforme descrição abaixo:

1g de amostra (m_1) foi transferida para um balão onde foram adicionados 15 mL de ácido sulfúrico (72%), lentamente. A amostra foi mantida durante 2 horas em banho a temperatura ambiente ($25^0 C \pm 3^0 C$). Após esse tempo, foi adicionado ao conteúdo do balão 560 mL de água destilada. O sistema foi colocado em refluxo a temperatura de 100^0C , para que não houvesse perda de água por evaporação e, conseqüentemente alteração na concentração da solução de ácido. Após 4 horas o sistema foi deixado em repouso para sedimentação do material insolúvel. Esse material foi filtrado em funil de placa porosa (previamente tarado) e lavado com 500 mL água destilada quente. Em seguida, foi seco em estufa (Quimis, Q314M242) a 105^0C por 12 horas e pesado (m_2) para quantificação do resíduo insolúvel. O conteúdo de lignina insolúvel foi determinado pela equação 04:

$$L\% = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad Eq (04)$$

Onde: % L- lignina insolúvel na amostra

m_1 - massa da amostra (g), base seca

m_2 - massa de resíduo (g) , base seca

3.2.4 Técnica da holocelulose - *MÉTODO BROWNING (1967)*

Em um balão foram colocados 5 g de amostra (m_3) e adicionados 100 mL de água destilada. O balão foi colocado em banho Maria a 75⁰C e adicionou-se 2 mL de ácido acético e 3g de clorito de sódio, nesta ordem, tampando o balão para não ocorrer perda do gás cloro produzido na reação. Após 1 hora, novamente foi adicionado 2 mL de ácido acético e 3g de clorito de sódio. Esse processo foi repetido por mais duas vezes. A mistura foi então resfriada a 10⁰C e filtrada em funil de placa porosa, previamente tarado, e lavado com água destilada a 5⁰C até que o resíduo fibroso apresentasse coloração esbranquiçada. O funil com resíduo fibroso foi então seco em estufa a 105⁰C por 6 horas, resfriado em dessecador e pesado (m_4) para quantificar o rendimento de **Holocelulose**.

$$\%H = \frac{m_3 - m_4}{m_3} \times 100 \quad \text{Eq.05}$$

Onde: m_3 - massa inicial da amostra; m_4 - massa final da amostra seca

Para obtenção da quantidade de **celulose**, 3 g de holocelulose (m_5) foi transferido para um erlenmeyer de 250 mL, a ele foi adicionado 100 mL de solução de KOH 5% e uma atmosfera inerte foi feita pela passagem de gás nitrogênio durante os 5 minutos iniciais da extração para evitar a oxidação da celulose. O erlenmeyer foi vedado e mantido em agitação constante por 2 horas. A mistura foi filtrada em funil de placa porosa e lavada respectivamente com 50 mL de solução de KOH 5% e 100 mL de água destilada. O filtrado foi recolhido em um erlenmeyer de 1 L e precipitado com uma solução de partes iguais de ácido acético e etanol (completando-se o volume do erlenmeyer) em seguida foi novamente filtrado em funil de placa porosa previamente tarado obtendo-se assim a **Hemicelulose A**, (m_6).

Para obtenção de hemicelulose B, o resíduo fibroso retido no funil (m_6) foi transferido novamente para o erlenmeyer de 250 mL. O mesmo procedimento para obtenção da hemicelulose A foi repetido utilizando solução de KOH 24%. Para lavagem do resíduo fibroso retido no funil, foi utilizado 25 mL de solução de KOH 24%, 50 mL de água destilada, 25 mL de ácido acético 10% e 100 mL de água destilada respectivamente. O filtrado recolhido em erlenmeyer de 1 L foi precipitado com uma solução de partes iguais de ácido acético e etanol (completando-se o volume do erlenmeyer) obtendo-se assim a **Hemicelulose**

B, (m_6). Após a extração dos componentes solúveis em soluções aquosas de KOH, o resíduo fibroso foi lavado em água destilada e monitorado com o auxílio de papel indicador de pH, até que o filtrado apresentasse pH neutro. O resíduo foi então lavado com 50 mL de acetona e seco em estufa a 105⁰C por 6 horas, em seguida, foi pesado (m_7) obtendo se assim a **Celulose**. O teor de celulose foi calculado pela equação 06:

$$\%C = \frac{m_5 - m_7}{m_5} \times 100 \quad \text{Eq. 06}$$

Onde: %C- teor de celulose na amostra

m_5 - massa de holocelulose

m_7 - massa de amostra final

O teor de hemicelulose foi obtido pela diferença entre os teores de holocelulose e celulose dado pela equação 07.

$$\%Hemicelulose = \%holocelulose - \% celulose \quad \text{Eq.07}$$

3.2.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho permite medir a intensidade da radiação emitida, em função da variação do momento de dipolo das ligações como consequência de movimentos vibracionais e/ou rotacionais. A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier fornece espectros com maior sensibilidade e precisão, quando comparados aos espectros obtidos na técnica convencional. Isso ocorre devido a um tratamento matemático que transforma a frequência de infravermelho em frequência de áudio na região em que os detectores são capazes de localizar tanto a frequência, quanto à intensidade da luz (MARTINS, 2014).

Nos experimentos de FTIR as amostras foram homogeneizadas com brometo de potássio (proporção 1:100) em forma de pastilhas. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} com uma resolução de 4.0 cm^{-1} e acumulação de 32 varreduras, em um equipamento Shimadzu[®] IRPrestige-21. ATR acoplado.

3.2.6 Cromatografia a gás acoplada em espectrômetro de massa- CG/MS

A análise foi realizada com cromatógrafo gasoso SHIMADZU - QP 2020 Quadrupole, utilizando uma coluna capilar de 30m x 0,25mm DB - 5ms (espessura de 0,25 µm de filme). A porta de injeção e o detector foram ajustados a 280 °C e o forno de GC foi aquecido a 60°C por 1 min depois a 280°C a uma taxa de 10°C / min.

3.2.7 Cromatografia de camada delgada de alta eficiência – CCDAE

3.2.7.1 Preparação de amostra e aplicação

Na análise cromatográfica aplicou-se em cromatoplasmas de sílica gel, Alumínio F-254 60 Å da SILICYCLE (Quebec, Canadá), alíquotas de 15 µg/spot do bio-óleo e 0,1 µg/spot dos padrões: methyl oleato (Sigma-Aldrich), thymol (Sigma-Aldrich) e ácido ascórbico (Sigma-Aldrich).

3.2.7.2 Procedimentos cromatográficos

As cromatoplasmas foram eluídas em cuba de vidro CAMAG (Muttenez, Switzerland) em sistema isocrático de hexano / diclorometano 2:8 e diclorometano / metanol / ácido fórmico 97:2:1, com percurso cromatográfico de 70 mm. As cromatoplasmas foram derivatizadas com soluções de reveladores seletivos para ácidos graxos (VAS), compostos fenólicos (FBS) e o perfil antioxidante (DPPH).

3.2.7.3 Perfil químico por CCDAE

A análise cromatográfica foi obtida em sistema robotizado de cromatografia em camada delgada de alta eficiência – CCDAE, é composto pelos módulos de aplicação (Automatic TLC Sample 4 – ATS4), densitômetro (TLC Scanner 4) e o fotodocumentador (TLC Visualizer) da marca CAMAG (Muttenez, Switzerland). Para o tratamento de dados utilizou-se o software WinCats 1.4.6.

3.2.8 Propriedades antioxidantes

A capacidade de eliminação de radicais das amostras de bio-óleo em relação aos radicais ABTS^{•+} (radical catiônico obtido a partir do sal diamonium 2,20-azino-bis (3-etilbenzo-tiazolina-6-sulfônico)) e DPPH (radicais livres obtidos a partir de 2, Hidrato de 2-difenil-2-picril-hidrazil) foi determinado utilizando procedimentos espectrofotométricos. A capacidade de eliminação radical foi expressa por IC₅₀ (a concentração da amostra testada necessária para 50% de inibição de espécies radicais).

3.2.8.1 Ensaio de eliminação do radical DPPH[•] por espectroscopia

A capacidade do bio óleo em sequestrar os radicais DPPH[•] (1,1-difenil-2-picril-hidrazil) foi determinado pela adaptação do método descrito por Sridhar e Charles (2018), tendo a quantificação realizada por espectrofotometria, utilizando leitor de ELISA SpectraMax i3 (Molecular Devices Inc. - Sunnyvale, CA, USA) com microplaca de 96 poços. Foram avaliados os efeitos do bio óleo, nas concentrações de 5, 25, 50, 100, 150, 200 µg/mL, sob a solução de DPPH-a 60 µg/mL e absorvância 0,866. A placa de ELISA foi incubada por 30 minutos no escuro e em temperatura ambiente. Após período de incubação a absorvância das soluções foram obtidas adotando comprimento de onda de 517 nm. Os resultados foram expressos pela quantidade de amostra necessária para o decaimento à metade dos radicais livres (IC₅₀). Os experimentos foram conduzidos em triplicata e adotou-se como controle positivo o trolox (Sigma Aldrich – St Louis, MO, USA).

3.2.8.2 Ensaio do cátion radical ABTS^{•+} por espectroscopia

A atividade de captura de cátions radicais ABTS^{•+} do bio óleo, foi determinada por espectrofotometria, utilizando leitor de ELISA SpectraMax i3 (Molecular Devices Inc. - Sunnyvale, CA, USA) a partir da adaptação do método descrito por Sridhar e Charles (2018). Uma solução estoque de ABTS^{•+} foi produzida por reação da solução aquosa de (radical catiônico obtido a partir do sal diamonium 2,20-azino-bis (3-etilbenzo-tiazolina-6-sulfônico) – ABTS (7 mM) com solução aquosa 140 mM de persulfato de Potássio na proporção de 5 mL de ABTS para 88 µL de persulfato de potássio. Após 16 horas de reação a solução foi diluída e ajustada para absorvância de 0,510 ± 0,01 em 734 nm. A capacidade antioxidante do bio óleo foi determinada a partir das concentrações de 5, 25, 50, 100, 150 e 200 µg/mL frente

à solução de cátions radicais ABTS^{·+}. A mistura foi incubada no escuro por 10 minutos e suas absorvâncias determinadas no comprimento de onda de 734 nm. De forma semelhante ao item 3.2.8.1, os resultados foram expressos em IC₅₀ e realizados em triplicata.

3.2.9 Análise de RMN

O espectro de Ressonância Magnética Nuclear – RMN de ¹H foi obtido em espectrômetro Bruker, modelo Ascend™ (Rheinstetten, Germany), operando a 400 MHz. Para controle e tratamento de dados utilizou-se o software TopSpin 3.6.0.

Uma alíquota de 20mg de amostra (bio-óleo) foi diluída em 600 µL de clorofórmio deuterado - CDCl₃ (CAMBRIDGE) e transferida para um tubo de RMN de 400 MHz. Os deslocamentos químicos foram registrados em valores adimensionais δ (ppm), tendo como referência interna o sinal do solvente CDCl₃.

3.2.10 Análise de Karl Fischer

A determinação do conteúdo de água no bio-óleo foi realizada, de acordo com método ASTM D 6304, em analisador de Karl Fisher (Marca METROHM, Modelo COULOMETRO, 756 KF).

3.2.11 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio da análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está sincronizada com o detector do feixe incidente. Esta técnica permite a obtenção de uma imagem ampliada e tridimensional da amostra a partir da interação dos feixes de elétron com o material, desde que este não seja transparente aos elétrons.

A morfologia do resíduo natural e do bio carvão foi investigada em microscópio eletrônico de varredura TESCAN – VEGA 3LMU com elétron de aceleração de 20 kV. As imagens foram obtidas com ampliação de 10 µm.

3.2.12 Análise de gases

A quantificação dos gases foi determinada em analisador de gás Modelo Nova 975A. O método de detecção foi via infravermelho com detector para os gases CO, CO₂ e CH₄, condutividade térmica para H₂ e sensor eletroquímico para O₂. A faixa de alcance para os gases foram 0-25% para O₂, 0-50% para CO, 0-50% para CO₂, 0-50% para CH₄, 0-50% para H₂. A resolução foi de 0,1% para todos os gases (O₂, CO, CO₂, CH₄ e H₂) e a precisão foi de ±1% para todos os gases em escala completa.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS

3.3.1 Poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI)

O poder calorífico superior em base seca foi determinado em calorímetro isoperibólico (PARR 6200) seguindo as normas ASTM D5865-0. Onde 1 g de amostra foi colocada dentro de uma cápsula (ou cadinho), montada no suporte da bomba de combustão do aparelho, colocou-se um pavio para permitir o contato da resistência do aparelho com a amostra, em seguida, a bomba de combustão foi fechada, carregada com oxigênio a pressão constante de 3 MPa, colocada em calorímetro e conectando-se os terminais de ignição da bomba aos cabos de ignição do calorímetro. A análise começou com a combustão da amostra e o resultado foi obtido por leitura observada diretamente no equipamento, utilizando unidade de leitura de MJ/kg.

O PCI foi calculado (Eq. 08) a partir do resultado obtido no PCS.

$$PCI = PCS - (9 \times H \times \Delta H_v) \quad \text{Eq. 08}$$

Onde: H- Quantidade de hidrogênio obtido pela análise elementar

ΔH_v - entalpia de vaporização da água a 100⁰C – 2261 kJ/kg (Fonte: Van Ness)

3.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

De acordo com El- Sayed e Mostafa (2015), a TGA mede a quantidade e a taxa de perda de massa do material, como uma função da temperatura ou do tempo, em atmosfera

controlada. Essas medidas são usadas para determinar a composição dos materiais e prever sua estabilidade térmica em temperaturas de até 1000⁰C.

O comportamento térmico da degradação do CSF foi determinado usando analisador termogravimétrico Netzsch TG 209 F1 Libra, onde aproximadamente 10 mg de amostra foi aquecida em faixa de temperatura de 25°C a 800°C sob diferentes taxas de aquecimento (2,5; 5; 10; 15; 20°C/min) em atmosfera inerte de N₂ (99,99%).

3.4 ANÁLISE CINÉTICA

Utiliza-se neste trabalho o método não isotérmico de Kissinger (1956) para determinação da energia de ativação da reação de degradação dos CSF, a partir de curvas de TG/DTG sob diferentes taxas de aquecimento e atmosfera inerte de nitrogênio.

Para um melhor entendimento dos cálculos de E_a (energia de ativação) e A (fator pré-exponencial), uma breve descrição das **considerações teóricas** serão apresentadas a seguir (NASCIMENTO, 2012):

O estudo cinético da degradação de um material sólido consiste na determinação do grau ou função da conversão das frações de decomposição (α). A função da conversão pode ser calculada considerando a diferença de massa inicial e final de uma amostra decomposta, definida pela Equação 09:

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad \text{Eq.09}$$

onde:

m_i - massa inicial da amostra (g);

m_t - massa da amostra no tempo t (g);

m_f - massa final da amostra (g).

A função da conversão de uma reação do estado sólido, $\frac{d\alpha}{dt}$, depende da temperatura e da massa da amostra, como apresentado na Equação 10:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{Eq. 10}$$

onde:

$\frac{d\alpha}{dt}$ corresponde ao grau de conversão em função do tempo,

$k(T)$ é a constante da taxa da reação e é uma função da temperatura,

$f(\alpha)$ é uma função do grau de conversão do mecanismo de reação.

De acordo com a equação de Arrhenius, a constante da taxa de reação é dependente da temperatura e é expressa pela Equação 11.

$$k = A \cdot e^{(Ea/RT)} \quad \text{Eq.11}$$

onde A é o fator pré-exponencial (min^{-1}), Ea é a energia de ativação (kJ/mol), R a constante universal dos gases (J/mol K) e T a temperatura absoluta (K).

A combinação das Equações (10) e (11) resulta na expressão fundamental (Eq.12) de métodos analíticos para o cálculo dos parâmetros cinéticos, a partir de dados das análises termogravimétricas.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot f(\alpha) \cdot e^{(-Ea/RT)} \quad \text{Eq. 12}$$

A expressão da função $f(\alpha)$ e sua derivada $f'(\alpha) = -1$ é usada para descrever uma reação de primeira ordem, apesar de alguns autores restringirem a função matemática $f(\alpha)$ para a seguinte expressão:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad \text{Eq. 13}$$

onde n é a ordem de reação.

Substituindo a Equação (13) na Equação (12), tem-se a expressão da taxa de reação na forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot (1 - \alpha)^n \cdot e^{(-Ea/RT)} \quad \text{Eq. 14}$$

Sabendo que a taxa de aquecimento linear (β) é dependente da temperatura (T) e tempo (t) dos experimentos de TGA não-isotérmicos, pode-se escrever:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad \text{Eq. 15}$$

Então, a Equação 15 pode ser reescrita conforme:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot (1 - \alpha)^n \cdot e^{(Ea/RT)} \quad \text{Eq.16}$$

3.4.1 Método Kissinger

O método de Kissinger (1956) baseia-se na obtenção de dados da degradação térmica de uma amostra que sofre modificação física ou química à medida que é aquecida, a partir da análise térmica diferencial (DTA) ou análise termogravimétrica (TGA/DTG) (BENEVIDES, 2015).

Trata-se de um modelo livre não-isotérmico onde não há necessidade de calcular os parâmetros cinéticos energia de ativação - E_a e fator pré-exponencial - A para várias conversões. Com isso, a energia de ativação é assumida constante para todos os valores de conversão. Assim, este método não pode detectar complexidades de reação durante o decurso da reação de decomposição (NASCIMENTO, 2012).

No caso de uma reação de ordem n qualquer, o comportamento pode ser descrito pela Equação 16. A derivada desta equação para a determinação de E_a e A , baseia-se na temperatura de pico (T_p), a qual corresponde à taxa máxima de perda de massa $\frac{d^2\alpha}{dt^2} = 0$, conforme Equação 17:

$$\frac{E_a\beta}{RTp^2} = A \cdot n(1 - \alpha)^{n-1} \cdot e^{(-E_a/RTp)} \quad \text{Eq.17}$$

Onde $(1 - \alpha)$ corresponde a fração mássica residual no ponto de máxima perda de massa. Aplicando logaritmo neperiano na Equação 17 e rearranjando, tem-se:

$$\ln\left(\frac{\beta}{Tp^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot R \cdot n(1 - \alpha)^{n-1}}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RTp} \quad \text{Eq.18}$$

O produto $n(1 - \alpha)^{n-1}$ é independente da taxa de aquecimento (β). Para o caso de uma reação ser de primeira ordem ($n=1$) a equação 18 torna-se:

$$\ln\left(\frac{\beta}{Tp^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot R}{Ea}\right) - \left(\frac{Ea}{R \cdot Tp}\right) \quad \text{Eq. 19}$$

Derivando a Equação 19, obtém-se a seguinte expressão:

$$\frac{d\ln\left(\frac{\beta}{Tp^2}\right)}{d\left(\frac{1}{Tp}\right)} = -\frac{Ea}{R} \quad \text{Eq.20}$$

A partir da Equação 20, a energia de ativação (Ea) pode ser determinada para diferentes taxas de aquecimento, através da inclinação da reta do gráfico de $\ln\left(\frac{\beta}{Tp^2}\right)$ e $1/Tp$. Em seguida, o fator pré-exponencial pode ser obtido pela Equação 19 substituindo os valores de R e Ea e coeficiente linear.

3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento composto central é uma técnica das mais populares, e, deve ser utilizada quando se deseja verificar a existência de termos quadráticos no modelo de regressão (CALADO e MONTGOMERY, 2003). Segundo, Box e Draper (1987), os PCCs pertencem a uma classe de planejamentos eficientes.

Nesse tipo de planejamento, existem dois parâmetros que devem ser especificados: a distância α (chamado de rotabilidade) a partir do centro de planejamento até os pontos axiais e o número de pontos centrais n_c . O parâmetro α é importante para o modelo de segunda ordem, para fornecer previsões através de regiões de interesse, que tenham uma variância razoavelmente consistente e estável nos pontos de interesse das variáveis independentes (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

Um planejamento composto central pode se tornar rotacionável dependendo do valor de α , que por sua vez depende do número de pontos na porção fatorial do planejamento (KHURI e CORNELL, 1987). Ele é dado por:

$$\alpha = \pm\sqrt[4]{2^k} \quad \text{Eq.21}$$

O parâmetro k é referente ao número de fatores. No presente trabalho foi realizado o planejamento composto central rotacional (DCCR), onde o efeito das variáveis foi estudado em 5 níveis experimentais: $-\alpha$, -1 , 0 , 1 , $+\alpha$, e α foi determinado segundo a equação 21 e 0 (zero) corresponde ao ponto central.

Avalia-se neste trabalho a influência das variáveis de entrada isoladas e/ou combinadas, que possuam significância estatística para a resposta rendimento em: líquido, gás e sólido, a fim de identificar as condições ótimas para produção de líquido e gás.

As variáveis estudadas foram Temperatura (X_1) e Fluxo de Nitrogênio ou fluxo de gás de arraste (X_2), por apresentar influência na pirólise de vários tipos de biomassa verificados na literatura (CHEN e LIN, 2016; EL SAYED e MOSTAFA, 2014; ABNISA *et al.*, 2013; SEN e KAR, 2011; SUKIRAN *et al.*, 2009; DUFOUR *et al.*, 2009; MARTINS *et al.*, 2007; YANG *et al.*, 2007; LIGANG WEI *et al.*, 2006; KJELDTSEN, KARUPPIAH, GANESH, 1996).

Abaixo segue os dados das variáveis do planejamento experimental

Tabela 4- Valores originais e codificados para as variáveis do planejamento experimental da pirólise de CSF.

Variáveis de processo	Variáveis codificadas	Níveis Codificados				
		-1,41	-1	0	+1	1,41
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	X_1	459	500	600	700	741
Fluxo de N_2 (L/min)	X_2	0,259	0,3	0,4	0,5	0,541

Para a análise dos resultados foi utilizado o aplicativo *Statistica*® 7.0. A matriz original do planejamento com as indicações dos valores das variáveis de resposta avaliadas (R_L , R_G , R_S) estão sumarizadas na Tabela 5.

Foi realizada a randomização das corridas, a fim de minimizar os erros experimentais.

Tabela 5- Matriz de experimento para o PCCR utilizado neste trabalho

Corridas	X ₁	X ₂	R _L	R _G	R _S
1	-1	-1	R _{L1}	R _{G1}	R _{S1}
2	+1	-1	R _{L2}	R _{G2}	R _{S2}
3	-1	+1	R _{L3}	R _{G3}	R _{S3}
4	+1	+1	R _{L4}	R _{G4}	R _{S4}
5	-1,41	0	R _{L5}	R _{G5}	R _{S5}
6	+1,41	0	R _{L6}	R _{G6}	R _{S6}
7	0	-1,41	R _{L7}	R _{G7}	R _{S7}
8	0	+1,41	R _{L8}	R _{G8}	R _{S8}
9	0	0	R _{L9}	R _{G9}	R _{S9}
10	0	0	R _{L10}	R _{G10}	R _{S10}
11	0	0	R _{L11}	R _{G11}	R _{S11}
12	0	0	R _{L12}	R _{G12}	R _{S12}
13	0	0	R _{L13}	R _{G13}	R _{S13}

3.6 PROCESSAMENTO TÉRMICO

3.6.1 Pirólise do CSF

Os testes de pirólise foram conduzidos em reator de leito fixo, em aço inox com dimensões de 28 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro interno. Os experimentos foram realizados com 70g de amostra.

A biomassa inserida dentro do reator foi aquecida externamente por forno de isolamento térmico com temperatura controlada através de sensor tipo k, localizado entre o forno e o reator. Na parte inferior do reator, gás de arraste (N₂) foi inserido a fim de manter atmosfera inerte dentro do reator durante todo o ensaio. O medidor mássico de fluxo (CONTECH, 4860) foi conectado para controle da vazão de gás de arraste.

Na parte superior do reator, os gases de pirólise liberados (condensáveis e incondensáveis) eram conduzidos ao conjunto de quatro “traps” (tubos em aço inox) que se encontravam imersos em banho a 15⁰C. Os gases condensáveis eram retidos e os incondensáveis continuavam na linha de gases passando por outro sistema de lavador de gases, composto de quatro frascos de vidro (BORO 3.3, LABORGLAS), os dois primeiros

continham glicerol e os outros subsequentes continham esferas de vidro no seu interior. Após essa sequencia era feito a leitura da composição desses gases principais no analisador de gás.

Para total uso, o analisador de gás foi calibrado com uma mistura de gases especiais (WHITE MARTINS) composto de 24,97% de CO₂, 24,98% de CH₄, 24,96% de CO e 25,09% de H₂. Durante o processo foi realizado apenas uma vez a calibração.

A fase aquosa foi separada do bio-óleo por decantação. A Figura 08 apresenta o protótipo utilizado neste trabalho.

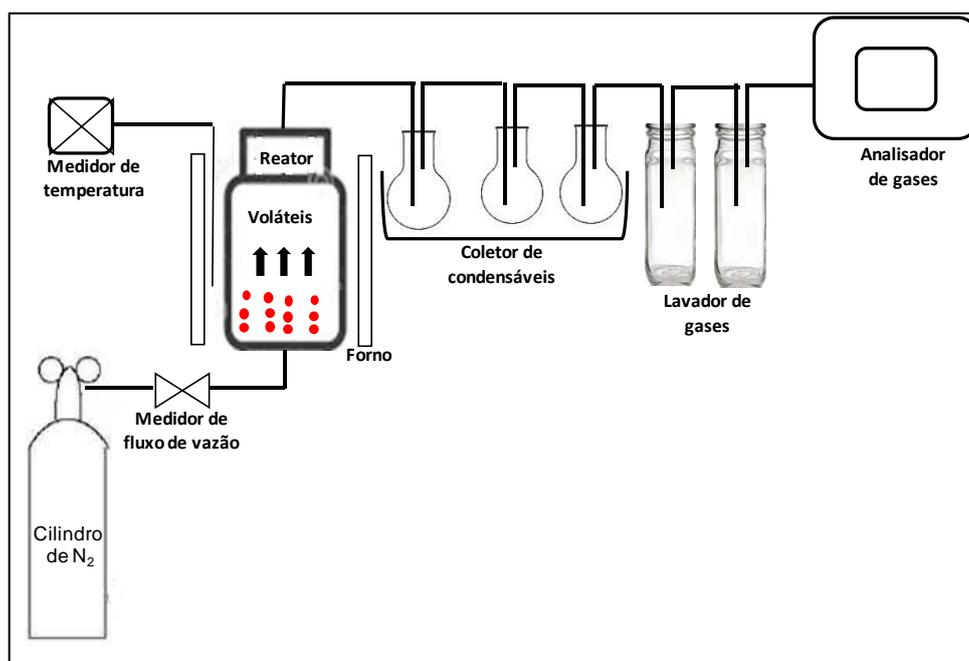


Figura 08- Esquema do equipamento utilizado no processo de pirólise

O carvão coletado de dentro do reator foi pesado e o rendimento dos produtos calculado de acordo com as Equações 22, 23 e 24.

$$R_{LIQ}(\%) = \frac{M_{Liq}}{M_i} \times 100 \quad \text{Eq. 22}$$

$$R_{SOL}(\%) = \frac{M_{Sol}}{M_i} \times 100 \quad \text{Eq. 23}$$

$$R_{GAS}(\%) = 100 - (R_{LIQ} + R_{SOL}) \quad \text{Eq. 24}$$

Onde: M_{Liq} - massa de líquido coletado (g); M_{Sol} - massa de sólido coletado (g); M_i - massa inicial de amostra (g)

CAPITULO 4

RESULTADOS e DISCUSSÕES

4.1 CARACTERÍSTICA DO CSF

A biomassa lignocelulósica do CSF é constituída principalmente por celulose, lignina e em menor quantidade a hemicelulose (Fig.09). Essa composição é um atrativo em potencial para produção de bio-óleo devido a alta volatilidade e reatividade através da conversão térmica (OMAR et al.,2011). O alto teor de lignina presente na biomassa e as condições operacionais do processo, estão relacionados com a produção de compostos fenólicos (MANTILLA et al., 2016) Assim, sugere-se que resíduos de vegetais comportam-se como excelentes produtos para geração de bioenergia.

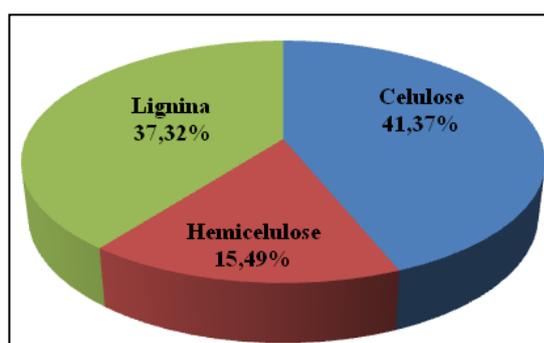


Figura 09- Análise lignocelulósica para CSF

De acordo com Yang *et al.* (2005), a celulose é o principal componente da parede celular (40-60%) da biomassa, seguida pela hemicelulose (20-40%) e lignina (10-25%). Contrariamente, os dados da composição química nos CSF não correspondem às faixas descritas, principalmente os teores de hemicelulose. Os resultados obtidos mostram que os teores de seus componentes são modificados. Esta condição pode estar relacionada a diferentes metodologias para quantificação dos componentes da parede celular das biomassas ou por produtos com origem diferentes. Fatores climáticos, solo e região são aspectos que geram também modificação nas propriedades lignocelulosicas da biomassa, resultando em alterações na estrutura química logo, os resíduos gerados a partir da pirólise podem sofrer modificações em sua composição.

Outro fator que evidencia a produção de bio-óleo pode ser observado na Tabela 06 (análise imediata) no qual o teor de voláteis produzidos tendencia à produção de líquido pirolítico. Estudos realizados com casca da amêndoa (Abnisa et al., 2011/13) e cachos vazios de dendê (Sulaiman e Abdullah 2011) mostraram que o alto teor de voláteis é resultado da degradação de hemicelulose e celulose contida na amostra. Neste caso, o carbono fixo é o

sólido restante do processo de volatilização, excluindo as cinzas, sendo esta, derivada predominantemente da lignina, que favorece a produção de carvão. Neste trabalho, a alta percentagem de carbono fixo (10,45%) no CSF, observado na Tabela 06, é um indicativo que os produtos de pirólise apresentarão alto teor de carbono após processo.

Todavia, neste trabalho, o teor de cinzas observado foi de $4,14\% \pm 0,0003$ (Tabela 06), Este valor se encontra na faixa obtida, para cachos de dendê, por Sukiran et al.2009 e Sulaiman e Abdullah (2011) e inferior ao obtido por Mantilla et al. 2014 ao estudar cacho de dendê e bagaço de cana-de-açúcar. Há relato que esse valor tende a evitar que o bio-óleo sofra separação de fases durante o armazenamento devido as reações entre seus componentes (TORRI, 2013). Alguns autores afirmam que o baixo teor de cinza e enxofre são fatores necessários à conversão da pirólise e também ao melhor rendimento em líquidos (CHIARAMONTI, 2007; ONAY, 2007, FIALHO et al., 2019).

Tabela 06- Característica para CSF

Análise elementar (%) b.s		Análise Imediata (%)b.s	
C	50,24±0,49	Umidade	3,92±0,44
H	8,06±0,16	Voláteis	81,49±0,97
N	0,65±0,035	Carbono Fixo	10,45±1,08
S	0,62±0,38	Cinzas	4,14±0,0003
O	36,29±1,09	Umidade	3,92±0,44
PCS (MJ/kg)	19,34±1,26	PCI (MJ/kg)	17,69
Fórmula empírica	CH _{1,93} O _{0,54} N _{0,01} S _{0,004}	-	-

O teor de cinzas da biomassa é um fator importante que afeta a eficiência, o rendimento dos produtos de pirólise e os tipos de compostos gerados. Sabe-se que, elementos inorgânicos (K, Ca, Mg, P, Si) podem catalisar algumas reações de decomposição do processo formando fuligem de carvão, que acaba difundindo no bio-óleo, como partículas submicrométricas suspensas afetando também sua qualidade (TORRI, 2013; FIALHO et al., 2019). Em altos teores pode ser prejudicial ao seu uso como biocombustível, uma vez que os elementos inorgânicos não participam do processo de combustão. Consequentemente gera o desgaste do equipamento utilizado na conversão de energia devido a sua ação abrasiva, que em longo prazo pode causar corrosão (TORRI, 2013; FIALHO et al., 2019).

Neste trabalho, os principais componentes elementares para biomassas lignocelulósicas presentes no CSF são carbono (C) e oxigênio (O), de valores elevados, com percentagem de

50,24% e 36,29%, respectivamente. O teor de hidrogênio (H) foi de 8,06%, o teor de nitrogênio (N) foi de 0,65% e o teor de enxofre (S) foi de 0,62%. A razão entre os átomos de CHNOS em relação ao C para CSF está de acordo com a fórmula empírica $\text{CH}_{1,93}\text{O}_{0,54}\text{N}_{0,01}\text{S}_{0,002}$.

As razões H:C; O:C fornecem informações relevantes quanto ao potencial emprego da biomassa na produção de biocombustíveis. Elevados teores de O e H comparados ao teor de carbono, reduz o valor energético de um dado combustível, devido a menor quantidade de energia contida nas ligações C-O e C-H em relação as ligações C-C (MACKENDRY, 2002). Neste estudo os percentuais de O e H são inversamente proporcionais o que pode contribuir na qualidade do biocombustível. No entanto, para que o bio-óleo desta biomassa apresente potencial energético segundo Demirbas (1996), este deverá conter PCS alto, o que provavelmente ocorrerá devido a fragmentação das macromoléculas em moléculas com maior potencial energético das ligações C-C. O autor destaca ainda que o PCS de biomassas em geral, situa-se entre 14 e 21 MJ/kg e que este é influenciado positivamente pelos teores de carbono e hidrogênio.

O poder calorífico do CSF apresenta valores semelhantes aos observados por outros autores (ABNISA, 2013/11; SULAIMAN e ABDULLAH, 2011; SUKIRAN et al, 2009; ZANZI¹ et al., 2002).

4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

A degradação térmica do CSF por TG e a análise da derivada – DTG, apresentam comportamento semelhante para as diferentes taxas de aquecimento 2; 2,5; 5; 10; 15 e 20^oC/min. As curvas TG/DTG da biomassa apresentam três regiões distintas de perda de massa denominadas de I, II e III, (Figura 10).

A região I é caracterizada pelo processo endotérmico onde a amostra libera água e os compostos voláteis leves necessitam de energia para serem retirados. O baixo teor de umidade na amostra de CSF resulta em uma baixa perda de peso, que variou de 1,7 – 3,45%. Os componentes liberados pelo CSF foram similares aos observados por Roque Diaz (1985), El Sayed e Mostafa (2014) e Lima (2018), porém a temperatura atribuída neste trabalho foi menor, o que sugere uma eficácia na obtenção de produtos.

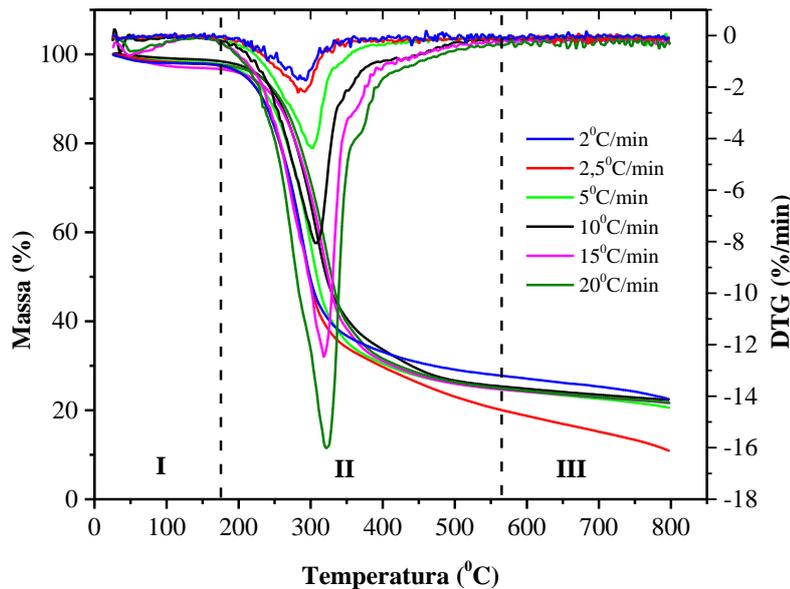


Figura 10- Curva experimental de TG/DTG a diferentes taxas de aquecimento, caracterizando três estágios, I: 25-180°C. II: 180-580°C. III acima de 580°C

A região II se destaca pela presença de um pico característico na curva DTG, possivelmente devido à sobreposição das reações de degradação da hemicelulose e celulose e início da degradação da lignina. É observado uma maior perda de massa (70 – 78%), onde grupos que apresentam oxigênio na sua estrutura como: hidroxila, metoxila e carboxila degradam e compostos como CO, CO₂, H₂O, hidrocarbonetos e o produto intermediário da celulose, o levoglucosan são formados. Sabe-se que a degradação da celulose é resultado da quebra das ligações fracas da estrutura polimérica da biomassa, formando uma estrutura mais forte e estável (Roque-Diaz, 1985).

A região III é caracterizada principalmente pela degradação da lignina sem picos característicos, há uma pequena decomposição entre 580°C - 800°C que pode ser atribuído à conversão do resíduo carbonáceo formado durante a pirólise. Considera-se também que a perda de massa é menor que a segunda região (3 – 9%) e corresponde ao fim da degradação da celulose, dos voláteis mais pesados, da quebra de ligações C-C e formação de carvão. Aspecto similar foi verificado por El Sayed e Mostafa (2014). Porém, ressalta-se que a degradação foi total.

A estabilidade térmica do CSF entre 25-180°C e a degradação térmica entre 180-580°C, apresentou semelhança com outros tipos de resíduos de biomassa. Havendo indicação que o CSF, apresenta potencial para uso como fonte de energia renovável.

Evidencia-se que com o aumento da taxa de aquecimento do CSF há um deslocamento das curvas para a direita conforme esperado bem como, o aumento da taxa de perda de massa, mantendo o aspecto semelhante entre as curvas (Figura 11), fato confirmado na região II. Assim em uma dada fração mássica a temperatura atingida é crescente. Desse modo, as altas taxas de aquecimento de CSF produzem mais líquido, maior fragmentação da biomassa, mais gases e menos carvão.

As curvas praticamente se sobrepõem, resultado de uma possível combinação entre reações de decomposição. Esse comportamento assemelha-se aos resultados apresentados por Tibola (2019).

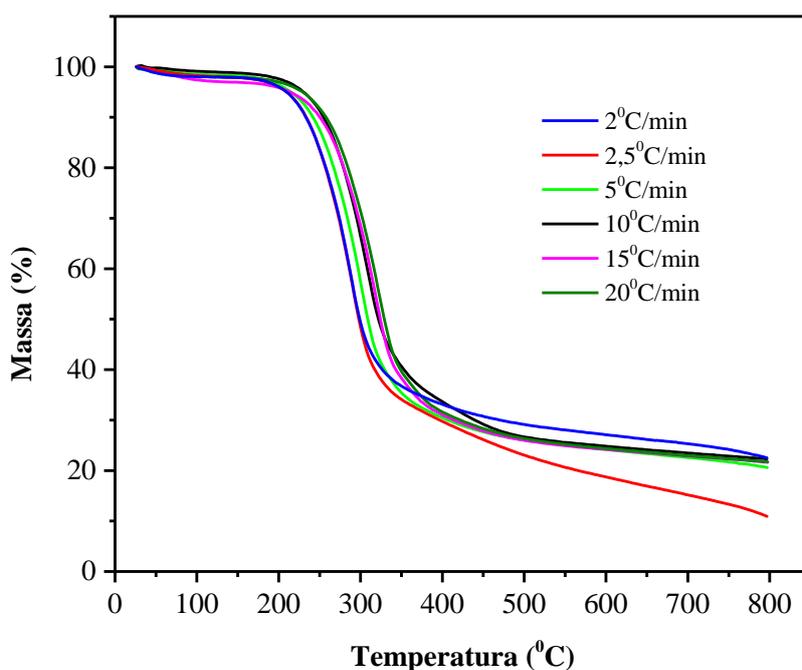


Figura 11- Perfil de degradação da massa de CSF a diferentes taxas de aquecimento

Através da curva TG para o CSF, observa-se que a perda de peso independe da taxa de aquecimento, pois, a variação da taxa não modifica a forma das curvas, porém, a temperatura de perda de peso máximo mostrou um aumento com altas taxas de aquecimento.

4.2.1 Influência da taxa de aquecimento

Um dos parâmetros relevantes que influencia a degradação das biomassas é a taxa de aquecimento (Figura 12) que junto com os dados de perda de massa correspondentes são mostrados na Tabela 07.

Tabela 07- Valores da taxa de aquecimento para análise termogravimétrica (TG/DTG).

β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	T_{IN} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{FIN} ($^{\circ}\text{C}$)	T_p ($^{\circ}\text{C}$)	T_p (K)	$1000/T_p$ (K)	$\text{Ln}(\beta/T_p^2)$
2	130	410	290,4	564	1,7730	-11,9769
2,5	130	430	290,4	564	1,7730	-11,7538
5	182,5	362,92	303,2	576,35	1,7351	- 11,104
10	190	382,52	308	581,15	1,7236	- 10,4274
15	193,4	394,20	319	592,15	1,6887	- 10,0595
20	204,4	395	321,4	595	1,6807	- 9,7814

Taxa de aquecimento (β), Temperatura inicial (T_{IN}), temperatura final (T_{FIN}), temperatura máxima de degradação (T_p)

O pico de perda de peso no CSF ocorre na temperatura mais alta com o aumento da taxa de aquecimento. A temperatura máxima de degradação (T_p), caracterizada pelo pico de maior amplitude da curva DTG, manteve-se constante sob taxas menores (2 e $2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$), indicando ausência de alteração. Este comportamento ocorre devido a variação da taxa ($0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) ser insuficiente para ocasionar aumento de energia, evitando assim o deslocamento de pico.

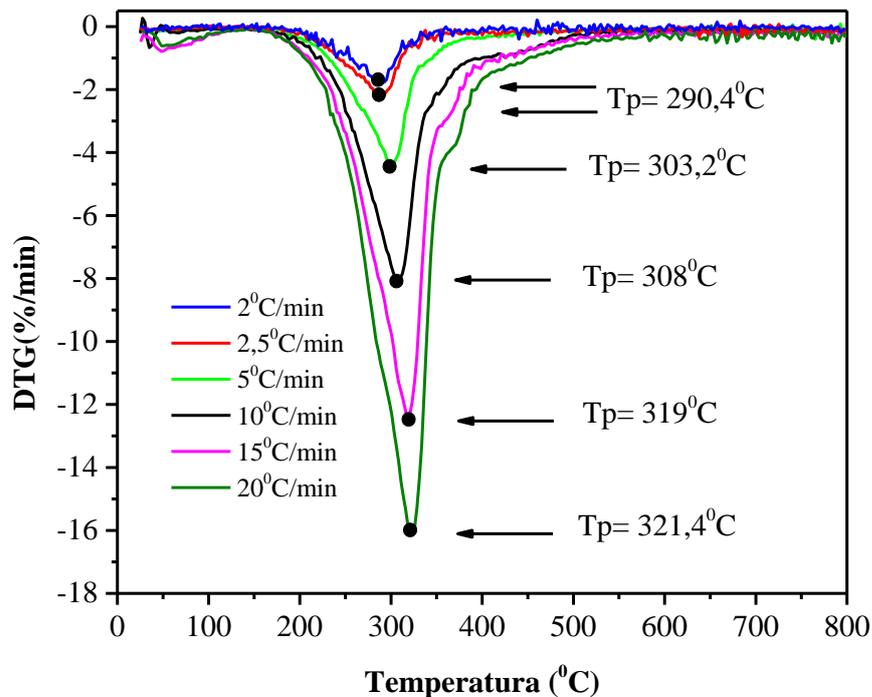


Figura 12- Influência da taxa de aquecimento e temperatura máxima de degradação (T_p) do CSF

Para as demais taxas, a variação de T_p é ocasionada pelo aumento, da energia fornecida e da taxa de aquecimento, facilitando a transferência de calor e favorecendo a pirólise. A alteração na biomassa de acordo com a taxa de aquecimento foi observada por outros autores (NASCIMENTO, 2012; CHAGAS, 2016). Para o CSF quanto maior a taxa de aquecimento, mais rápido é a perda de massa e a pirólise.

4.3 ANÁLISE CINÉTICA

Os parâmetros da modelagem cinética como energia de ativação e o fator pré-exponencial representam a energia necessária para que uma reação tenha início e a rapidez com que ela ocorre, respectivamente. Assim, quanto menor a energia de ativação e maior o fator pré-exponencial, mais rápido será o desenvolvimento da reação (LUANGKIATTIKHUN, TANGSATHITKULCHAI, TANGSATHITKULCHAI, 2008).

A energia de ativação ($E_a = 186 \text{ KJ/mol}$) do CSF foi calculada de acordo com a equação 20, aplicando o valor do coeficiente angular (obtido pela inclinação da reta- Fig.13) e a constante dos gases ($8,314 \text{ J/mol}$). O fator pré-exponencial obtido a partir da Eq.19, foi de $7,5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, a equação da reta foi de $Y = -22,37 X + 27,84$ e o valor de $R^2 = 0,956$. Ressalta-se que a reação de degradação do CSF foi considerada de 1ª ordem.

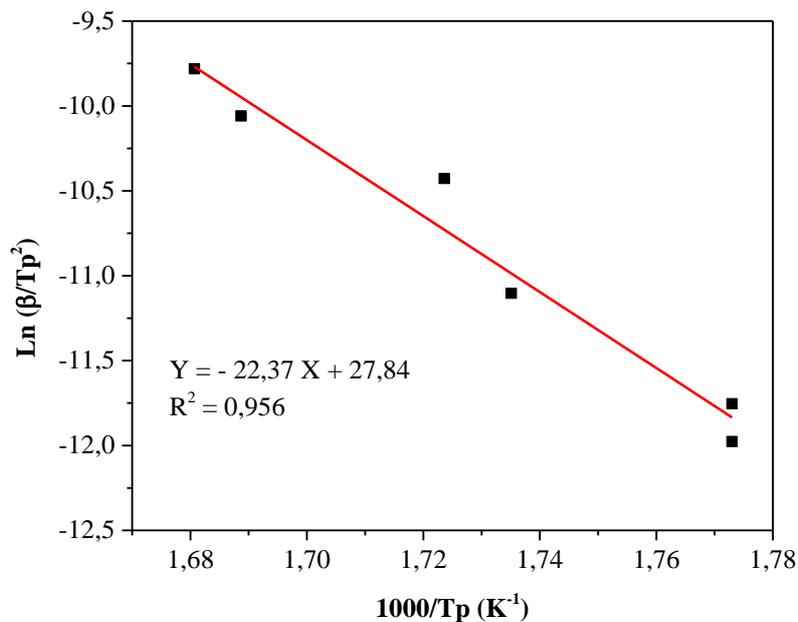


Figura 13- Equação da reta para o CSF

Os dados obtidos estabelecem que o aumento da E_a esta relacionada com a taxa de transferência de calor, pois, quanto maior a taxa, mais lento é o aquecimento. Esse

comportamento também foi observado em Nascimento (2012). Os valores das colunas $\ln(\beta/Tp^2)$ e $1/Tp$ apresentados na Tabela 08 foram relacionados graficamente, e por regressão linear foi determinada a equação da reta, bem como o coeficiente de correlação (R^2), com ajuste de 0,956. Assim, conforme observado, o método Kissinger apresentou excelente coeficiente de determinação, indicando a confiabilidade de dados obtidos.

4.4 ANÁLISE DA MATRIZ DE EXPERIMENTOS

Os valores para as respostas rendimento em líquido (R_{LIQ}), em gás (R_{GAS}) e em sólido (R_{SOL}) obtidos após processo de pirólise do CSF, estão dispostos na matriz de experimentos (Tabela 08). Para o processo de pirólise os níveis inferior (-1) e superior (+1), estabelecidos para a temperatura (T) foi de 500⁰C e 700⁰C e para o fluxo de nitrogênio (N_2) foi de 0,3 L/min e 0,5 L/min. O nível intermediário, ou ponto central, foi de 600⁰C para T e 0,4 L/min para N_2 . Os pontos axiais estimados para T foi de 459⁰C para o menor nível e 741⁰C para o maior nível; para o fluxo de gás foi de 0,259 L/min para o menor nível e 0,541L/min para o maior nível.

Tabela 08- Matriz de experimentos dos CSF com o rendimento dos produtos de pirólise

Corridas	Variáveis originais		Variáveis codificadas		Variáveis de resposta		
	T (°C)	N_2 (L/min)	X_1	X_2	R_{LIQ}	R_{GAS}	R_{SOL}
1	500	0,3	-1	-1	39,93	19,22	40,84
2	700	0,3	+1	-1	41,61	29,15	29,24
3	500	0,5	-1	+1	40,94	27,03	32,02
4	700	0,5	+1	+1	31,78	40,08	28,14
5	459	0,4	-1,41	0	37,46	17,95	44,58
6	741	0,4	+1,41	0	34,99	37,08	27,92
7	600	0,259	0	-1,41	43,57	26,92	29,51
8	600	0,541	0	+1,41	40,00	27,41	32,58
9	600	0,4	0	0	43,87	25,35	30,78
10	600	0,4	0	0	45,29	24,15	30,56
11	600	0,4	0	0	41,68	25,12	33,18
12	600	0,4	0	0	41,99	28,00	30,00
13	600	0,4	0	0	38,59	27,75	33,65

As variáveis codificadas estão relacionadas com as originais através das equações 25 e 26.

$$X_1 = \frac{T - 600}{100} \quad \text{Eq.25}$$

$$X_2 = \frac{N - 0,4}{0,1} \quad \text{Eq. 26}$$

A partir dos resultados efetua-se análise de Variância (ANOVA) e propõem-se modelos polinomiais estatísticos onde se obteve os efeitos e as interações que as variáveis independentes exerceram nas respostas. As análises foram realizadas considerando um nível de significância de 95%.

4.4.1 Análise de variância (ANOVA) e modelos polinomiais

A Tabela 09 (A-C) refere-se às respostas R_{LIQ} (X_1^2), R_{GAS} (X_1 e X_2) e R_{SOL} (X_1 e X_1^2) e variáveis influentes, respectivamente. O teste de falta de ajuste, indicado na tabela, consiste em uma medida de falha que o modelo pode apresentar ao predizer as respostas obtidas nos dados experimentais e o coeficiente R^2 representa a proporção de variabilidade em torno da média que é explicada ou descrita pela equação de regressão logo, a análise do teste F quanto à falta de ajuste foi satisfatória, indicando que não é significativo para as respostas R_{LIQ} , R_{GAS} e R_{SOL} , respectivamente, pois, o valor de F calculado segundo a estatística de Fischer é de 10,69. O comportamento obtido pelo teste F foi confirmado pela análise descritiva P, confirmando a significância das variáveis X_1^2 em líquidos (R_{LIQ}), X_1 e X_2 para os rendimentos de gás (R_{GAS}) e X_1 e X_1^2 em sólidos (R_{SOL}).

Tabela 09- ANOVA para as respostas R_{LIQ} , R_{GAS} e R_{SOL}

Efeitos	DF	Rendimento em Líquido (A)				Rendimento em Gás (B)				Rendimento em Sólidos (C)			
		SS	MS	F	p	SS	MS	F	p	SS	MS	F	p
X_1	1	15,067	15,067	2,349	0,200	312,84*	312,847*	107,373*	0,0005*	190,404*	190,404*	69,193*	0,001*
X_1^2	1	68,606*	68,606*	10,699*	0,030*	8,490	8,490	2,914	0,162	28,815*	28,158*	10,471*	0,031*
X_2	1	24,062	24,062	3,752	0,124	47,335*	47,335*	16,246*	0,015*	3,919	3,919	1,424	0,298
X_2^2	1	0,8801	0,880	0,137	0,729	6,009	6,009	2,062	0,224	2,273	2,273	0,826	0,414
X_1 e X_2	1	29,376	29,376	4,581	0,099	2,433	2,4336	0,835	0,412	14,899	14,899	5,414	0,080
Falta de ajuste	3	4,080	1,360	0,212	0,883	47,340	15,780	5,416	0,068	36,07	12,026	4,370	0,094
Erro puro	4	25,648	6,412	-	-	11,654	2,914	-	-	11,007	2,751	-	-
Total	12	166,85	-	-	-	434,50	-	-	-	290,01	-	-	-

A partir dos resultados da ANOVA, (Tabela 09) e utilizando o método dos mínimos quadrados com sub-rotina *quasi*-Newton do software Statistica 7.0, foram obtidos os coeficientes de regressão (Tabela10) das variáveis de entrada e suas respectivas combinações para as respostas desejadas (modelo completo).

Tabela 10- Coeficientes de regressão para os modelos propostos

Variáveis	R _{LIQ}	R _{GAS}	R _{SOL}
	Coef. ± Erro	Coef. ± Erro	Coef. ± Erro
Média	42,2850 ± 1,1324	26,0704 ± 0,7633	31,6366 ± 0,7418
X ₁	- 1,3744 ± 0,8966	6,2627 ± 0,6044	- 4,8858 ± 0,5874
X ₁ ²	- 3,1538 ± 0,9642	1,1095 ± 0,6499	2,0439 ± 0,6316
X ₂	- 1,7368 ± 0,8966	2,4361 ± 0,6044	- 0,7010 ± 0,5874
X ₂ ²	- 0,3572 ± 0,9642	0,9335 ± 0,6499	- 0,5741 ± 0,6316
X ₁ X ₂	- 2,71 ± 1,2661	0,78 ± 0,8535	1,93 ± 0,8294

Os modelos polinomiais de segunda ordem foram desenvolvidos com variáveis codificadas para as respostas em líquido (R_{LIQ}), gás (R_{GAS}) e sólido (R_{SOL}) representadas pelas equações 27, 28 e 29, respectivamente. A verificação da qualidade dos modelos foi baseada na análise de resíduos, que apresentaram comportamento aleatório e ausência de discrepância, e em conformidade com premissas estatísticas adequadas, tais como: independência e normalidade.

$$R_{LIQ} = 42,2850 - 1,3744X_1 - 1,7368X_2 - 3,1538X_1^2 - 0,3572 X_2^2 - 2,71X_1X_2 \quad \text{Eq.27}$$

$$R_{GAS} = 26,0704 + 6,2627 X_1 + 2,4361X_2 + 1,1095X_1^2 + 0,9395 X_2^2 + 0,78X_1X_2 \quad \text{Eq.28}$$

$$R_{SOL} = 31,6366 - 4,8858X_1 - 0,7010 X_2 + 2,0439X_1^2 - 0,5741 X_2^2 + 1,93 X_1X_2 \quad \text{Eq.29}$$

Os modelos exibidos para as respostas R_{LIQ}, R_{GAS} e R_{SOL} apresentaram coeficientes de determinação R² igual a 82,18%; 86,42%; 83,76% respectivamente.

4.4.2 Análise de Resíduos

Os modelos apresentados pelas equações 27, 28, 29 podem ser usados como uma ferramenta para a melhoria do rendimento no processo de pirólise e para calcular a resposta esperada para cada uma das condições dos experimentos. Se os mesmos apresentam todos os termos necessários para prever a resposta, a diferença entre os valores experimentais e os estimados, ou seja, os resíduos deverão estar centrados em zero, tender a uma distribuição normal e não poderão variar em função da resposta prevista e nem haver correlação com as variáveis independentes ou sequência temporal dos experimentos. Alguns dos testes que devem ser aplicados para verificar a validade das suposições acima, segundo CARPINETTI (1996), consistem na análise do gráfico de probabilidade normal dos resíduos *versus* sequência temporal ou realização dos testes experimentais.

Nos dados de probabilidade dos resíduos (Fig. 14 A-C) a distribuição normal mostra para os rendimentos que o ajuste foi excelente, pois os pontos experimentais encontram-se próximos à linha de normalidade.

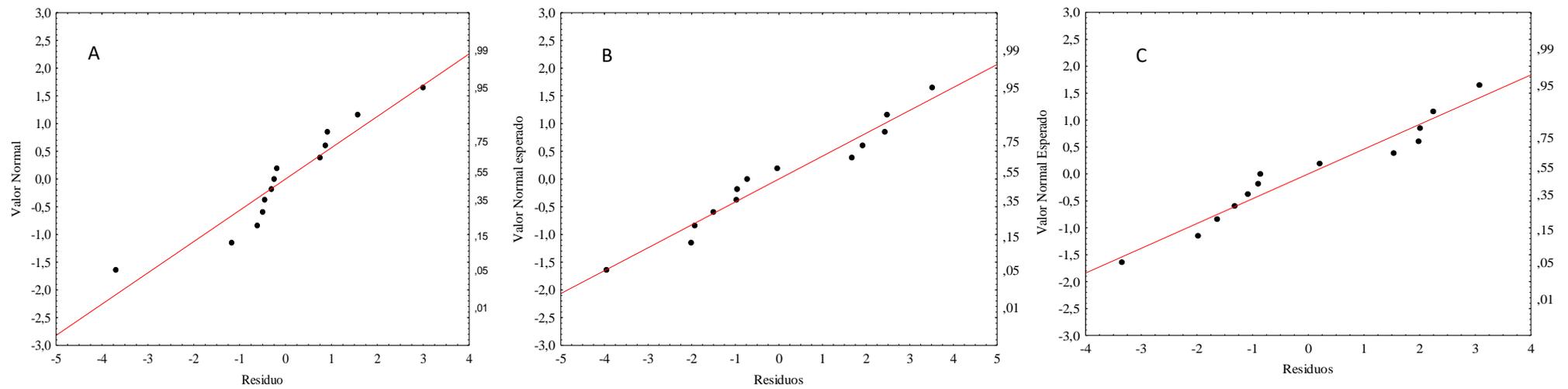


Figura 14- Teste de probabilidade normal dos resíduos para R_{LIQ} (A), R_{GAS} (B) e R_{SOL} (C) respectivamente.

A análise de resíduos realizada é apresentada nas figuras abaixo (Figs. 15A-C) respectivamente. Observam-se resíduos baixos e sua distribuição em torno do zero apresenta comportamento aleatório, mostrando independência dos valores preditos e observados, respectivamente.

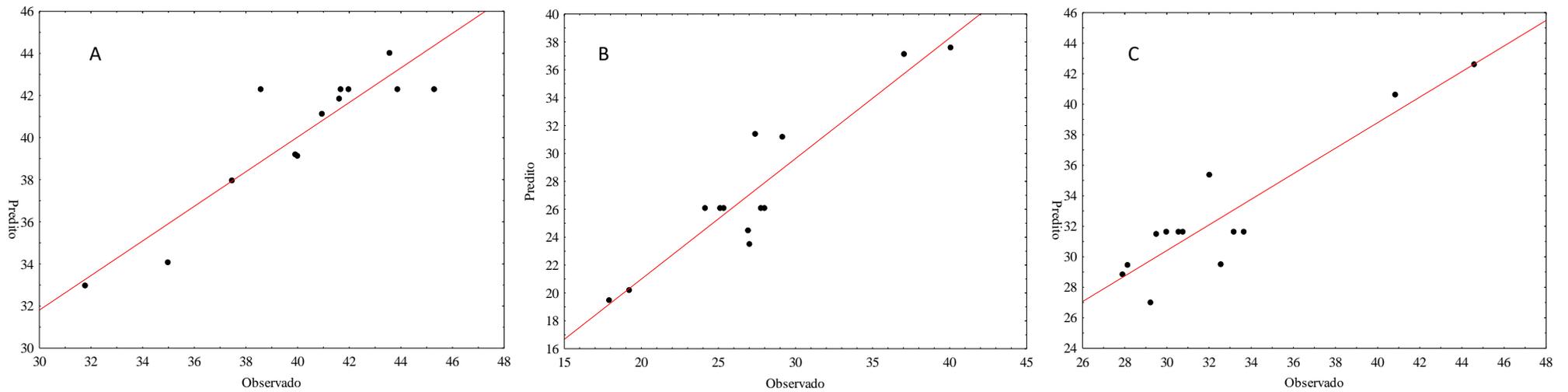


Figura 15- Análise dos resíduos (Predito x Observado) para R_{LIQ} (A), R_{GAS} (B) e R_{SOL} (C) respectivamente.

A análise de superfície de resposta para as variáveis rendimentos R_{LIQ} , R_{GAS} e R_{SOL} são apresentadas na Figura 16 (A-C) a fim de avaliar a condição ótima.

Observa-se que a otimização para a variável R_{LIQ} ocorre entre 0,2 e 0,4, ou seja, quando X_1 tende a valores mais altos. Esse comportamento é devido à eliminação dos componentes majoritários da biomassa durante a pirólise, consequentemente os voláteis mais pesados sofrem condensação. Para resposta R_{GAS} as variáveis estudadas mostraram-se influentes no melhoramento do rendimento, ao observar a Figura 18B,

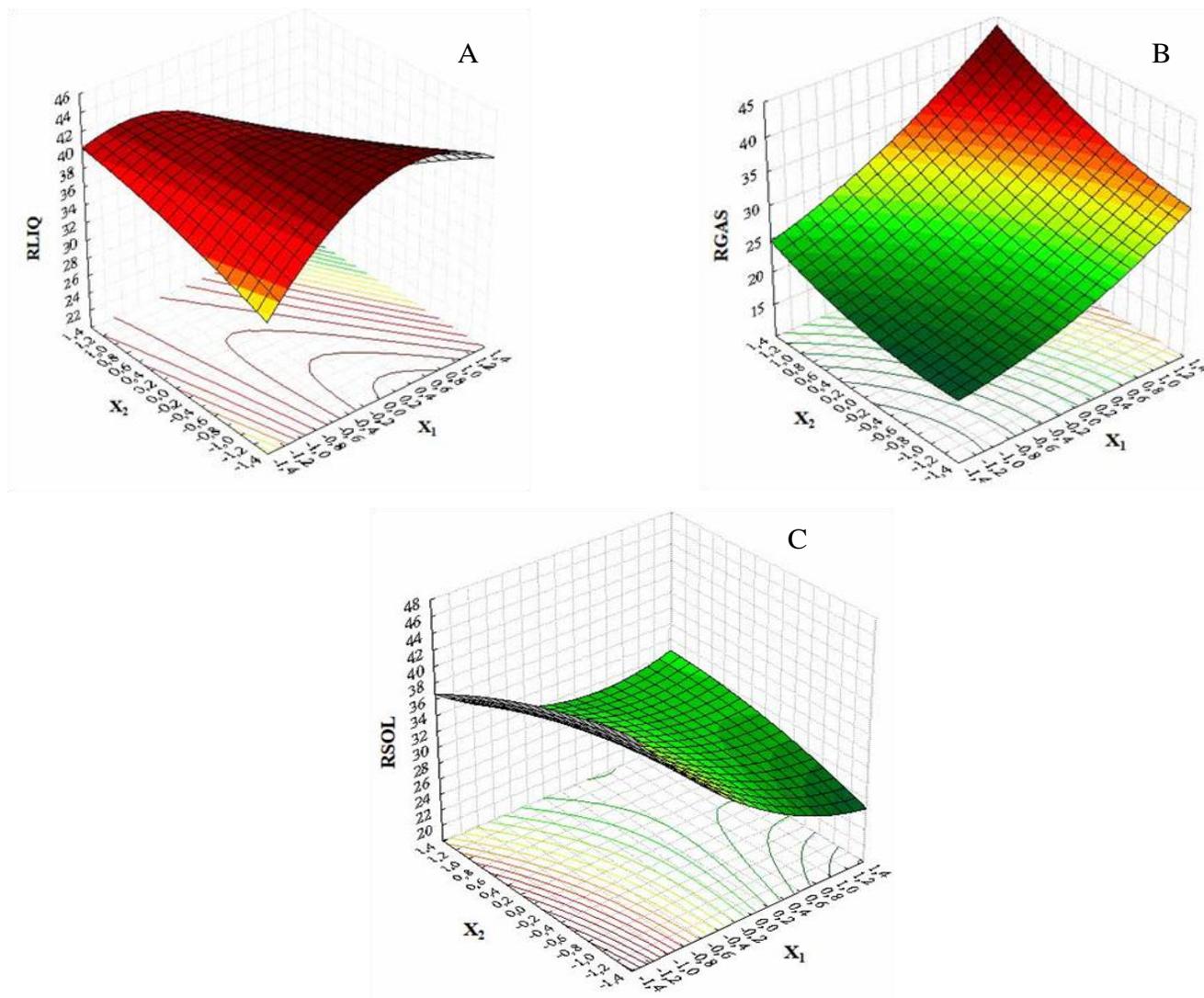


Figura 16- Análise de Superfície para as resposta R_{LIQ} (A), R_{GAS} (B), R_{SOL} (C)

o melhor comportamento ocorre quando as variáveis X_1 e X_2 tendem a valores máximos, nessas condições, os gases se formam devido ao craqueamento secundário dos vapores de pirólise ocorridos na faixa de 550⁰C- 600⁰C. Esse comportamento foi observado em Onay (2007).

O menor resultado para R_{SOL} , comportamento desejável ocorre quando X_1 tende a valores máximos. Os rendimentos em carvão diminuem com o aumento da temperatura devido a decomposição primária da biomassa a altas temperaturas ou devido a decomposição secundária dos resíduos de carvão.

4.5 ESTIMATIVA DA CONDIÇÃO ÓTIMA DO PROCESSO DE PIRÓLISE DE CSF

A determinação do ponto ótimo em função das restrições nas variáveis operacionais de entrada, conhecido como “Função desejabilidade”, está baseada na literatura (DERRINGER e SUICH, 1980; BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2007).

Para os dados numéricos necessários à otimização do processo de pirólise são especificados os limites mínimo/inferior (LI), mediano (LM) e superior (LS), fator de grade 5, bem como os expoentes s e t que determinam o valor médio desejado. Os valores são descritos entre 0 e 1 onde, 0 representa um valor indesejado e 1 o mais desejado (Tabela 11).

Tabela 11- Parâmetros de otimização do processo de pirólise em CSF

Resposta/Rendimento	LI	LM	LS	s	t
Líquido (R_L)	31,78 (0)	38,53 (0)	45,29 (1)	5	3
Sólidos (R_S)	27,92 (1)	36,25 (0)	44,58 (0)	5	3
Gás (R_G)	17,95 (1)	29,01 (0)	40,08 (0)	5	3

Limites mínimo/inferior (LI), mediano (LM) e superior (LS)

As condições ótimas (Figura 19), para obtenção do coeficiente de Desejabilidade Global de 92,44% indica um ajuste da otimização, mostrando que as condições operacionais alcançadas $X_1= 0,282$ e $X_2= -1,41$, temperatura de pirólise de 628,2⁰C e o fluxo de nitrogênio de 0,259 L/min respectivamente são as mais adequadas dentro do domínio experimental. Esse valor é considerado excelente segundo LAZIC (2004). Assim, descreve-se que o CSF nessas condições possui os rendimentos de 44,46% para líquidos, 29,5% para sólidos e 26,04% para gás.

Com os parâmetros obtidos na desejabilidade global, um novo ensaio experimental foi realizado assumindo as condições previstas. Logo, novos valores experimentais para líquido, sólido e gás foram obtidos (Tabela 14) aproximando-se dos pronunciados pela função desejabilidade, sendo indicativo da validação dessa técnica de otimização simultânea.

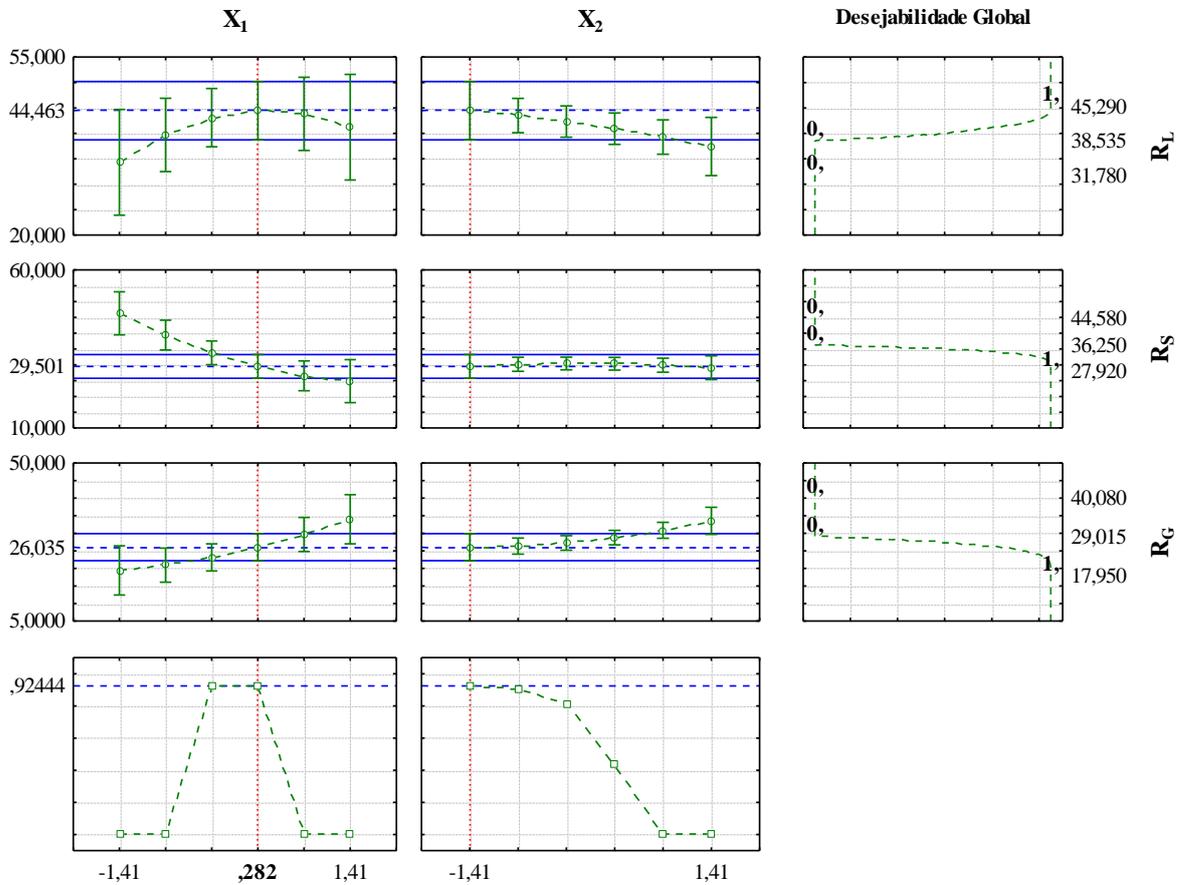


Figura 17- Perfis para valores preditos das desejabilidades individual e global na otimização do processo de pirólise .

A comparação entre os valores preditos pela função e observados experimentalmente são verificados abaixo (Tabela 12).

Tabela 12- Comparação entre resultados preditos e experimentais

Resposta/Rendimento	Desejabilidade	Valores Experimentais
Líquido (R_L)	44,46	44,59
Sólidos (R_S)	29,50	27,52
Gás (R_G)	26,04	27,89

4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE

A Tabela 13 apresenta os resultados de análise para os produtos de pirólise otimizados. O bio-óleo apresenta poder calorífico (24,48MJ/Kg) superior ao obtido por Zhang et al (2005), que ao trabalhar com serragem, obteve como resultado 21,3 MJ/Kg, e superior, e por Chen e Lin (2016) que trabalharam com OFP (fibra da palma). Segundo esses autores e Bertero et al, (2012), o baixo poder calorífico se dá devido a grande quantidade de água e concentração de oxigênio contida no bio-óleo, logo, para que ele seja utilizado como biocombustível, é necessário o seu melhoramento através da redução desses parâmetros.

Tabela 13- Propriedades dos produtos líquidos de pirólise

# Análise #	BIO-ÓLEO	FRAÇÃO AQUOSA	BIOCARVÃO	
pH	3,35	4,8	Umidade (%)	6,43±0,14
Massa específica (kg/m ³)	1150±0,002	997	Voláteis (%)	26,78±0,49
Teor de água (%)	3,68± 0,07	-	Carbono Fixo (%)	54,71±0,5
Viscosidade (cSt)	5,64±0,03	1	Cinzas (%)	12,07±0,25
C	69,21±0,25	44,52±0,17		73,87±1,01
H	9,70±0,28	7,47±0,14		4±0,12
N	0,97±0,11	4,07±0,06		1,35±0,36
O*	20,13±0,43	43,94±0,25		20,79±0,77
H/C	1,68	2,01		0,65
O/C	0,22	0,74		0,21
PCS MJ/kg	24,48±0,34	-		19,27±0,17
PCI MJ/kg	22,51	-		18,46
Fórmula empírica	CH _{1,68} O _{0,21} N _{0,01}	CH ₂ O _{0,74} N _{0,07}	CH _{0,65} O _{0,21} N _{0,01}	-

*Por diferença

Através das fórmulas empíricas, é possível observar claramente uma modificação nas características químicas da biomassa original para os produtos líquidos e sólidos, à medida que a proporção de átomos de C, H, O é alterada na composição elementar. Observa-se que houve uma redução na relação H:C, porém, houve uma redução mais significativa na relação O:C, tanto para líquido quanto para sólidos, indicando uma diminuição na percentagem de oxigênio contribuindo para melhora das características

do líquido para uso como combustível. Para Tavares (2016), quanto menor a relação O:C e maior a relação H:C, mais energia contém a biomassa logo, maior o PCS.

Segundo o diagrama de Van Krevelen (ASADULLAH et al., 2007), combustíveis líquidos como diesel e gasolina tem relação H:C de 1,5 -2,0 e relação O:C próximo ao zero.

O bio-óleo do CSF apresentou teor de água abaixo do encontrado na literatura (ABNISA et al 2011/13; SEN e KAR, 2011; SIPILÃ et al, 1998; IMAM e CAPAREDA 2012; BERTERO, 2012; MARTINS et al, 2007). Porém, Mantilla et al (2014) ao fazer um estudos comparativo entre bagaço de cana e CSF obteve 3,94% de teor de água como resultado, um valor próximo ao obtido no presente trabalho. Para uso em maquinas a diesel, o teor de água deve estar abaixo de 30%, de forma a diminuir a emissão de partículas e prevenir o atraso de ignição e separação de fases (OASMAA et al., 2005; OASMAA e CZERNIK 1999). Mas deve haver uma quantidade mínima presente para limitar a emissão de NOx e garantir uma distribuição uniforme de temperatura nos cilindros.

Alguns autores relatam que o teor de água no bio-óleo é proveniente das reações de desidratação exotérmica durante o estágio inicial (100-300⁰C) do processo de pirólise (BERTERO et al, 2012; ABNISA, 2013). Porém, outros descrevem que o teor de água é derivado da umidade original da matéria prima e dos produtos de desidratação formados na reação de pirólise e durante o armazenamento (QI et al., 2007).

Em se tratando da viscosidade do bio-óleo do CSF foi observado um valor de 5,64 cSt. Imam e Capareda (2012) obtiveram resultado superior a este trabalho (10 cSt) e afirmam que a viscosidade pode ser reduzida pelo alto conteúdo de água, baixo teor de água insolúvel e presença/adição de álcool. Sen e Kar (2011) obtiveram valor maior (63,42 cSt) ao trabalhar com sementes de cominho. Desse modo, os CSF possuem condições favoráveis à obtenção de bio-óleo.

O bio óleo contém uma grande quantidade de componentes polares oxigenados e por essa razão é considerado um composto termicamente instável, a fase oleosa apresenta baixa miscibilidade com hidrocarbonetos, mas dissolve-se bem em metanol devido a grande quantidade de grupos hidroxila. Além disso, a polimerização inicia-se quando aquecido a partir de 120⁰C (CHEN e LIN, 2016).

Neste trabalho, o bio-óleo apresentou pH alto (3,35) indicando que os óleos apresentam altas concentrações de compostos ácidos, resultante da degradação de hemicelulose e lignina durante a pirólise. Esta acidez deixa o bio-óleo muito corrosivo e

extremamente severo a altas temperaturas, havendo a necessidade de melhoramento antes de utilizá-lo. Dados similares foram observados por Abnisa et al. (2013) e Qi et al. (2007) em estudos de biomassa.

Em função da diferença de densidade da fase aquosa (997 kg/m^3) e da fase oleosa (1150 kg/m^3), as duas fases foram separadas por centrifugação.

Com relação ao bio carvão, observa-se que o conteúdo de carbono existente aumentou consideravelmente enquanto que hidrogênio e oxigênio diminuíram. Esse comportamento é ocasionado pela quebra das ligações fracas existente no bio-carvão tornando sua estrutura carbonácea. Fato evidenciado também por Iman e Capareda (2012).

O poder calorífico do bio carvão está muito próximo ao da biomassa, porém, os valores de carbono fixo do bio carvão apresentou um aumento 5,23 vezes maior que a biomassa, sendo um bom indicador de uso como fertilizante ou condicionador de solo.

4.7 ANÁLISE DE FTIR

A análise dos espectros de infravermelho em CSF (Figura 18, Tabela 14) estabeleceu características antes (CSF) e após pirólise (bio-óleo, fração aquosa, carvão).

As características no CSF revelou uma banda de absorção na faixa $3600\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$, indicando a presença de hidroxila. Grupos metil e metileno (alcanos e alcenos) são observados pelo aparecimento de estiramento C-H na faixa entre 3000 e 2800 (bandas em 2916 e 2849 cm^{-1}) e pela deformação entre 1450 e 1350 (duas bandas 1380 e 1458 cm^{-1}). A deformação C=O, com absorção em 1737 cm^{-1} , é indicativa da presença de grupos cetona, ácido carboxílico ou aldeídos; entre 1280 e 1200 cm^{-1} encontra-se grupos C-H indicativos de compostos aromáticos (banda 1273 cm^{-1}). As bandas entre 1300 e 1000 cm^{-1} (banda 1045 cm^{-1}) corresponde a presença de alcoóis, ésteres e éteres mostrando as vibrações de estiramento C-O.

O bio-óleo se apresentou como uma mistura complexa de compostos orgânicos com a presença de alcanos, alcenos, oxigenados (cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos) e compostos aromáticos. Os grupos alcanos podem ser visualizados na faixa de $3000\text{-}2850 \text{ cm}^{-1}$ (bandas 2921 e 2849 cm^{-1}) atribuídas à vibração de alongamento de C-Hn. A deformação C = O em 1700 cm^{-1} indica a presença de cetonas, ácido carboxílico ou aldeídos. O estiramento C = C de alcenos encontra-se na faixa de 1680 a 1570 cm^{-1} (faixa de 1588 cm^{-1}). Os grupos alcanos e os grupos aromáticos são

observados pelo alongamento C = C a 1458 cm^{-1} e C-H em 1216 cm^{-1} , respectivamente. Estes compostos são encontrados em óleo de biomassa pirolítica, em baixa concentração. Williams e Nugranad (2000), ao trabalhar com palha de arroz, concluíram que a presença de aromáticos tornou-se mais evidente após a pirólise catalisada por zeólita (ZSM-5). Contrariamente, neste trabalho os aromáticos foram evidenciados sem a presença de catalisadores, o que sugere-se uma maior evidência de grupos funcionais em cacho vazio.

Para a fração aquosa (Figura 18, Tabela 14), a faixa de $3600\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ (banda 3371 cm^{-1}) é caracterizada pela presença de hidroxila superficialmente adsorvida. O estiramento C = O compreendido entre $1750\text{ e }1690\text{ cm}^{-1}$ (duas bandas $1715, 1637\text{ cm}^{-1}$) demonstra a presença de grupos cetona, aldeído ou ácido carboxílico. A 1388 cm^{-1} , o intervalo entre $1475 - 1330\text{ cm}^{-1}$ é indicativo de deformação C-H para alcanos. O intervalo entre $1280\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (banda 1273 cm^{-1}) é atribuído ao alongamento de C-H aromático e terminando no intervalo de $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (banda 1016 cm^{-1}) indicativo de álcoois, ésteres e éteres.

Analisando o bio-carvão (Figura 18, Tabela 14) obtido da pirólise, mudanças significativas foram observadas ao comparar à matéria-prima, indicando a conversão efetiva do CSF no processo de pirólise sob condições ótimas. Faixas discretas são verificadas, no entanto, a mais expressiva pode ser vista em um possível alongamento C = C na faixa de $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ (banda 1559 cm^{-1}) de aromáticos.

Em suma, a comparação dos resultados de FTIR indica que no processo de pirólise ocorre a diminuição da intensidade das bandas em relação aos alcanos e compostos aromáticos além disso, apresentam proporções maiores de unidades estruturais alifáticas. Logo, os produtos de pirólise do CSF são de qualidade por se apresentarem similares ao bio-óleo de outras biomassa (SULAIMAN e ABDULAH, 2011; ABNISA et al., 2011/2013, SEN e KAR, 2011, SANTOS et al., 2015).

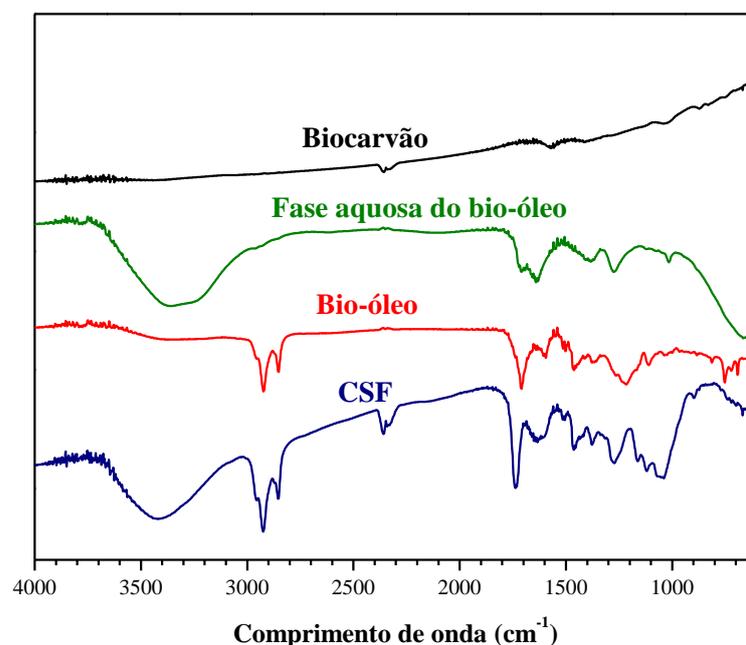


Figura 18- Espectros de FTIR para o CSF e para os produtos de pirólise

Tabela 14- Principais grupos funcionais encontrado nos CSF e nos produtos de pirólise

Fx de freq. (cm ⁻¹)	Frequência (cm ⁻¹)	Grupos	Composto
3050-2800	2921, 2916, 2849	Estiramento C-H	Alcanos
1750-1690	1737, 1715, 1637, 1700	Estiramento C=O	Cetonas, aldeídos, Ac. Carboxílicos
1680-1570	1588	Estiramento C=C	Alcenos
1525-1475	1559	Estiramento do anel C=C	Aromáticos
1475-1330	1458, 1388, 1380	Deformação C-H	Alcanos
1280-1200	1273, 1216	Estiramento C-H	Aromáticos
1200-1000	1045, 1016	Estiramento C-O	Alcool, ésteres, éter

4.8 CARACTERIZAÇÃO POR CG-MS PARA BIO-ÓLEO

Na análise do bio-óleo, classifica-se os compostos em oxigenado aromático (ArO) e não aromático (NAr) (Tabela 15) e observa-se que os produtos em maior quantidade, onde a área do pico é acima que 10%, são: o éster metílico de ácido hexadecanóico (25,57%), Nonano (12,51%), ácido n-hexadecanóico (10,66%) e fenol (10,13%).

Tabela 15- Identificação e quantificação de compostos químicos no Bio-óleo

Composto químico	Fórmula molecular	Massa molecular (g/mol)	Tipo de composto	Área do pico (%)
Nonano	C_9H_{20}	128,2	NAr	12,51
Fenol	C_6H_5OH	94,11	ArO	10,13
Dodeceno	$C_{12}H_{24}$	168,32	NAr	4,53
Octano	C_8H_{18}	114,23	NAr	1,50
3,3 dimetil hexano	C_8H_{18}	114,23	NAr	1,44
2,7 dimetil undecano	$C_{13}H_{28}$	184,37	NAr	1,83
2,4 dimetil undecano	$C_{13}H_{28}$	184,37	NAr	10,03
Noneno	C_9H_{18}	126,24	NAr	0,92
n-heptadecanol 1	$C_{17}H_{36}O$	256,47	NAr	1,04
2-dodecanona	$C_{12}H_{24}O$	184,32	NAr	3,14
Metil éster ácido hexadecanoico	$C_{17}H_{34}O_2$	270,46	NAr	25,57
Ácido n-hexadecanoico	$C_{16}H_{32}O_2$	256,43	NAr	10,66
Metil éster ácido 7 hexadecenóico	$C_{17}H_{32}O_2$	268,44	NAr	8,25
Metil éster ácido 7-hexadecenoico	$C_{17}H_{32}O_2$	268,44	NAr	4,29
Metil éster ác.hexacosanoico	$C_{27}H_{54}O_2$	410,73	NAr	3,73

Esses principais componentes são compostos que apresentam oxigênio na sua cadeia e sua presença pode ser explicada devido à degradação térmica dos componentes oxigenados existentes no CSF. Enquanto, fenóis e aldeídos são os responsáveis pela instabilidade do bio-óleo; os dois compostos em maior quantidade apresentam característica ácida. Os fenóis são compostos individuais, atualmente vendidos como substância puras ou usados como matéria prima em muitas aplicações industriais por exemplo, produção de resinas adesivas, produtos desinfetantes, aditivos para

combustíveis, antioxidantes alimentares e sabores sintéticos, entre outros (VECINO MANTILLA et al, 2016; FACCINI et al., 2012)

Esse comportamento é resultado da degradação da hemicelulose e lignina durante a pirólise (VECINO MANTILLA et al, 2016; ABNISA et al. 2013; SUKIRAN et al. 2009). Assim, no bio-óleo de CSF, a faixa ácida é o indicativo de altas concentrações de compostos ácidos e fenólicos.

Atualmente, apenas o fenol mostra uma tendência de crescimento significativa, com uma produção mundial estimada de 6 toneladas por ano. Cerca de 99% dessa produção vem da oxidação do cumeno, que é produzido pela reação de benzeno e propeno da refinaria de petróleo. Por outro lado, os fenóis derivados de biomassa poderiam substituir 25-75% do fenol comercial usado na produção de adesivos no futuro. Portanto, a valorização de fenóis contidos no bio-óleo pode ser uma alternativa adequada para reduzir a dependência de fenóis à base de petróleo para a indústria química (VECINO MANTILLA et al, 2016).

Foram observadas no bio-óleo, a presença de grupos alcanos, alcenos, ácidos carboxílicos, cetonas e hidrocarbonetos ramificados. Compostos orgânicos como metil éster ácido hexadecanóico, ácido n-hexadecanóico, 2,4 dimetil undecano, metil éster ácido 7 hexadecenóico, e nonano são considerados promotores de elevação do poder calorífico no bio-óleo em pirólise de CSF devido ao fato de serem provenientes de óleos vegetais existentes no mesmo. Dados similares foram observados por Vecino Mantilla et al. (2014).

4.9 CARACTERIZAÇÃO POR CG-MS PARA FRAÇÃO AQUOSA

De forma análoga os compostos são classificados em aromáticos e não aromáticos. Os componentes majoritários são ciclopropil carbinol (22,87%) e fenol (18,79%).

A fração aquosa (Tabela 16) apresenta compostos derivados da lignina de baixo peso molecular como, por exemplo, seringol (metabólito vegetal), p-cresol (flavorizante), etilguaiacol (agente aromatizante), metoxi-benzenodiol, etc. Em sua totalidade, observa-se a presença de compostos oxigenados, confirmando o resultado da análise elementar, cuja concentração de oxigênio aumentou para 43,94%. Esse comportamento pode ser explicado pela afinidade do oxigênio com o produto aquoso.

Tabela 16- Identificação e quantificação de compostos químicos presentes na Fração Aquosa

Composto Químico	Fórmula molecular	Massa molecular (g/mol)	Tipo de composto	Área do pico (%)
2 metil, 2 ciclopentenona	C ₆ H ₈ O	96,13	NAr	1,09
Butirolactona	C ₄ H ₆ O ₂	86,09	NAr	5,96
3 metil 2ciclopentenona	C ₆ H ₈ O	96,13	ArO	1,60
Fenol	C ₆ H ₆ O	94,11	ArO	18,79
3 ciclohexanona-1,4,5-triol-acarboxílico	C ₇ H ₁₀ O ₆	190,11	NAr	2,99
Ac.2-oxovalérico	C ₅ H ₈ O ₃	160,116	NAr	4,52
3 metil-ciclopentano-1,2-diona	C ₆ H ₈ O ₂	112,128	NAr	4,04
2,3 dimetil-2 ciclopentenona	C ₇ H ₁₀ O	110,15	NAr	0,79
6 metil-7oxabicyclo[4,1,0] 2 hepanona	C ₇ H ₁₀ O ₂	126,15	NAr	2,02
1,6 heptadien-4-ol	C ₇ H ₁₂ O	112,17	NAr	9,98
2 metoxifenol (guaiacol)	C ₇ H ₈ O ₂	124,139	ArO	4,90
Ciclopropil carbinol	C ₄ H ₈ O	72,11	NAr	22,87
Acetato de 1,2,3 propanotriol	C ₅ H ₁₀ O ₄	134,13	NAr	5,16
3 etil-2-hidroxiciclopentenona	C ₇ H ₁₀ O ₂	126,15	NAr	2,62
1,4;3,6- dianidro- α -d-glucopiranosose (levoglucosano)	C ₈ H ₈ O ₄	144	ArO	0,95
3 metoxi-1,2-benzenodiol	C ₇ H ₈ O ₃	140,38	ArO	1,77
4 etil-2 metoxifenol (etilguaiacol)	C ₉ H ₁₂ O ₂	152,19	ArO	0,75
2,6 dimetoxifenol (Siringol)	C ₈ H ₁₀ O ₃	154,16	ArO	7,64
3,5 dimetoxi-4-hidroxitolueno	C ₉ H ₁₂ O ₃	168,99	ArO	0,68
5-metil-1,2,3-trimetoxi- Benzeno	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	182,21	ArO	0,90

Martins et al.(2007) ao estudar os compostos fenólicos encontrados nos produtos líquidos da serragem de eucalipto observou que os mesmos, são formados no intervalo de temperatura de 100 – 300⁰C pela clivagem das ligações C-O-C que interligam as unidades de lignina. Nesse caso CSF após processamento pode gerar subsidio para fins medicamentosos.

4.10 CARACTERIZAÇÃO POR CCDAE PARA O BIO-ÓLEO

As análises cromatográficas por CCDAE permitiram caracterizar o bio-óleo quanto a sua complexidade e composição química desde os compostos voláteis aos não voláteis. Com o uso de reveladores seletivos para ácidos graxos – VAS (vanilina ácido sulfúrico 10%) e para compostos aromáticos – FBS (fast blue salt) foi possível detectar a presença e distribuição dessas classes de substâncias pela cromatoplaça (Figura 19).

No uso da solução de VAS, ao observar na comparação do padrão methyl oleato (M.O) com o bio-óleo (B.O), houve a formação de bandas roxas características de substâncias com cadeias alquílicas como as de ésteres e ácidos graxos (Figura 19A). As cromatoplaças quando derivatizadas com solução FBS, formaram bandas de coloração marrom, típica de compostos fenólicos como evidenciado entre o padrão adotado thymol (T) e o bio-óleo (B.O) (Figura 19B). Os resultados obtidos por CCDAE confirmam os dados para os compostos voláteis e semi-voláteis analisados por CG-MS, bem como, os adquiridos por FTIR e RMN ¹H que revelaram a presença de substâncias pertencentes à classe dos ácidos graxos, ésteres alquílicos, hidrocarbonetos e compostos fenólicos.

Testes antioxidantes por autografia em TLC permitem avaliar *in situ* a capacidade dos componentes de uma mistura em sequestrar ou reduzir os radicais livres DPPH· (2,2-difenil-1-picril-hidrazila) (cor roxa) em moléculas estáveis como a 2,2difenil-picril-hidrazina (cor amarela).

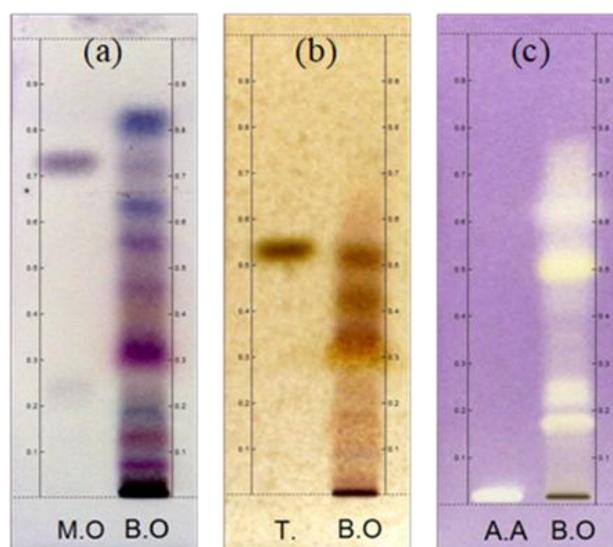


Figura 19 – Perfil químico do bio-óleo por CCDAE

Cromatoplas derivatizadas com soluções seletivas para ácidos graxos – coloração roxa (a), compostos fenólicos (b) e compostos antioxidantes (c). Metil Oleato (M.O.); Bio-Oleo (B.O.); Timol (T); Acido Ascórbico (A.A).

A análise da capacidade antioxidante do bio-óleo indicou um acentuado potencial antioxidante dos componentes de média a alta polaridade do bio-óleo quando comparado com ao controle positivo (acido ascorbico) (Figura 19C). Esta capacidade é justificada pela presença dos compostos fenólicos oriundos da decomposição da lignina, como as unidades monoméricas dos ácidos *p*-cumárico, ferúlico e sinápico (CESARI, et al., 2019). Essas características, embora sejam pouco adequadas para combustíveis, revelam-se promissoras para aditivos automotivos movidos a biodiesel, pois, podem evitar a oxidação dos grupos metilênicos bis-alílicos e gerar radicais livres.

4.10.1 Avaliação antioxidante com 1,1-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH)

O bio óleo apresentou um IC_{50} de 38,98 $\mu\text{g/mL}$ e o padrão Trolox 7,21 $\mu\text{g/mL}$ (Tabela 17). Os resultados indicaram ainda, uma capacidade em sequestrar os radicais DPPH• semelhante ao padrão – Trolox a partir da dosagem de 100 $\mu\text{g/mL}$ (Figura 20). O modelo de eliminação do radical DPPH estável é amplamente utilizado para avaliar as atividades antioxidantes em menos tempo do que o necessário para outros métodos.

Tabela 17- Atividade antioxidante via sequestro dos radicais DPPH· e ABTS·.

Amostra	Bio-óleo	Trolox
DPPH (IC ₅₀ µg/mL)	38,98 ±4,92	7,21 ±0,55
ABTS·+ (IC ₅₀ µg/mL)	4,44 ±0,15	7,27 ±0,33

*Nota: Os valores foram expressos pela concentração necessária para o decaimento de 50% dos radicais livres

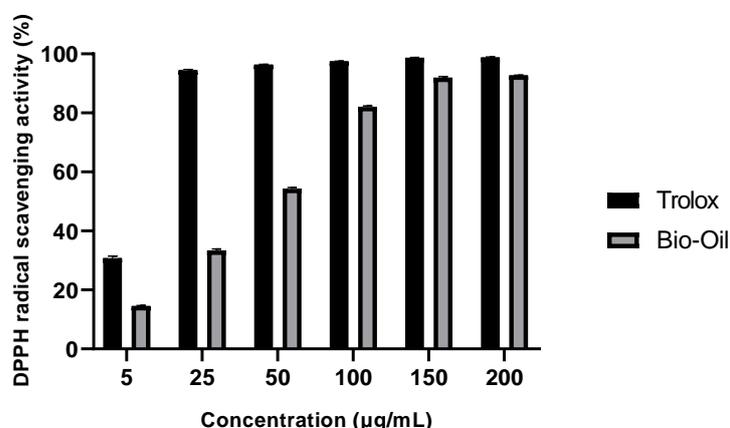


Figura 20- Percentagens das atividades antioxidantes, via sequestro do radical DPPH· das soluções de bio óleo e Trolox.

4.10.2 Avaliação antioxidante via radical ABTS·⁺ por espectroscopia

O bio óleo apresentou um IC₅₀ de 4,44 µg/mL, frente a 7,27 µg/mL do padrão Trolox, dessa forma houve uma maior seletividade dos constituintes do bio óleo ao sequestro do radical ABTS·, tendo o bio óleo capacidade superior ao padrão utilizado (Tabela 17, Figura 21). A comparação quantitativa indicou que a ação do bio-óleo com radical DPPH foi inferior quando comparada ao bio-óleo com ABTS.

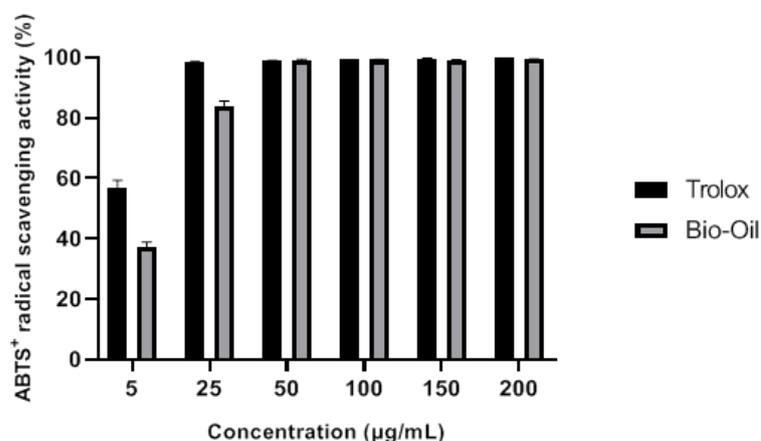


Figura 21- Porcentagens das atividades antioxidantes, via sequestro do radical ABTS·, das soluções de bio óleo e Trolox.

4.11 CARACTERIZAÇÃO POR RMN PARA O BIO-ÓLEO

O espectro de RMN ^1H para o bio-óleo, gerou uma análise quantitativa por normatização da integração dos sinais dos prótons de grupos funcionais. As percentagens da abundância dos respectivos sinais foram determinadas a partir do desvio químico presentes no espectro (Tabela 18). A região correspondente aos núcleos de hidrogênios metílicos ($-\text{CH}_3$), metilênicos ($-\text{CH}_2$) e metínicos ($-\text{CH}$) – 0.5 a 1.5 ppm, foi a que apresentou maior abundância relativa com 63,17%. Seguido de hidrogênios alifáticos ligados a carbonos vicinais sp^2 , oxidados ou nitrogenados com 20,68% de ocorrência. A região de 3.0 a 4.5 ppm característica de prótons de carbono ligado diretamente a heteroátomo (O e N) contribui com 4,05%, além, de hidrogênios olefínicos e aromáticos com 3,85 e 8,25% da área total dos sinais respectivamente.

Com os dados espectrais de RMN ^1H , GC/MS, FTIR e CCDAE conclui-se que o bio-óleo é um composto predominantemente constituído por ácidos graxos, alcanos, alcenos e compostos fenólicos.

Tabela 18 – Caracterização por RMN ^1H do bio-óleo

Deslocamento químico (ppm)	Próton Característico	Área (%)
0,5 – 1,5	$-\text{CH}_3$; $-\text{CH}_2$; $-\text{CH}$	63,17
1,5 – 3,0	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$; CH_3-N ; Ar- CH_3 ; Ar- CH_2 -	20,68
3,0 – 4,5	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$; $-\text{CH}_2-\text{O}-$; $-\text{CH}_2-\text{N}-$	4,05
4,5 – 6,0	$\text{HC}=\text{C}$ - (olefinico)	3,85
6,0 – 9,5	Ar-H; $-\text{CH}=\text{O}$	8,25

4.12 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia da matéria-prima (Fig. 22A) e do bio-carvão (Fig. 22B) foram estudados com o auxílio de MEV. A imagem da fibra do CSF (Figura 22A) antes da pirólise apresenta poros fechados e compactados, indicando a presença de matéria lignocelulósica, extrativos e lipídios, que corresponde a composição básica da biomassa. No entanto, após pirólise, a estrutura do bio-carvão (Figura 22B) se mostra com poros muito mais evidentes, confirmando a decomposição dos compostos originais. Em

consequência do tratamento térmico, o material sofre decomposição, volatilização e despolimerização resultando em um bio-carvão com maior porosidade.

Esse aumento de poro está relacionado ao aumento da taxa de aquecimento (DEMIRBAS, 2002; ONAY, 2007).

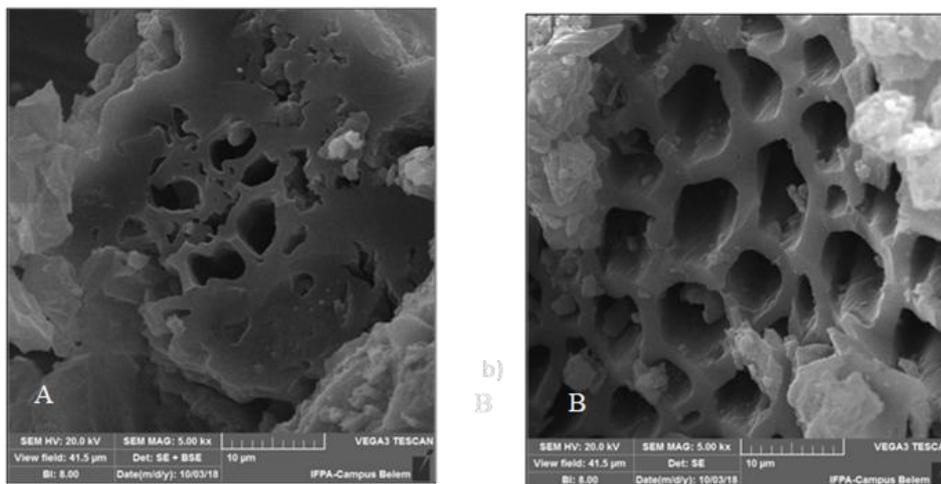


Figura 22- Fotomicrografia A) CSF in natura e B) Bio-carvão

Altas temperaturas diminuem os conteúdos de hidrogênio e oxigênio e aumenta o conteúdo de carbono. As perdas em hidrogênio e oxigênio correspondem à quebra de ligações mais fracas dentro da estrutura do carvão, favorecida pela alta temperatura. A composição do carvão depende das condições de pirólise e indica que o produto de distribuição a alta taxa de aquecimento e temperatura deve afetar as características do carvão (ONAY, 2007).

4.13 ANÁLISES DE GASES

O rendimento dos produtos gasosos de pirólise (CO_2 , CH_4 , H_2 , CO) em função da temperatura e do fluxo de nitrogênio, pode ser observado (Figura 23). CO_2 e CH_4 foram os compostos mais produzidos. À medida que as variáveis estudadas aumentam, os gases, CH_4 e H_2 , sofrem um acréscimo no seu rendimento.

Há relatos que os conteúdos de lignina, celulose e potássio estão associados à maior formação de H_2 e menor de CO e CH_4 (HLAVSOVÁ et al. 2014) e que os hidrocarbonetos leves (CH_4) são atribuídos a ligações fracas ligadas aos grupos metoxil ($-\text{O}-\text{CH}_3$) e metileno ($-\text{CH}_2-$) bem como, da decomposição secundária de compostos

oxigenados (KAN et al. 2016). O rendimento dos produtos gasosos de pirólise (H_2 , CH_4 , CO , CO_2) em função do fluxo de nitrogênio e da temperatura, obtidos no planejamento estatístico é apresentado na Figura 23.

O melhor resultado para produção de H_2 , ocorre em fluxo N_2 0,4 L/min a temperatura de $700^{\circ}C$. Comportamento semelhante foi verificado na pirólise de cártamo (ONAY, 2007), pois H_2 resulta da decomposição secundária e reforma de grupos aromáticos ($C=C$) e grupos C-H a alta temperatura (KAN et al. 2016).

Observa-se também que no aumento da produção de H_2 ocorre uma diminuição de CO e CO_2 . Na mesma temperatura com fluxo N_2 de 0,5 L/min, observa-se a ausência de CO , o que sugere a ocorrência da combustão completa. Fato observado também a $600^{\circ}C$ e fluxo N_2 0,3L/min.

Na faixa de temperatura estudada, a alta composição de CO e CO_2 obtida do CSF foi semelhante ao encontrado por Sulaiman e Abdullah (2011). Esses gases são produtos de decomposição da carbonila ($C=O$) e grupos carboxil (COO). Os melhores resultados de rendimento total em gases ocorrem à $700^{\circ}C$ em diferentes fluxos. Sob altas temperaturas obtém-se a diminuição nos rendimentos em carvão e do líquido (ONAY, 2007).

No ANEXO I são observados os gráficos de rendimento de gases nas 13 corridas experimentais realizadas com a predominância dos gases CO_2 e metano (CH_4). Verifica-se também a produção de syngás e biogás e ausência de gás CO .

a) Fluxo de nitrogênio a 0,3 L/min; b) Fluxo de nitrogênio a 0,4 L/min; c) Fluxo de nitrogênio a 0,5L/min

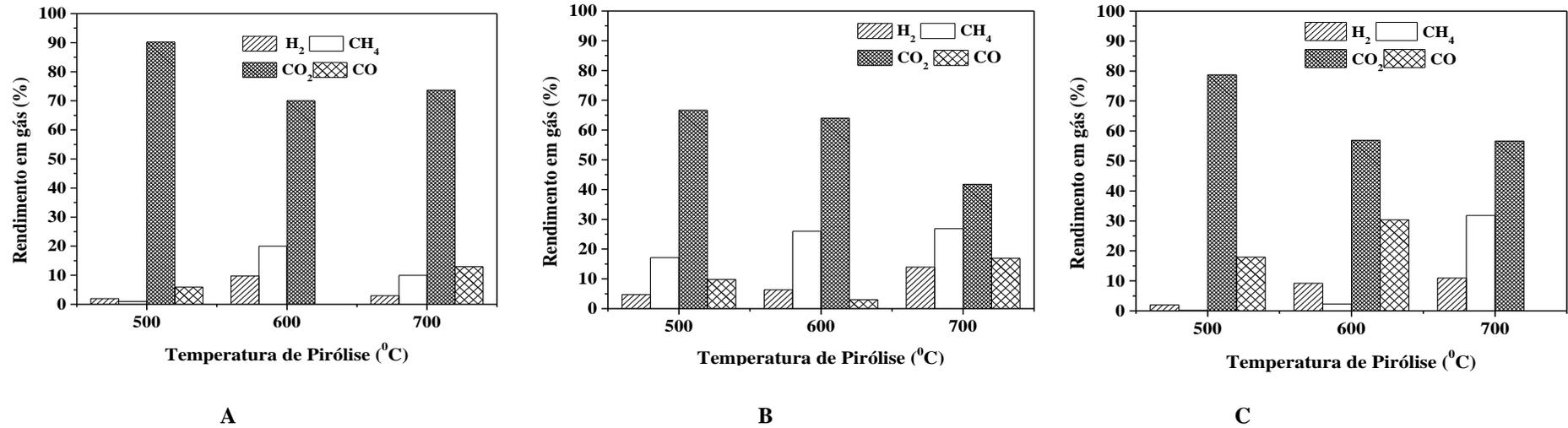


Figura 23- Rendimento de gases produzidos em relação à Temperatura sob diferentes fluxos N₂

4.14 ANÁLISE DE GASES EM CONDIÇÃO ÓTIMA

O resultado da composição dos gases obtidos no experimento em condições ótimas (628,2^oC; 0,259L/min) é mostrado na Figura 24. Verifica-se que o CO₂ é o elemento que aparece em maior proporção, com o máximo de 75,3% de rendimento, detectado no tempo de 20 minutos após iniciado a corrida, coincidindo com o momento de decomposição da celulose e hemicelulose presentes na biomassa.

Evidentemente que para obtenção de syn-gas, este produto gasoso deve ser reformado para transformação do CO₂ em CO e H₂.

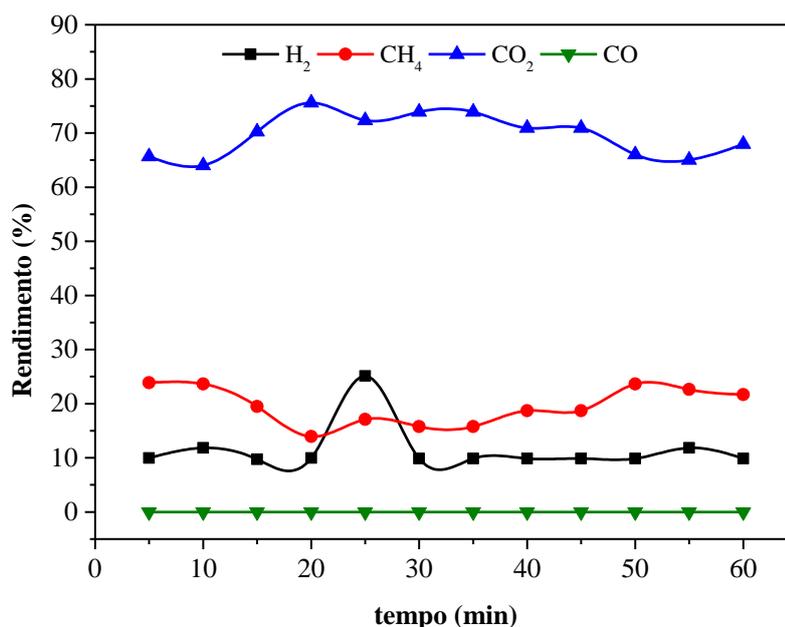


Figura 24- Comportamento otimizado de gases produzidos

Observa-se neste trabalho, que os componentes que apresentam maiores rendimentos são CO₂ e CH₄, contudo, na literatura, CO e CO₂ são os principais componentes de degradação da biomassa. Logo, fatores externos, como compostagem, modificam a composição da biomassa alterando os produtos gasosos de pirólise (HLAVSOVÁ et al., 2014). Essas mudanças são importantes devido a lignina ser a principal responsável pela formação de H₂ e CH₄.

Os gases CO₂ e CH₄ formam a composição básica do biogás que é uma energia limpa e renovável, que pode substituir satisfatoriamente (especialmente no setor rural) fontes convencionais de energia (combustíveis fósseis, petróleo etc.) que causam problemas ecológico-ambientais (DEMIRBAS, 2011). Porém essa mistura gasosa,

precisa ser limpa e processada para se tornar adequada à aplicação comercial como combustível para os motores, turbinas a gás, células de combustível, caldeiras, aquecedores industriais, outros processos, ou para a fabricação de produtos químicos (HLAVSOVÁ et al., 2014).

A máxima produção de gás hidrogênio, com rendimento em torno de 25,12%, ocorre quando CO_2 e CH_4 encontram-se em faixa de produção mediana no tempo de 25 minutos aproximadamente.

CAPITULO 5

CONCLUSÕES

A composição lignocelulósica da matéria prima estudada foi: 41,37% de celulose, 37,32% de lignina e 15,68% de hemicelulose;

A composição química do CSF é dado pela fórmula $CH_{1,93}O_{0,54}N_{0,01}S_{0,002}$, valor esse esperado para materiais lignocelulósicos. É um material com baixo teor de cinzas e alto de voláteis, indicando que a biomassa é adequada para produção de bio-óleo;

O valor do poder calorífico superior (19,34 MJ/kg) e o inferior (17,69 MJ/kg) está dentro da faixa estudada para diversos tipos de biomassa;

As análises de TG/DTG a diferentes taxas de aquecimento apresentaram três regiões distintas de perda de massa: a região I esta relacionada à perda de água, a região II está relacionada à degradação de celulose e hemicelulose, onde ocorreu a maior perda, e a região III que está relacionada à degradação da lignina;

As taxas de aquecimento influenciaram significativamente as curvas de TG/DTG, gerando maiores perdas de massa e altas temperaturas de degradação, requerendo uma maior energia de ativação (186 KJ/mol), da reação;

Na análise estatística, temperatura e fluxo de gás nitrogênio, apresentaram influência no rendimento dos produtos de pirólise, a condição ótima obtida a partir da matriz de experimentos foi: $X_1 = 0,282$ e $X_2 = -1,41$, correspondendo a $T = 628,2^{\circ}C$ e $N_2 = 0,259$ L/min;

A pirólise de CSF a partir do ponto ótimo apresentou um rendimento para os produtos sólido, líquido e gás respectivamente de: $R_{SOL} = 27,52\%$; $R_{LIQ} = 44,59\%$ e $R_{GAS} = 27,89\%$;

O produto líquido apresentou grande quantidade de compostos ácidos, resultado da degradação de componentes da biomassa e pH baixo;

Análises cromatográficas mostram que o bio-óleo apresenta em sua composição ácidos graxos, alcanos, alcenos e compostos fenólicos. Este último com acentuada característica antioxidante; com relação à atividade antioxidante o bio-óleo apresentou IC_{50} de 4,44 $\mu g/mL$, indicando melhor eficiência através do método ABTS.

A análise morfológica revelou mudança na estrutura do material, como maior espaço e porosidade, quando comparada a matéria prima, alto teor de carbono e diminuição do teor em hidrogênio. O bio-carvão apresenta boa propriedade como combustível sólido e como fonte de carbono para a produção de materiais de carbono;

Dos gases obtidos no ponto ótimo, o gás CO_2 apresentou maior rendimento seguido de gás CH_4 . Fato devido ao processo de compostagem que altera a composição química da biomassa e os gases obtidos de pirólise;

O processo de pirólise de CSF foi positivo e satisfatório, confirmando a proposta de ser utilizado na produção de químicos. A partir de um beneficiamento pode-se obter do bio-óleo, biodiesel e químicos; do bio carvão a produção de adsorventes e combustíveis sólidos e dos gases pode-se obter o biogás ou gás de síntese, comprovando o uso de CSF como fonte renovável na obtenção de biocombustíveis.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✚ Ampliar a faixa de estudo de pirólise utilizando outros tipos de resíduos da indústria da palma;
- ✚ Utilizar catalisadores seletivos para respostas estudadas;
- ✚ Realizar a separação dos componentes do bio-óleo a fim de desenvolver outro tipo de biocombustível;
- ✚ Efetuar a análise de energia de ativação utilizando modelos mais complexos visando obter o modelo cinético separado para cada constituinte majoritário da biomassa;
- ✚ Utilizar a fração aquosa do bio-óleo no processo de reforma a vapor visando à obtenção de gás hidrogênio;

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOULKAS, A.; HAMMANI, H.; EL ACHABY, M.; BILAL, E.; BARAKAT, A.; EL HARFI, K. Valorization of algal waste via pyrolysis in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char. **Bioresouce Technology**, v.243, p. 400-408. 2017.

ABRAPALMA. A palma no Brasil e no mundo. Disponível em: www.abrapalma.org/pt/a-palma-no-Brasil-e-no-mundo, acesso em: 20/01/2019

ABNISA, F.; WAN DAUD, W.M.A; SAHU, J.N. Optimization and Characterization studies on bio oil production from palm shell by pyrolysis using response surface methodology. **Biomass and Bioenergy**, v.35, p.3604-3516. 2011

ABNISA, F.; WAN DAUD, W.M.A; HUSIN, WNW; SAHU, J.N. Utilization possibilities of palm shell as a source of biomass energy in Malaysia by producing bio-oil in pyrolysis process. **Biomass and Bioenergy**, v.35, p.1663-1872. 2011

ABNISA, F.; ARAMI- NIYA. A.; WAN DAUD, W.M.A; SAHU. J.N., Characterization of bio oil and bio char from pyrolysis of palm oil waste. **Bioenergy Resource**,v.6, p.830-840.2013.

ALBINANTE, S. R; PACHECO, E.B.A.V.; VISCONTE, L.L.Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Quimica Nova**, v. 36, n. 1, 114-122, 2013

ARAÚJO, H. Óleo de palma, um algoz que quer mudar o papel na Amazônia. El Pais. Madrid.11.10.2017. Economia. Disponível em: http://www.brasil.elpais.com/Brasil/2017/10/11/economia/1507729507_890049.html

ASADULLAH, M.; RAHMAN, M.A.; ALI, M.M.; RAHMAN, M.S.; MOTIN, M.A.; SULTAN, M.B.; ALAM,M.R.Production of bio oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. **Fuel**. v.86, n.16, p.2514-2520, 2007

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

BARROS, V.S.; MENDES, M.M.; CHAVES, C.A.; ABREU, J.V.T.; PEDROSA, A.M.M.; PAZ, E.C.S., Aproveitamento de resíduos da indústria da cana de açúcar na geração de energia. IX Jornada de Iniciação Científica e Extensão. ISSN 2179-5649, 2018.

BENEVIDES, L.C. **Pirólise do bagaço de laranja: análise cinética dos estágios de secagem e devolatização**. Dissertação. Universidade Federal do Espírito Santo. 80p. 2015

BERTERO, M.; De LA PUENTE, G.; SEDRAN, U. Fuels from bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning. **Fuel**, v.95, p. 263-271. 2012.

BOX, G.E.P.; DRAPER, N.R. Empirical model building and response surfaces. New York: John Wiley (Wiley Series in Probability and Mathematical Statistics), p.40-48, 1987

BRASIL ESCOLA. **Bio-óleo**. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/geografia/biooleo.htm>. Acesso em 15/06/2019

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Diagnóstico da produção sustentável da palma do óleo. 1ª Ed. Brasília-DF, MAPA/ACE, 2018

BRIDGTWATER, A.V.; PEACOCKE, G.V. Fast pyrolysis process for biomass. **Sustainable and Renewable Energy Reviews**. v.4 (1), p.1-73. 2000.

BRIDGTWATER, A.V. Renewable fuels and chemical by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**. v.91, p.87-102,2003

BROWNING, B. L. **Methods of wood chemistry**. New York: Interscience, v.2.496p. 1967

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-papers serviços editoriais, 260p. 2003.

CARDOSO, A.L. **Pirólise lenta de serragem de eucalipto para obtenção de bio-óleo e carvão**. Dissertação. Universidade Federal de Santa Maria. 2004.

CARVALHO, Arminda Moreira; DANTAS, Raissa de Araujo; COELHO, Mateus Costa; LIMA, Wallisson Martins; DE SOUZA, João Paulo Silva Porto; FONSECA, Olivia Padilha; GUIMARÃES JR., Roberto. Teores de hemicelulose, celulose e lignina em plantas de cobertura com potencial para sistema plantio direto no cerrado. **Boletim de Pesquisa e desenvolvimento 290**. EMBRAPA. Planaltina- DF.2010

CARPINETTI, L.C.R. **Planejamento de experimentos**. São Carlos: Departamento de Engenharia Mecânica, EESC- USP, v.1.1996.

CHAGAS, B.M.E. **Pirólise rápida da cianobactéria Spirulina para produção de biocombustíveis e químicos**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2016

CHEN, W.H.; LIN, B.J. Characteristics of products from the pyrolysis of oil palm fiber and its pellets in nitrogen and carbon dioxide atmospheres. **Energy**. v.94; p.569-578, 2016.

CHIARAMONTI, D.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. **Renew Sustainable Energy**. Rev.11, p. 1056-1086. 2007

COUHERT, C.; COMMANDRE, J.M.;SALVADOR, S. Is it possible to predict gas yield of any biomass after rapid pyrolysis at high temperature from its composition in cellulose, hemicellulose and lignin? **Fuel**. v.88; p. 408-417, 2009.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy Fuels**. v.18; p.590-598, 2004.

DEMIRBAS, A. Calculation of higher heating values of biomass fuels. **Fuel**. v.76, n.5, p.431-434, 1996

DEMIRBAS, A. Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalyst on hydrogen yield. **Energy Conversion and Management**. v.43, p.897-909. 2002.

DEMIRBAS, M.F.; BALAT, M.; BALAT, H. Biowastes – to – biofuels. **Energy Conversion and Management**. v.52, p.1815-1825. 2011.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. **Journal of Quality Technology**, 12, 214-219. 1980.

DONATE, P.M. Síntese ambientalmente correta a partir de biomassa orbital: **The electronic journal of chemistry**. V.6, n.2, April-June, 2014. ISSN 1984-6428

DUFOUR, A; GIRODS, P; MASSON, E; ROGAUME, Y; ZOULALIAN, A. Synthesis gas production by biomass pyrolysis: Effect of reactor temperature on product distribution. **International Journal of Hydrogen Energy** , v. 34. p. 1726 – 1734, 2009.

EL SAYED, S. A. MOSTAFA, M.E.. Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG). **Energy Conversion and Management**. v.85, p.165-172, 2014.

EL SAYED, S. A; MOSTAFA, M.E. Kinetic parameters determination of biomass pyrolysis fuels using TGA and DTA techniques. **Waste Biomass Valor**. v.6, p.401-415, 2015. DOI: 10.1007/s12649-015-9354-7

FACCINI,C.S; DALLA VECHIA, I; CARAMÃO, E.B; LIMA, N; ZINI, C.A. Caracterização de bio-óleo obtido de resíduo de processo Kraft utilizando cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massa. **Revista O Papel**, v.73, n. 4, p. 65-73. ABR. 2012.

FIALHO, L.F.; CARNEIRO, A.C.O.; FIGUEIREDO, C.G.; De PAULA, M.O.; PERES, L.C.; COSTA, L.J.; MAGALHÃES, M.A. Slow pyrolysis of bamboo: na approach on quality of charcoal and greenhouse gases emission. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**. v.14, n.4, p.1-6, 2019.

FURLAN Jr, J. **Dendê: manejo e uso dos subprodutos e dos resíduos**. *Documentos Embrapa Amazônia Oriental*, 246, 37p., 2006.

HENRIQUE, M.A. **Estudo cinético da decomposição térmica de nanocristais de celulose de caroço de manga, eucalipto e celofane**. Dissertação. 71 p. Universidade Federal de Uberlândia. 2014.

HLAVSOVA, A.; CORSARO, A.; RACLAVSKA, H.; JUCHELKOVA, D.; SKROBANKOVA, H.; FRYDRYCH, J. Syngas Production from Pyrolysis of Nine Composts Obtained from Nonhybrid and Hybrid Perennial Grasses. **The Scientific World Journal**. Volume 2014, Article ID 723092, 11 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2014/723092>

HOSSEINI, S.E.; WAHID, M.A; GANJEHKAVIRI, A. An overview of renewable hydrogen production from thermochemical process of oil palm solid waste in Malaysia. **Energy Conversion and Management**. v.94, p. 415–429, 2015.

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

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T.J., Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and**

Sustainable Energy Reviews. v.57, p.1126-1140, 2016.

KHURY, A. I.; CONELL, J.A. **Response surface:** designs and analysis. New York. Marcel Dekker. Inc.p. 405. 1987.

KISSINGER, H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards,** v. 57, p. 217-221, 1956.

KJELDSSEN, L.; KARUPPIAH, R.; GANESH, A. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. **Fuel.** v.75, p. 987-998.1996.

KOCH, G. Topochemical characterization of lignins and phenolic extractives in wood cells walls. **Lenzinger Beriche Journal.** v.83, p.6-12. 2004

LAZIC, Z.R. **Design of experiments in chemical engineering:** a practical guide. Weinheim: Wiley – VCH. 2004.

LIMA, M.J. **Determinação da cinética de reação e condições operacionais da pirólise da casca de café em leito fixo.** Dissertação. Universidade Federal do Espírito Santo. 77p. 2018

LUANGKIATTIKHUN, P; TANGSATHITKULCHAI, C.; TANGSATHITKULCHAI, M. Non-isothermal thermogravimetric analysis of oil-palm solid wastes. **Bioresource Technology,** v. 99, p. 986-997, 2008.

LUENGO, C.A.; FELFLI, F.E.F.; BEZZON, G. Pirólise e torrefação. In: CORTEZ, L.A.; LORA, E.E.S.; GOMEZ, E.O. **Biomassa para energia.** Campinas, SP: Editora Unicamp, p.333-352, 2008.

LI, S.; XU, S.; LIU, S.; YANG, C.; LU, Q. Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. **Fuel Processing Technology.** v.85. p.1201-1211.2004.

MA, Z.; XIAO, R.; ZHANG, H. Catalyst steam reforming of bio-oil model compounds for hydrogen-rich gas production using bio-char as catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.42, p.3579-3585. 2017

MANTILLA, S.V.; GAUTHIER-MARADEI, P; GIL, P.A.; CÁRDENAS, S. T. Comparative study of bio-oil production from sugarcane bagasse and palm empty fruit bunch: Yield optimization and bio-oil characterization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 108, p.284–294. 2014.

MARÇAL, A.F. **Obtenção de açúcares através de tratamento hidrotérmico dos cachos sem frutos (*efb* – *empty fruit bunch*) da indústria do dendê** . Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará, 2011.

MARTINS, A.F.; DINIZ, J.; STAHL, J.A.; CARDOSO, A.L. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. **Química Nova**. v.30, n.30; p.873-878. 2007.

MARTINS, A. R. Avaliação de catalisadores de níquel modificados na reforma a vapor de etanol. Tese. Universidade Federal da Bahia. 2014.

MELDU, D. C. Lignina. www.infoescola.com/compostos-quimicos/lignina/ acesso em 01/04/2019

MESA, J.M.; ROCHA, J.D.; OLIVARES, E.; BARBOSA, L.A.; BROSSARD, L.E.; BROSSARD JUNIOR, L.E. Pirolise rápida em leito fluidizado: Uma opção para transformar biomassa em energia limpa. **Revista Analytica**. n.4; p.32-36, 2003.

NORAZANA, I. **Bio-oil from Flash Pyrolysis of Agricultural Residues**. Kgs.Lyngby: Technical University of Denmark, Department of Chemical Engineering. fl.140 PhD Thesis. 2012.

NASCIMENTO, V.F. **Caracterização de biomassas amazônicas- ouriço de castanha-do-Brasil, ouriço de sapucaia e caroço do fruto do tucumã- visando sua utilização em processos de termoconversão.** Dissertação. 148p. Universidade Estadual de Campinas. 2012

OLIVEIRA, S.M. **Caracterização da composição de gás de torrefação via cromatografia gasosa.** Dissertação. 75p. Universidade Federal do Pará. 2016.

OASMAA, A.; CZERNIK, S.V. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils – state of the art for the end users. **Energy and Fuel**, v.13, p. 914- 921. 1999.

OMAR, R.; IDRIS, A.; YUNUS, R.; KHALID, K.; ISMA, M.I.A. Characterization of empty fruit bunch for microwave-assisted pyrolysis. **Fuel**. 90, 1536–1544. 2011.

ONAY, O. Influence of Pyrolysis Temperature and Heating Rate on the Production of Bio-Oil and Char From Safflower Seed by Pyrolysis, Using a Well-Swept Fixed-Bed Reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 88. p. 523-531. 2007.

PARA 2030. **Palma de óleo.** Disponível em: www.para2030.com.br/oportunidades/palma-de-oleo, acesso em: 20/01/2019

PEREZ, G.; KESHAV C. DAS, ADAMS, T.T. Conversão Termoquímica de Biomassa em Biorefinarias. In: TEIXEIRA, W.G.; KERN, D.C.; MADARI, B.E.; LIMA, H.N.; WOODS, W.I. (eds). Como terras pretas de índio da Amazonia: Caracterização sua e uso deste conhecimento na criação de novas áreas, Manaus: Embrapa Amazonia Ocidental, 2009. P.328-335. < www.biochar.org/joomla/images/stories/Cap_26_Garcia.pdf. > Acesso em 03 de janeiro de 2017.

QI, Z.; JIE, C.; TIEJUN, W.; YING, X. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion and Management**. v.48, p.87-92, 2007.

QIANG, L.; WEN-ZHI, L.; XI-FENG, Z. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. **Energy Conversion and Management**. v.50, p. 1376 –1383. 2009.

ROQUE DIAZ, P.; SHEMET, V.SH.; LAVRENKO, V.A. Studies on thermal decomposition and combustion mechanism of bagasse under non isothermal conditions. **Thermochimica Acta**. v.93, p.349-352, 1985.

ROSA, M.F.; SOUZA FILHO, M.S.M.; FIGUEIREDO, M.C.B.; MORAIS, J.P.S.; SANTAELLA, S.T.; LEITAO, R.C. Valorização de resíduo da agroindústria. In: **Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA-** Foz do Iguaçu, PR. v. 1. 2011.

SANCHEZ, C.G. **Tecnologia da gaseificação de Biomassa**. Campinas, SP. Editora Átomo. 2010

SEN, N.; KAR, Y. Pyrolysis of Black cumin seed cake in a fixed-bed reactor. **Biomass and Bioenergy**. v.35; p.4297-4304. 2011.

SHAFIZADEH, F. Introduction to pyrolysis of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v.3, p.283-385.1982.

SILVA, C.V. **Caracterização do bio-óleo produzido por pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação. Universidade Federal de Uberlândia. 2013. 90p

SIPILA, K.; KUOPPALA, E.; FAGERNAS, L.; OASMAA, A. Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils. **Biomass and Bioenergy**. 14, 103–113. 1998.

SHEN, D.; XIAO, R.; GU, S.; ZHANG, H. The Overview of Thermal Decomposition of Cellulose in Lignocellulosic Biomass. **In: Cellulose- Biomass Conversion**. p.193-226. 2013. DOI: 105772/3471

SHOUCHENG DU, J. A. V; BOLLAS, G.M. Characteristics and origin of char and coke from fast and slow, catalytic and thermal pyrolysis of biomass and relevant model compounds. **Green Chemistry**, v.15, p.3214-3229, 2013.

SOCIEDADE NACIONAL DE AGRICULTURA. **Óleo de palma: produção sustentável garante prêmio ao Brasil**. Rio de Janeiro: SNA, 2016. Disponível: www.sna.agr.br/óleo-de-palma-produção-sustentavel-garante-premio-internacional-ao-brasil/

SOUZA, J. **Dendê**. Jornal CEPLAC notícias. Outubro 2000. Disponível: www.ceplac.gov.br/radar/dende/html

SUKIRAN, M.A.; CHIN, C.M.; ABU BAKAR, N.K. Bio-oils from pyrolysis of oil palm empty fruit bunches. **American Journal of Applied Sciences**. v.6 (5), p.869-875. 2009.

SULAIMAN, F; ABDULLAH, N. Optimun conditions for maximising pyrolysis liquido from oil palm empty fruit bunches. **Energy**. V.36, p.2352- 2359. 2011.

ZHANG, S.; YAN, Y.; LI, T.; REN, Z. Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. **Bioresouce Technology**. v.96, p.545-550. 2005

TAPPI TEST METHOD T 222 om-88. **Acid-insoluble lignin in wood and pulp**. In: Tappi Test Methods. Atlanta: Tappi Press. 1999.

TIBOLA, F.L. **Pirólise das cascas de grãos de girasol- um estudo sobre a cinética de reação e sobre os produtos gerados**. Dissertação. Universidade Federal do Triangulo Mineiro. 2019. 75p.

TRIPATHI, M.; SAHU, J.N; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Reneweable and Sustainable Energy Reviews**. v.55, p.464-481. 2016.

URQUIAGA, S.; ALVES, B. J. R.; BOODEY, R. M. Produção de biocombustíveis: A questão do balanço energético **Revista de Política Agrícola**, Brasília, v 14, n 1, p 42- 46, jan /mar 2005

VAGIA, E.C.; LEMONIDOU, A.A. Thermodynamic analysis of hydrogen production via steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 32, p. 212 – 223. 2007.

VAGIA, E.C.; LEMONIDOU, A.A. Thermodynamic analysis of hydrogen production via autothermal steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 33, p. 2489 – 2500. 2008.

WEI, L.; XU, S.; ZHANG, L.; ZHANG, H. G.; LIU, C.; ZHU, H.; LIU, S. Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor. **Fuel Processing Technology**. v.87, p. 863-871.2006.

WESTERHOF, R.J.M.; KUIPERS, N.J.M.; KERSTEN, S.R.A.; VAN SWAIJ, W.P.M. Controlling the water content of biomass fast pyrolysis oil. **Industrial Engineering Chemistry Research**. v.46, p.9238-9247, 2007.

WILLIAMS, P. T.; NUGRANAD, N. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. **Energy**. v.25, p.493-513. 2000.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Conversion and Management**.v.45; p.651-671.2004.

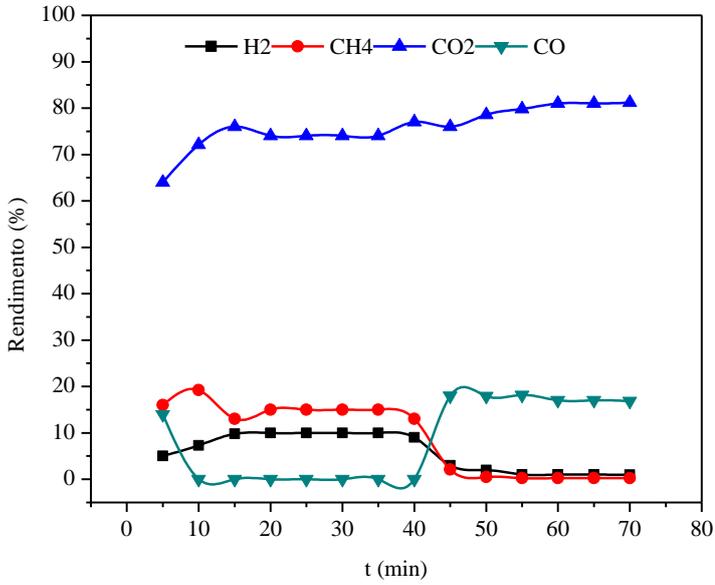
YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**. V.86, p. 1781-1788, 2007.

ZANZI, R.; SJOSTROM, K.; BJORNBO, E. Rapid high temperature pyrolysis of biomass in a free fall reactor. **Fuel**. v.75.p.545-550.1998.

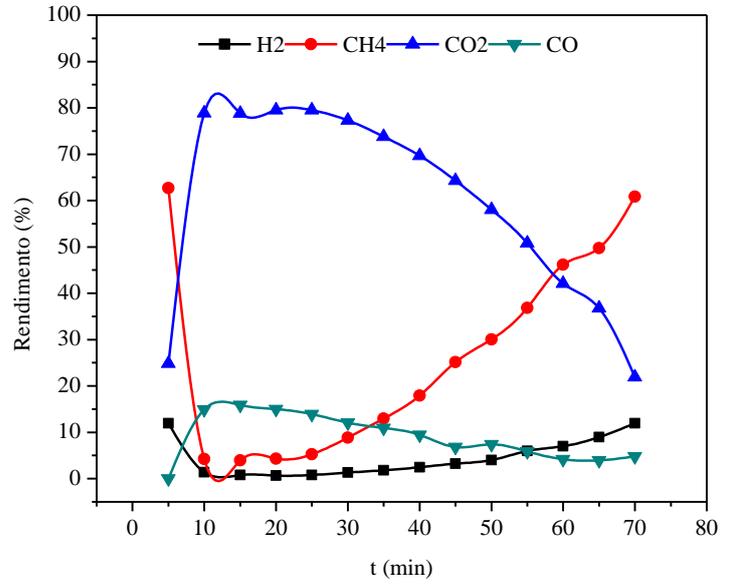
ZANZI, R.; SJOSTROM, K.; BJORNBOM, E. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature. **Biomass and Bioenergy**. v.23, p. 357-366. 2002.

APÊNDICE

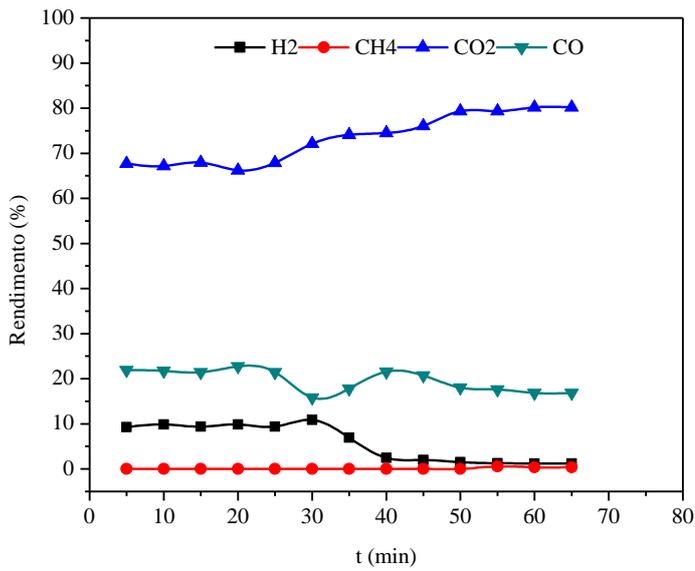
CORRIDA 1 (500;0,3)



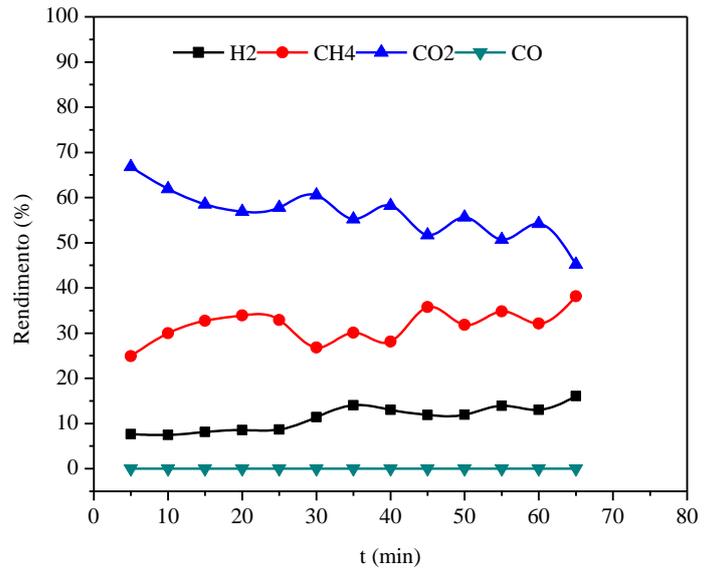
CORRIDA 2 (700; 0,3)



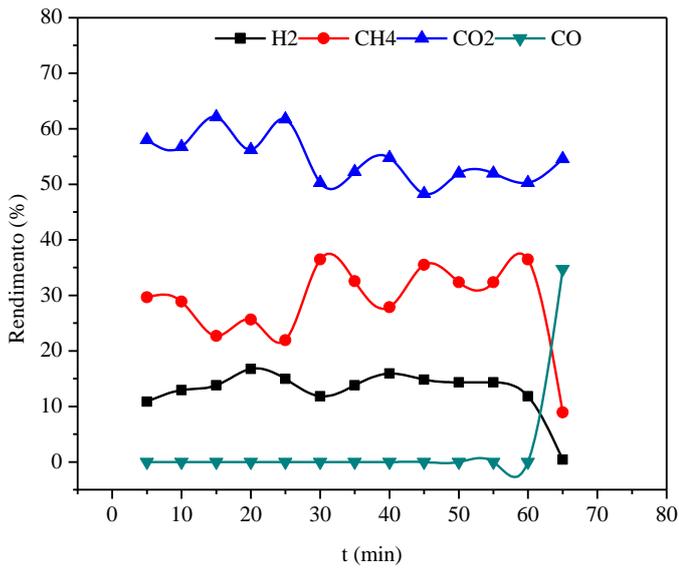
CORRIDA 3 (500; 0,5)



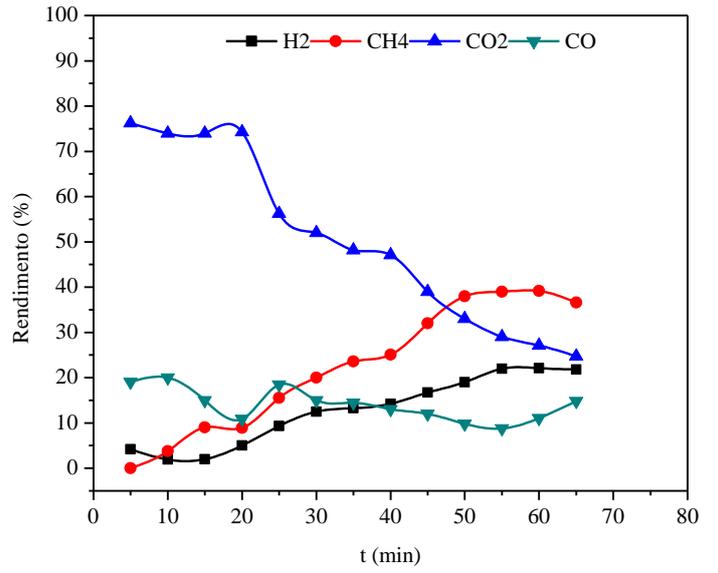
CORRIDA 4 (700; 0,5)



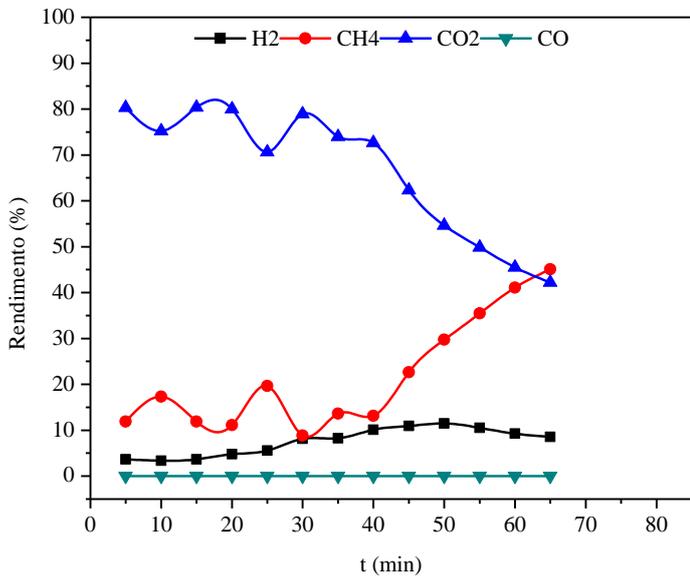
CORRIDA 5 (459; 0,4)



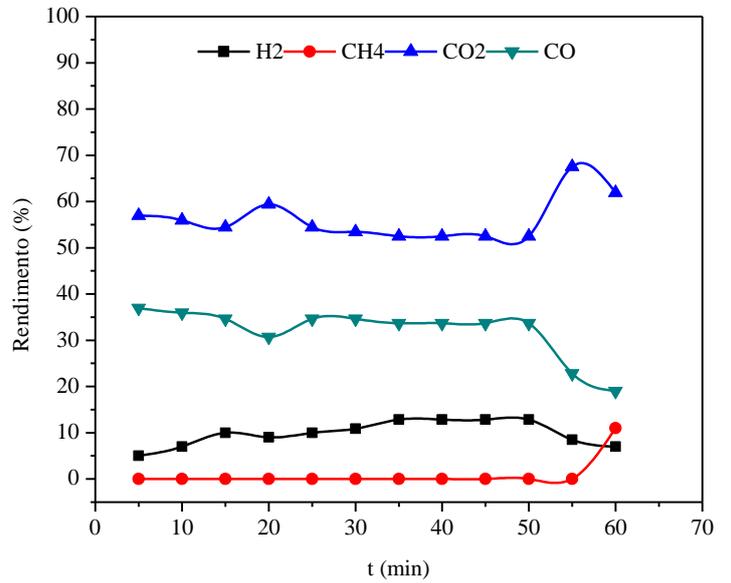
CORRIDA 6 (741; 0,4)



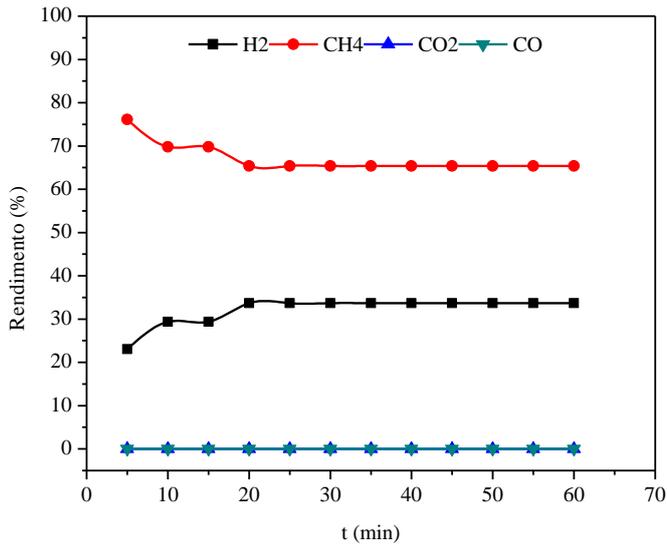
CORRIDA 7 (600; 0,259)



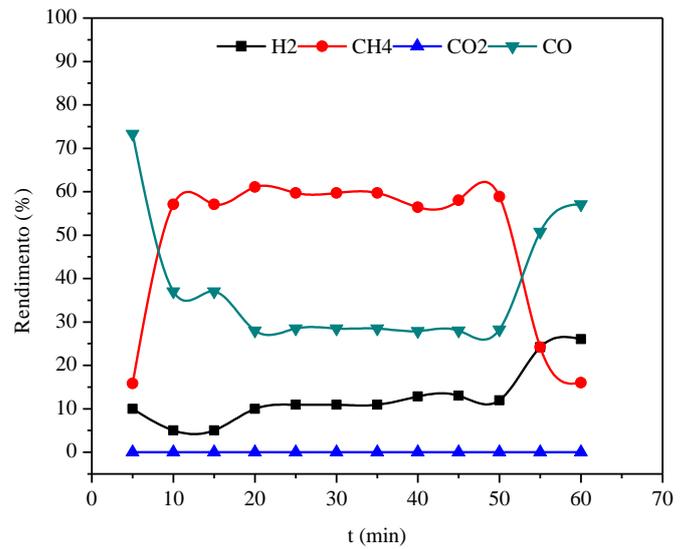
CORRIDA 8 (600; 0,541)



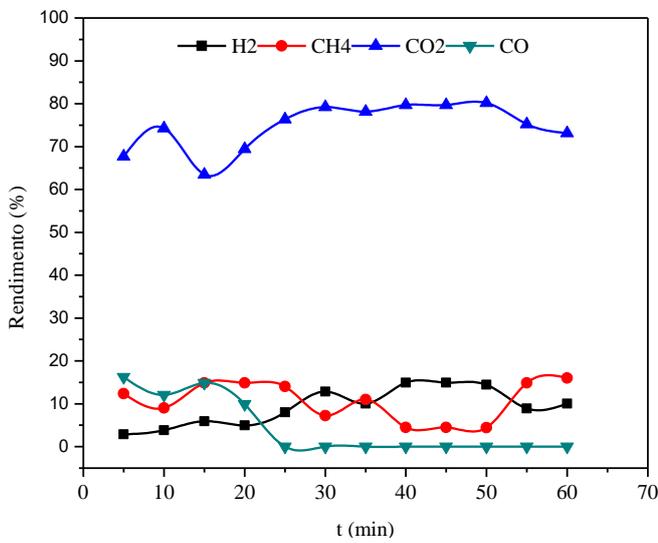
CORRIDA 9 (600; 0,4)



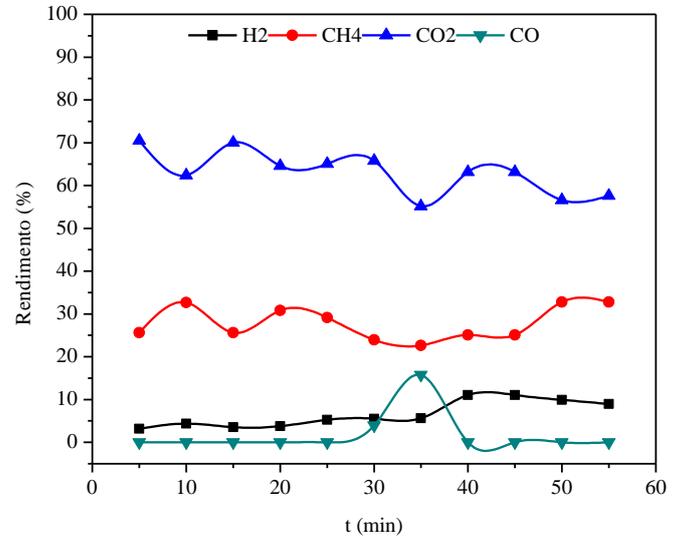
CORRIDA 10 (600; 0,4)



CORRIDA 11 (600; 0,4)



CORRIDA 12 (600; 0,4)



CORRIDA 13 (600; 0,4)

